

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 656 621**

51 Int. Cl.:

C08F 220/56 (2006.01)

C08F 220/58 (2006.01)

D21H 21/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.11.2013 PCT/EP2013/074241**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.05.2014 WO14079857**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.11.2013 E 13792394 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.11.2017 EP 2922883**

54 Título: **Polímero y su preparación y uso**

30 Prioridad:

22.11.2012 EP 12193726

26.11.2012 US 201261729745 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.02.2018

73 Titular/es:

**KEMIRA OYJ (100.0%)
Porkkalankatu 3
00180 Helsinki, FI**

72 Inventor/es:

**ENGSTRÖM, ULF JONAS ANDERS y
RESTORP, PER ANDERS**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 656 621 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

Polímero y su preparación y uso

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un polímero, su preparación y uso. Más específicamente, la presente invención se refiere a un polímero soluble en agua, su preparación y uso como un agente de resistencia en la fabricación de papel y cartón, a un procedimiento para la producción de papel y cartón en el que se añade un polímero soluble en agua a una suspensión acuosa celulósica para ser deshidratada, así como papel y cartón que contiene el polímero.

Antecedentes de la invención

10 La resistencia es importante para productos celulósicos como papel y cartón, e incrementar la resistencia de tales productos proporciona varios beneficios. Por ejemplo, incrementar la resistencia del papel hace posible incrementar las cargas de relleno y reducir el uso de fibra virgen, reduciendo por ello los costes de materia prima en procedimientos de fabricación de papel. De manera similar, el incremento de la resistencia del cartón hace posible reducir el gramaje mientras se mantienen las propiedades de resistencia de los productos celulósicos hechos a partir del cartón, que también conduce a ahorros en el uso de fibra virgen y costes de transporte reducidos, de este modo
15 beneficios medioambientales y económicos.

En la fabricación de papel y cartón, se puede conseguir una resistencia en seco incrementada por adición a la suspensión acuosa celulósica de un polímero natural o sintético, opcionalmente en combinación con coaditivos. Los ejemplos de tales polímeros de resistencia en seco incluyen almidones, carboximetilcelulosas, poliaminas catiónicas y poliacrilamidas catiónicas. Sin embargo, sería deseable poder proporcionar papel y cartón con resistencia en seco
20 mejorada.

Por consiguiente, todavía existe la necesidad de aditivos que impartan mayor resistencia al papel y cartón y proporcionen mejoras en la fabricación de papel y cartón. También hay una necesidad de aditivos que muestren un mejorado efecto de resistencia en seco y estabilidad de almacenamiento.

Sumario de la invención

25 Es un objetivo de la presente invención proporcionar un polímero que imparta propiedades de alta resistencia al papel y cartón, en particular resistencia en seco mejorada, y que por consiguiente se pueda usar como un agente de resistencia en seco en la producción de papel y cartón. Es otro objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento que proporciona papel y cartón con propiedades de resistencia mejoradas, en particular resistencia en seco mejorada. Es un objetivo adicional de la invención proporcionar un método para producir un polímero con las
30 características ventajosas mencionadas anteriormente.

La presente invención hace posible producir papel y cartón con propiedades de resistencia mejoradas, en particular resistencia en seco mejorada, resistencia a la rotura y resistencia a la compresión, también por medio de procedimientos de fabricación de papel y cartón que comprenden el uso de suspensiones celulósicas que tienen alto contenido de sales y sustancias coloidales, alta conductividad y alto grado de cierre de aguas blancas, es decir, un reciclaje extensivo de aguas blancas y un suministro limitado de agua de nueva aportación. La presente invención
35 hace posible usar más bajas dosis de agente de resistencia para producir papel y cartón según la especificación con alta resistencia, conduciendo por ello a un mejorado procedimiento de fabricación de papel y beneficios económicos.

Por consiguiente, en un aspecto, la presente invención se refiere a un polímero catiónico basado en acrilamida soluble en agua que tiene uno o más grupos acetoacetato.

40 En otro aspecto, la presente invención se refiere a un método para preparar el polímero catiónico soluble en agua según la invención que comprende polimerizar monómeros etilénicamente insaturados en una fase acuosa, en el que los monómeros comprenden:

(a) (met)acrilamida,

(b) monómero catiónico etilénicamente insaturado,

45 (c) monómero etilénicamente insaturado con uno o más grupos acetoacetato, y

(d) opcionalmente otro monómero etilénicamente insaturado.

En otro aspecto, la presente invención se refiere a un polímero catiónico basado en acrilamida soluble en agua que se puede obtener por el método según la invención.

50 En otro aspecto, la presente invención se refiere al uso del polímero catiónico basado en acrilamida soluble en agua según la invención como un agente de resistencia en la producción de papel y cartón.

En otro aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para producir papel y cartón que comprende:

(i) proporcionar una suspensión acuosa celulósica,

(j) añadir a la suspensión un polímero soluble en agua que tiene uno o más grupos cetona, y

(ii) deshidratar la suspensión obtenida.

- 5 En otro aspecto, la presente invención se refiere a papel y cartón que comprende el polímero catiónico soluble en agua según la invención, así como papel y cartón producido por el procedimiento según la invención.

Estos y otros objetivos, aspectos y ventajas de la invención se describirán con más detalle aquí a continuación.

Descripción detallada de la invención

10 La presente invención proporciona un polímero soluble en agua que imparte alta resistencia en seco al papel y cartón. La presente invención proporciona además polímero catiónico basado en acrilamida soluble en agua que tienen uno o más grupos acetoacetato. El polímero catiónico basado en acrilamida soluble en agua contiene además uno o más grupos catiónicos y también puede contener uno o más grupos aniónicos con tal de que la carga global del polímero sea catiónica. La presente invención proporciona además un procedimiento para producir papel y
15 grupos cetona, apropiadamente teniendo el polímero catiónico basado en acrilamida soluble en agua uno o más grupos acetoacetato según la invención.

Según la invención, el polímero soluble en agua se puede obtener polimerizando monómeros etilénicamente insaturados, preferentemente en una fase acuosa, en la que los monómeros comprenden (met)acrilamida, monómero etilénicamente insaturado que tiene uno o más grupos cetona, preferentemente monómero
20 etilénicamente insaturado que tiene uno o más grupos acetoacetato, y opcionalmente otro monómero etilénicamente insaturado, apropiadamente los monómeros comprenden monómero aniónico etilénicamente insaturado, monómero catiónico o sus mezclas, lo más preferentemente monómero catiónico etilénicamente insaturado.

El polímero soluble en agua de la invención puede tener uno o más grupos cetona presentes en la cadena polimérica, es decir, en la cadena principal del polímero, en una cadena secundaria que se extiende desde el polímero, es decir, ramificaciones que se extienden desde la cadena principal del polímero, o ambos.
25 Apropiadamente, el polímero soluble en agua tiene una cadena secundaria que contiene uno o más grupos cetona, preferentemente grupos acetoacetato, preferentemente grupos acetoacetato ramificados.

Las expresiones "monómero etilénicamente insaturado" y "monómero", tal como se usan aquí, quieren decir un compuesto alílico, vinílico o acrílico polimerizable, o un compuesto que tienen uno o más enlaces etilénicamente insaturados, que es polimerizable por un mecanismo de radicales, o polimerizable por radicales. La expresión
30 "polímero basado en acrilamida," como se usa aquí, quiere decir poli(met)acrilamida, es decir, poli(acrilamida) o polimetacrilamida, preferentemente poli(acrilamida), o un polímero preparado a partir de monómeros que comprenden (met)acrilamida, es decir, acrilamida, metacrilamida o una de sus mezclas, preferentemente acrilamida, opcionalmente en combinación con uno o más monómeros diferentes.

35 Según la invención, los monómeros usados para preparar el polímero soluble en agua comprenden (met)acrilamida, es decir, acrilamida, metacrilamida o una de sus mezclas, preferentemente acrilamida. Los monómeros pueden comprender también, y comprenden preferentemente, monómeros aniónicos etilénicamente insaturados, monómeros catiónicos etilénicamente insaturados o sus mezclas. Preferentemente, los monómeros comprenden un monómero catiónico etilénicamente insaturado.

40 Los ejemplos de monómeros aniónicos etilénicamente insaturados apropiados incluyen ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados y sus sales, por ejemplo, ácido acrílico y sus sales, que incluyen acrilato de sodio y acrilato de amonio, ácido metacrílico y sus sales, que incluyen metacrilato de sodio y metacrilato de amonio, ácido fumárico, ácido maleico, ácido itacónico y ácido acrilamidometilbutanoico y sus sales, que incluyen las sales de sodio y amonio, ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados y sus sales, por ejemplo ácido 2-acrilamido-2-
45 metilpropanosulfónico (AMPS), la sal sódica de AMPS, vinilsulfonato de sodio, sulfonato de estireno, sulfonato de alilo, vinilsulfonato de sodio, ácido vinilsulfónico y sus sales, ácidos fosfónicos etilénicamente insaturados y sus sales, por ejemplo, ácido vinilfosfónico, ácido alilfosfónico, acrilamida sulfometilada, y acrilamida fosfometilada.

Los ejemplos de monómeros catiónicos etilénicamente insaturados apropiados incluyen (met)acrilamidas catiónicas y (met)acrilatos catiónicos, por ejemplo, sales de adición de ácido y sales de amonio cuaternario de las dialquilaminoalquil(met)acrilamidas y (met)acrilatos de dialquilaminoalquilo en los que los grupos alquilo son generalmente alquilos de C1 a C4, usualmente preparadas usando ácidos como HCl, H₂SO₄, etc., o agentes de cuaternización como cloruro de metilo, sulfato de dimetilo, cloruro de bencilo, etc., tales como, por ejemplo, sal cuaternaria de acrilato de dimetilaminoetilo con cloruro de metilo (DMAEA-MCQ) o cloruro de acriloxietiltrimetilamonio, sal cuaternaria de acrilato de dimetilaminoetilo con sulfato de metilo (DMAEA-MSQ), sal
55 cuaternaria de acrilato de dimetilaminoetilo con cloruro de bencilo (DMAEA-BCQ), sal de acrilato de dimetilaminoetilo

con ácido sulfúrico, sal de acrilato de dimetilaminoetilo con ácido clorhídrico, sal cuaternaria de metacrilato de dimetilaminoetilo con cloruro de metilo (DMAEMA-MCQ), sal cuaternaria de metacrilato de dimetilaminoetilo con sulfato de metilo (DMAEA-MSQ), sal cuaternaria de metacrilato de dimetilaminoetilo con cloruro de bencilo (DMAEA-BCQ), sal de metacrilato de dimetilaminoetilo con ácido sulfúrico, sal de metacrilato de dimetilaminoetilo con ácido clorhídrico, cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio, sal cuaternaria de dimetilaminopropilacrilamida con cloruro de metilo, sal cuaternaria de dimetilaminopropilacrilamida con sulfato de metilo, sal de dimetilaminopropilacrilamida con ácido sulfúrico, sal de dimetilaminopropilacrilamida con ácido clorhídrico, cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio, sal cuaternaria de dimetilaminopropilmetacrilamida con sulfato de metilo, sal cuaternaria de dimetilaminopropilmetacrilamida con ácido sulfúrico, sal de dimetilaminopropilmetacrilamida con ácido clorhídrico, cloruro de dialildietilamonio (DADEAC) y cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC), preferentemente las sales cuaternarias de cloruro de metilo, sulfato de metilo y cloruro de bencilo definidas anteriormente. Los ejemplos de monómeros catiónicos etilénicamente insaturados preferidos incluyen (met)acrilamidas catiónicas, (met)acrilatos catiónicos y sus mezclas.

Según la invención, los monómeros usados para preparar el polímero soluble en agua comprende adicionalmente un monómero etilénicamente insaturado que contiene uno o más grupos cetona, es decir, monómero con función cetona, o un compuesto o monómero etilénicamente insaturado que tiene uno o más grupos cetona además de un grupo alílico, vinílico o acrílico, apropiadamente un grupo vinílico o acrílico, preferentemente un grupo acrílico. Los ejemplos de monómeros etilénicamente insaturados apropiados que contienen uno o más grupos cetona incluyen monómeros etilénicamente insaturados que tienen uno o más grupos acetoacetato, (met)acrilamidas y (met)acrilatos que tienen uno o más grupos cetona, (met)acrilamidas y (met)acrilatos que tienen uno o más grupos acetoacetato, apropiadamente monómeros etilénicamente insaturados que tienen uno o más grupos acetoacetato, preferentemente (met)acrilatos que tienen uno o más grupos acetoacetato, por ejemplo, metacrilato de acetoacetoxietilo (AAEMA) o acetoacetato de 2-(metacrililoiloxi)etilo (CAS No. 21282-97 -3), diacetonaacrilamida (DAAM), o N-(1,1-dimetil-3-oxobutil)acrilamida (CAS No. 2873-97-4), y metilvinilcetona (MVK) (CAS No. 78-94-4), apropiadamente acetoacetato de 2-(acrililoiloxi)etilo y acetoacetato de 2-(metacrililoiloxi)etilo, preferentemente acetoacetato de 2-(metacrililoiloxi)etilo.

Según la invención, los monómeros usados para preparar el polímero soluble en agua pueden comprender además otros monómeros etilénicamente insaturados. Los ejemplos de monómeros copolimerizables apropiados de este tipo incluyen N,N-dimetilacrilamida, N,N-dietilacrilamida, N-isopropilacrilamida, N-vinilmetilacetamida, N-vinilpirrolidona, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxipropilo, N-t-butilacrilamida, N-metilolacrilamida, N-vinilformamida, N-vinilacetamida, (met)acrilato de etiltriglicol y (met)acrilato de butildiglicol, N,N-metilenbisacrilamida, N,N-metilenbismetacrilamida, trialilamina, sales de trialilamonio, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de dietilenglicol, diacrilato de polietilenglicol, dimetacrilato de polietilenglicol, N-vinilacrilamida, N-metilalilacrilamida, y sus combinaciones.

Los ejemplos de polímeros solubles en agua apropiados de la invención incluyen (i) polímeros esencialmente lineales, (ii) polímeros reticulados en los que el grado de reticulación es tal que el polímero es todavía soluble en agua, es decir, la cantidad de reticulador o monómero multifuncional que tiene dos o más enlaces etilénicamente insaturados usado en el procedimiento de polimerización es baja, por ejemplo, de 0,01 a 0,5% en moles, para proporcionar un polímero soluble en agua, (iii) polímeros solubles en agua obtenidos por polimerización de monómeros que comprenden monómero catiónico, (iv) polímeros solubles en agua obtenidos por polimerización de monómeros que comprenden monómero aniónico, (v) polímeros solubles en agua obtenidos por polimerización de monómeros que comprenden monómeros tanto aniónicos como catiónicos y que tienen una carga aniónica global, (vi) polímeros solubles en agua obtenidos por polimerización de monómeros que comprenden monómeros tanto aniónicos como catiónicos y que tienen una carga catiónica global y (vii) combinaciones de los anteriores.

Según la invención, los polímeros aniónicos y catiónicos solubles en agua pueden tener una densidad de carga de alrededor de 0,2 a alrededor de 5,0 meqv/g de polímero seco, apropiadamente de alrededor de 0,6 a alrededor de 3,0.

Según la invención, el polímero soluble en agua usualmente tiene un peso molecular promedio en peso Mw de por lo menos alrededor de 1.000, o por lo menos alrededor de 10.000, o por lo menos alrededor de 100.000, o por lo menos alrededor de 500.000, o por lo menos alrededor de 1.000.000, o por lo menos alrededor de 2.000.000 Dalton. El límite superior no es crítico; puede ser alrededor de 30.000.000, usualmente 25.000.000 y apropiadamente 20.000.000 Dalton.

Según la invención, el polímero soluble en agua se puede preparar a partir de monómeros etilénicamente insaturados, o una mezcla de tales monómeros, que comprende (met)acrilamida, monómero etilénicamente insaturado que contiene uno o más grupos cetona, preferentemente monómero etilénicamente insaturado que contiene uno o más grupos acetoacetato, y opcional y preferentemente otro monómero etilénicamente insaturado, apropiadamente monómero aniónico y/o catiónico etilénicamente insaturado, preferentemente monómero catiónico etilénicamente insaturado. Usualmente, el polímero soluble en agua de esta invención se prepara a partir de monómero etilénicamente insaturado que comprende de alrededor de 40 a alrededor de 99% en moles de (met)acrilamida, de alrededor de 0,5 a alrededor de 20% en moles de monómero catiónico etilénicamente insaturado, de alrededor de 0,5 a alrededor de 20% en moles de monómero etilénicamente insaturado que contiene

uno o más grupos cetona, y de 0 a alrededor de 20% en moles de otro monómero etilénicamente insaturado, apropiadamente de alrededor de 70 a alrededor de 98% en moles de (met)acrilamida, de alrededor de 1 a alrededor de 10% en moles de monómero catiónico etilénicamente insaturado, de alrededor de 1 a alrededor de 10% en moles de monómero etilénicamente insaturado que tiene uno o más grupos cetona, y de 0 a alrededor de 10% en moles de otro monómero etilénicamente insaturado, preferentemente de alrededor de 75 a alrededor de 98% en moles de (met)acrilamida, de alrededor de 1 a alrededor de 10% en moles de monómero catiónico etilénicamente insaturado, de alrededor de 1 a alrededor de 10% en moles de monómero etilénicamente insaturado que tiene uno o más grupos cetona, y de 0 a alrededor de 5% en moles de otro monómero etilénicamente insaturado, y más preferentemente por lo menos 80% en moles de (met)acrilamida, de alrededor de 2% en moles de monómero catiónico etilénicamente insaturado, de alrededor de 2% en moles de monómero etilénicamente insaturado que tiene uno o más grupos cetona, en el que el monómero etilénicamente insaturado que tiene uno o más grupos cetona definidos aquí es preferentemente un monómero etilénicamente insaturado que tiene uno o más grupos acetato. El polímero soluble en agua que es aniónico y que se puede usar en el procedimiento de la invención se puede preparar como se define anteriormente, incluyendo los monómeros y porcentajes en moles, excepto que se usa monómero aniónico en lugar de monómero catiónico.

El polímero soluble en agua de esta invención se pueden preparar por polimerización de monómeros etilénicamente insaturados de manera conocida y la polimerización se lleva a cabo apropiadamente en una fase de emulsión acuosa o inversa (dispersión de agua-en-aceite). Los procedimientos de polimerización se conocen en la técnica y se hace referencia a la Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 1-18, John Wiley & Sons, 1985, por ello se incorpora aquí como referencia. Los monómeros etilénicamente insaturados son preferentemente por lo menos parcialmente solubles en la fase acuosa. La polimerización se inicia apropiadamente en una fase acuosa que contiene los monómeros etilénicamente insaturados, como se define aquí, uno o más iniciadores de polimerización convencionales, y el agente de transferencia de cadena opcional para modificar el peso molecular del polímero, y se lleva a cabo apropiadamente en ausencia de oxígeno en una atmósfera de gas inerte, por ejemplo, en nitrógeno. La polimerización tiene lugar apropiadamente con agitación a temperaturas entre alrededor de 20 y alrededor de 100°C, preferentemente entre alrededor de 40 y alrededor de 90°C.

Los ejemplos de iniciador de polimerización apropiado, o iniciadores de polimerización de radicales libres, incluyen azocompuestos, por ejemplo, dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2-amidinopropano), dihidrocloruro de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano], 2,2'-azobis(isobutironitrilo) (AIBN) y 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) (AIVN), 2,2'-azobisisobutirato de dimetilo y 2,2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo), sistemas redox, por ejemplo, persulfato de amonio/sulfato férrico, bisulfito de sodio (hidrogenosulfito de sodio), persulfato de potasio, persulfato de amonio, peróxido de dibenzilo, peróxido de dilaurilo y peróxido de terc-butilo, en los que los iniciadores se pueden usar individualmente o en combinaciones y generalmente en una cantidad de alrededor de 0,005 a 3% en peso del peso total de los monómeros. El agente de transferencia de cadena quiere decir cualquier molécula, usada en polimerización por radicales libres, que reaccionará con un radical polimérico formando un polímero muerto y un nuevo radical. En particular, la adición de un agente de transferencia de cadena a los monómeros en un procedimiento de polimerización da como resultado una rotura de cadena y un descenso concomitante del tamaño de la cadena de polimerización. De este modo, la adición de un agente de transferencia de cadena limita el peso molecular del polímero que se está preparando. Los ejemplos de agentes de transferencia de cadena apropiados incluyen alcoholes, por ejemplo, metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, alcohol butílico y glicerol, compuestos de azufre, por ejemplo, alquiltioles, tioureas, sulfitos, y disulfuros, ácidos carboxílicos, por ejemplo, ácido fórmico y málico, y sus sales, por ejemplo, formiato de sodio, fosfitos, por ejemplo, hipofosfito de sodio, y sus mezclas. La cantidad de agente de transferencia de cadena usado en el procedimiento de polimerización está generalmente entre de alrededor de 1 a alrededor de 30.000 ppm, apropiadamente de alrededor de 25 a alrededor de 10.000 ppm, basado en el monómero.

Según la invención, el polímero soluble en agua puede estar en cualquier estado de agregación tal como, por ejemplo, en forma sólida, por ejemplo, polvos, en forma líquida, por ejemplo, disoluciones, emulsiones, dispersiones, incluyendo dispersiones de sal, es decir, una dispersión de partículas finas de polímero soluble en agua en una disolución acuosa de sal que se prepara polimerizando monómeros etilénicamente insaturados con agitación en una disolución acuosa salina en la que es insoluble el polímero soluble en agua resultante. Cuando se añade a una suspensión acuosa celulósica en la producción de papel o cartón, el polímero soluble en agua está apropiadamente en forma líquida, por ejemplo, en forma de una disolución o dispersión acuosa.

La presente invención comprende además el uso del polímero soluble en agua, como se define aquí, como aditivo en la producción de papel y cartón, apropiadamente como un agente de resistencia y, preferentemente como un agente de resistencia en seco, para proporcionar papel y cartón con resistencia mejorada, preferentemente resistencia en seco mejorada.

La presente invención se refiere además a un procedimiento para la producción de papel y cartón que comprende añadir un polímero soluble en agua, como se define aquí, a una suspensión acuosa celulósica, procedimiento que proporciona papel y cartón con resistencia mejorada, preferentemente resistencia en seco mejorada.

El polímero soluble en agua se añade a la suspensión acuosa celulósica en una cantidad que es usualmente por lo menos alrededor de 0,001, a menudo por lo menos alrededor de 0,005% en peso, basado en el peso en seco de la

suspensión, y el límite superior es usualmente alrededor de 3 y apropiadamente alrededor de 1,5% en peso, basado en el peso en seco de la suspensión.

También se pueden emplear aditivos adicionales en el uso y el procedimiento de la invención. Los ejemplos de aditivos adicionales apropiados incluyen una o más ayudas de drenaje y retención, coagulantes catiónicos, agentes de resistencia en húmedo, por ejemplo, poliamina-epiclorhidrina y resinas basadas en poliamidoamina-epiclorhidrina, agentes abrillantadores ópticos, colorantes, agentes de encolado, por ejemplo, agentes de encolado basados en colofonia, acrilatos de estireno y agente de encolado reactivos con celulosa, por ejemplo, dímeros y multímeros de alquil y alquenil-cetena, y anhídridos alquenilsuccínicos, etc.

Los aditivos adicionales comprenden preferentemente una o más ayudas de drenaje y retención. La expresión "ayuda de drenaje y retención", tal como se usa aquí, se refiere a uno o más aditivos que, cuando se añade a una suspensión acuosa celulósica, dan un mejor drenaje y/o retención que el que se obtiene cuando no se usa dicho uno o más aditivos. La una o más ayudas de drenaje y retención puede comprender polímeros aniónicos, polímeros catiónicos, materiales silíceos y sus combinaciones, preferentemente por lo menos un polímero catiónico. Los polímeros aniónicos y polímeros catiónicos de ayudas de drenaje y de retención usualmente tienen un peso molecular promedio en peso Mw de por lo menos alrededor de 1.000.000 Dalton. Los ejemplos de polímeros aniónicos apropiados incluyen poliácridamidas aniónicas distintas del polímero catiónico soluble en agua de la invención. Los ejemplos de polímeros catiónicos apropiados incluyen polisacáridos catiónicos, por ejemplo, almidones catiónicos, y polímeros sintéticos catiónicos, por ejemplo, poliácridamidas catiónicas, preferentemente poliácridamidas catiónicas distintas del polímero catiónico soluble en agua de la invención, poli(cloruros de dialildimetilamonio), polietileniminas catiónicas, poliaminas catiónicas y poliamidoaminas catiónicas.

Los ejemplos de materiales silíceos apropiados incluyen partículas aniónicas basadas en sílice y arcillas aniónicas del tipo esmectita, por ejemplo, bentonita. Preferentemente, el material de sílice tiene partículas en el intervalo coloidal de tamaño de partícula. Se usan preferentemente partículas aniónicas basadas en sílice, es decir partículas basadas en SiO_2 o ácido silícico y tales partículas se suministran usualmente en forma de dispersiones acuosas coloidales, denominadas soles. Los ejemplos de partículas basadas en sílice apropiadas incluyen sílice coloidal y diferentes tipos de ácido polisilícico, ya sea homopolimerizado copolimerizado, por ejemplo, ácido silícico polimérico, microgel de ácido polisilícico, polisilicato y microgel de polisilicato. Los soles basados en sílice se pueden modificar y pueden contener otros elementos, por ejemplo, aluminio, boro, magnesio, nitrógeno, zirconio, galio, titanio y similares, que pueden estar presentes en la fase acuosa y/o en las partículas basadas en sílice.

Los ejemplos de ayudas de drenaje y retención preferidas incluyen almidones catiónicos, poliácridamidas catiónicas, poliácridamidas aniónicas, materiales silíceos aniónicos, y sus combinaciones. Los ejemplos de combinaciones apropiadas de las ayudas de drenaje y retención comprenden (i) almidón catiónico y material silíceo aniónico, preferentemente partículas basadas en sílice, (ii) poliácridamida catiónica y material silíceo aniónico, preferentemente partículas basadas en sílice, (iii) almidón catiónico, poliácridamida catiónica y material silíceo aniónico, preferentemente partículas basadas en sílice, (iv) poliácridamida catiónica, poliácridamida aniónica y material silíceo aniónico, preferentemente partículas basadas en sílice, y (v) almidón catiónico, poliácridamida aniónica y material silíceo aniónico, preferentemente partículas basadas en sílice.

La una o más ayudas de drenaje y retención se pueden añadir a la suspensión acuosa celulósica en cantidades que pueden variar dentro de amplios límites dependiendo de, entre otros, el tipo y número de aditivos, tipo de suspensión, punto de adición, etc. Cuando se usan los polímeros aniónicos se añaden usualmente en una cantidad de por lo menos alrededor de 0,001, a menudo por lo menos alrededor de 0,005% en peso, basado en el peso en seco de la suspensión, y el límite superior es usualmente de alrededor de 3 y apropiadamente de alrededor de 1,5% en peso. Cuando se usan, los polímeros catiónicos se añaden usualmente a una cantidad de 0,001, a menudo por lo menos alrededor de 0,005% en peso, basado en el peso seco de la suspensión, y el límite superior es usualmente alrededor de 1,5% en peso. Cuando se usan, los materiales silíceos se añaden usualmente en una cantidad de por lo menos alrededor de 0,001, a menudo por lo menos 0,005% en peso, basado en el peso en seco de la suspensión, y el límite superior es usualmente de alrededor de 1,0 y apropiadamente alrededor de 0,6% en peso.

Los ejemplos de coagulantes apropiados incluyen coagulantes orgánicos e inorgánicos. Los ejemplos de coagulantes orgánicos apropiados incluyen polímeros catiónicos de bajo peso molecular, por ejemplo, homo- y copolímeros de cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC), poliaminas, poliamidoamines, polietileniminas, y polímeros de condensación de dicianidamida que tienen un peso molecular promedio en peso Mw en el intervalo de alrededor de 1.000 a alrededor de 700.000, apropiadamente de alrededor de 10.000 a alrededor de 500.000 Dalton. Los ejemplos de coagulantes inorgánicos apropiados incluyen compuestos de aluminio, por ejemplo, alumbre y compuestos de polialuminio, por ejemplo, poli(cloruros de aluminio), poli(sulfatos de aluminio), poli(sulfatos silicatos de aluminio) y sus mezclas.

Cuando se usa, el coagulante preferentemente se añade antes de añadir la una o más ayudas de drenaje y retención. El coagulante catiónico se puede añadir en una cantidad de por lo menos alrededor de 0,001, o de alrededor de 0,05, por lo general de alrededor de 0,1 a alrededor de 3,0, usualmente hasta alrededor de 2,0% en peso, calculado como coagulante en seco en suspensión seca.

Cuando se usan, cada uno del agente de resistencia en húmedo y agente de encolado, como se define anteriormente, se pueden añadir a la suspensión en una cantidad de alrededor de 0,01 a alrededor de 1, usualmente de alrededor de 0,1 a alrededor de 0,5% en peso, calculado como agente seco o suspensión seca.

5 El procedimiento de la invención puede comprender el uso de cargas minerales de tipo convencional, por ejemplo, caolín, arcilla china, dióxido de titanio, yeso, talco y carbonatos de calcio naturales y sintéticos, por ejemplo, tiza, mármol molido y carbonato de calcio precipitado.

10 El procedimiento de esta invención es aplicable a todos los procedimientos para la fabricación de papel y cartón, y todas las suspensiones celulósicas, y es particularmente útil en la fabricación de papel y cartón a partir de suspensiones acuosas celulósicas que tienen una alta conductividad. En tales casos, la conductividad de la suspensión celulósica que se deshidrata en el alambre es usualmente de por lo menos 2,0 mS/cm, apropiadamente de por lo menos 3,5 mS/cm, y preferentemente de por lo menos 5,0 mS/cm. La conductividad se puede medir con equipo estándar tal como, por ejemplo, un instrumento WTW LF 539 suministrado por Christian Berner. Los altos niveles de conductividad quieren decir altos contenidos de sales o electrolitos, que se pueden derivar de los materiales usados para formar la suspensión celulósica, de varios aditivos introducidos en la suspensión celulósica, del agua de nueva aportación suministrada al procedimiento, etc. Además, el contenido de sales es usualmente más alto en procedimientos en los que se recircula extensivamente agua blanca, lo que puede conducir a una acumulación considerable de sales en el agua que circula en el procedimiento.

15 La presente invención incluye además un procedimiento para la producción de papel y cartón en el que el agua blanca se recicla extensivamente, o se recircula, es decir, con un alto grado de cierre de agua blanca, por ejemplo, en el que, se usa de 0 a alrededor de 30 toneladas de agua de nueva aportación por tonelada de papel o cartón seco producido, usualmente menos de alrededor de 20, apropiadamente menos de alrededor de 15, preferentemente menos de alrededor de 10 y notablemente menos de alrededor de 5 toneladas de agua de nueva aportación por tonelada de papel o cartón. El reciclaje del agua blanca obtenida en el procedimiento apropiadamente comprende mezclar el agua blanca con fibras celulósicas y/o carga opcional para formar una suspensión a deshidratar; preferentemente comprende mezclar el agua blanca con una suspensión que contiene fibras celulósicas, y cargas opcionales, antes de que la suspensión entre en el alambre de formación para la deshidratación. El agua blanca se puede mezclar con la suspensión antes, entre, simultáneamente o después de la introducción de ayudas de drenaje y retención de esta invención. El agua de nueva aportación se puede introducir en el procedimiento en cualquier etapa; por ejemplo, se puede mezclar con fibras celulósicas para formar una suspensión, y se puede mezclar con una suspensión espesa que contiene fibras celulósicas para diluirla de manera que forme una suspensión diluida a deshidratar, antes, simultáneamente o después de mezclar la suspensión con agua blanca.

20 El procedimiento se puede usar en la producción de papel y cartón a partir de diferentes tipos de suspensiones acuosas de fibras celulósicas y las suspensiones deben contener apropiadamente por lo menos alrededor de 25% en peso y preferentemente por lo menos alrededor de 50% en peso de tales fibras, basado en sustancia seca. La suspensión puede estar basada en fibras de pasta papelera química tales como pastas papeleras de sulfato, sulfito y organosolv, pasta papelera mecánica tal como pasta papelera termomecánica, pasta papelera quimio-termomecánica, pasta papelera refinada y pasta papelera de madera triturada tanto de madera dura como de madera blanda, y puede estar basada también en fibras recicladas, opcionalmente de pastas papeleras destintadas, y sus mezclas.

25 El papel y cartón según la invención pueden ser de muchos tipos o grados y se puede usar en numerosas aplicaciones. Los ejemplos de grados y aplicaciones de papel incluyen grados de papel de escritura e impresión. Los ejemplos de calidades y aplicaciones apropiadas de cartón incluyen cartón sólido, por ejemplo, cartón de sulfato blanqueado sólido (SBS) y cartón de sulfato sin blanquear sólido (SUS), cartulina, cartón, por ejemplo, cartón para cajas plegable (FBB), cartón plegable para envase, cartón para envasar líquidos (LPB) incluyendo todo tipo de cartones de envase asépticos, no asépticos autoclavables, cartón gris forrado de blanco (WLC), cartón kraft sin blanquear, cartón gris y cartón reciclado, cartón de forro y cartón de recipiente, incluyendo el forro kraft de sulfato blanco, forro kraft totalmente blanqueado, testliner, testliner de sulfato blanco, kraftliner sin blanquear, testliner sin blanquear y forro reciclado, acanalado y acanalado corrugado.

30 La presente descripción se realiza adicionalmente por las siguientes cláusulas 1-24

Cláusula 1. Un polímero catiónico basado en poliacrilamida soluble en agua que tiene uno o más grupos acetoacetato.

Cláusula 2. El polímero soluble en agua según la cláusula 1, en el que el polímero tiene grupos acetoacetato ramificados.

35 Cláusula 3. El polímero soluble en agua según la cláusula 1 o 2, en el que el polímero se obtiene polimerizando monómeros etilénicamente insaturados que comprenden un monómero seleccionado del grupo que consiste en (met)acrilamidas que tienen uno o más grupos acetoacetato, (met)acrilatos que tienen uno o más grupos acetoacetato, y sus mezclas.

Cláusula 4. El polímero soluble en agua según una cualquiera de las cláusulas precedentes, en el que el polímero se obtiene polimerizando monómeros etilénicamente insaturados que comprenden acetoacetato de 2-(acrilóilxi)etilo, acetoacetato de 2-(metacrilóilxi)etilo o sus mezclas.

5 Cláusula 5. El polímero soluble en agua según una cualquiera de las cláusulas precedentes, en el que el polímero se obtiene polimerizando monómeros etilénicamente insaturados en una fase acuosa, en el que los monómeros comprenden:

(a) (met)acrilamida,

(b) monómero catiónico etilénicamente insaturado,

(c) monómero etilénicamente insaturado que tiene uno o más grupos acetoacetato, y

10 (d) opcionalmente otro monómero etilénicamente insaturado.

Cláusula 6. El polímero soluble en agua según una cualquiera de las cláusulas precedentes, en el que el polímero se obtiene polimerizando:

(a) de 40 a 99% en moles de (met)acrilamida,

(b) de 0,5 a 20% en moles de monómero catiónico,

15 (c) de 0,5 a 20% en moles de monómero que tiene un o más grupos acetoacetato, y

(d) de 0 a 20% en moles de otro monómero.

Cláusula 7. El polímero soluble en agua según una cualquiera de las cláusulas precedentes, en el que el polímero se obtiene polimerizando:

(a) de 40 a 98% en moles de (met)acrilamida,

20 (b) de 1 a 10% en moles de monómero catiónico,

(c) de 1 a 10% en moles de monómero que tiene un o más grupos acetoacetato, y

(d) de 0 a 10% en moles de otro monómero.

Cláusula 8. El polímero soluble en agua según una cualquiera de las cláusulas precedentes, en el que el polímero se obtiene polimerizando:

25 (a) por lo menos 80% en moles de (met)acrilamida,

(b) por lo menos 2% en moles de monómero catiónico,

(c) por lo menos 2% en moles de monómero que tiene un o más grupos acetoacetato.

Cláusula 9. El polímero soluble en agua según una cualquiera de las cláusulas precedentes, en el que el polímero se obtiene polimerizando monómeros etilénicamente insaturados que comprenden acrilamida.

30 Cláusula 10. El polímero soluble en agua según una cualquiera de las cláusulas precedentes, en el que el polímero se obtiene polimerizando monómeros etilénicamente insaturados que comprenden uno o más monómeros catiónicos seleccionados del grupo que consiste en sal cuaternaria de acrilato de dimetilaminoetilo con cloruro de metilo (DMAEA-MCQ) o cloruro de acrilóxiethyltrimetilamonio, sal cuaternaria de acrilato de dimetilaminoetilo con sulfato de metilo (DMAEA-MSQ), sal cuaternaria de acrilato de dimetilaminoetilo con cloruro de bencilo (DMAEA-BCQ), sal cuaternaria de metacrilato de dimetilaminoetilo con cloruro de metilo (DMAEMA-MCQ), sal cuaternaria de metacrilato de dimetilaminoetilo con sulfato de metilo (DMAEA-MSQ), sal cuaternaria de metacrilato de dimetilaminoetilo con cloruro de bencilo (DMAEA-BCQ), cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio, sal cuaternaria de dimetilaminopropilacrilamida con cloruro de metilo, sal cuaternaria de dimetilaminopropilmetacrilamida con sulfato de metilo, cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio, sal cuaternaria de dimetilaminopropilmetacrilamida con sulfato de metilo, cloruro de dialildietilamonio (DADEAC) y cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC) y sus mezclas.

35

40

Cláusula 11. El polímero soluble en agua según una cualquiera de las cláusulas precedentes, en el que el polímero se obtiene polimerizando monómeros etilénicamente insaturados que comprenden uno o más de otros monómeros.

45 Cláusula 12. El polímero soluble en agua según una cualquiera de las cláusulas precedentes, en el que el polímero se obtiene polimerizando monómeros etilénicamente insaturados que comprenden uno o más monómeros seleccionados del grupo que consiste en N,N-dimetilacrilamida, N,N-dietilacrilamida, N-isopropilacrilamida, N-vinilmetilacetamida, N-vinilpirrolidona, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxipropilo, N-t-butilacrilamida, N-metilolacrilamida, N-vinilformamida, N-vinilacetamida,

5 (met)acrilato de etilglicol y (met)acrilato de butildiglicol, N,N-metilenbisacrilamida, N,N-metilenbismetacrilamida, trialilamina, sales de trialilamonio, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de dietilenglicol, diacrilato de polietilenglicol, dimetacrilato de polietilenglicol, N-vinilacrilamida, N-metilalilacrilamida, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido acrilamidometilbutanoico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y sus sales, vinilsulfonato de sodio, sulfonato de estireno, sulfonato de alilo, vinilsulfonato de sodio, ácido vinilsulfónico y sus sales, ácido vinilfosfónico, ácido alilfosfónico y sus sales, acrilamida sulfometilada y acrilamida fosfometilada, y sus mezclas.

Cláusula 13. El polímero soluble en agua según una cualquiera de las cláusulas 5 a 10, en el que el polímero se obtiene polimerizando monómeros etilénicamente insaturados que no comprenden ningún otro monómero.

10 Cláusula 14. El método para producir el polímero soluble en agua según una cualquiera de las cláusulas precedentes, que comprende polimerizar monómeros etilénicamente insaturados en una fase acuosa, en el que los monómeros comprenden:

(a) (met)acrilamida,

(b) monómero catiónico etilénicamente insaturado,

15 (c) monómero etilénicamente insaturado que tiene uno o más grupos acetoacetato, y

(d) opcionalmente otro monómero etilénicamente insaturado.

Cláusula 15. El uso del polímero soluble en agua según una cualquiera de las cláusulas 1 a 13 como agente de resistencia en la producción de papel y cartón.

Cláusula 16. El procedimiento para producir papel y cartón que comprende:

20 (i) proporcionar una suspensión acuosa celulósica,

(ii) añadir a la suspensión un polímero soluble en agua que tiene uno o más grupos cetona, y

(iii) deshidratar la suspensión obtenida

25 Cláusula 17. El procedimiento según la cláusula 16, en el que el polímero soluble en agua se obtiene polimerizando monómeros etilénicamente insaturados que comprenden un monómero etilénicamente insaturado que tiene uno o más grupos cetona seleccionados del grupo que consiste en metacrilato de acetoacetoxietilo o acetoacetato de 2-(metacrililoiloxi)etilo, diacetona acrilamida o N-(1,1-dimetil-3-oxobutil)acrilamida, metilvinilcetona y sus combinaciones, preferentemente acetoacetato de 2-(metacrililoiloxi)etilo.

Cláusula 18. El procedimiento según las cláusulas 16 o 17, en el que el polímero es catiónico.

30 Cláusula 19. El procedimiento según una cualquiera de las cláusulas 16 a 18, en el que el polímero es un polímero soluble en agua según una cualquiera de las cláusulas 1 a 13.

Cláusula 20. El procedimiento según las cláusulas 16 o 17, en el que el polímero es aniónico.

Cláusula 21. El procedimiento según una cualquiera de las cláusulas 16 a 20, en el que la suspensión que se deshidrata tiene una conductividad de por lo menos 2,0 mS/cm, apropiadamente por lo menos 3,5 mS/cm.

35 Cláusula 22. El procedimiento según una cualquiera de las cláusulas 16 a 21, en el que comprende adicionalmente la recirculación de agua blanca y la introducción de menos de 30 toneladas de agua de nueva aportación por tonelada de papel y cartón seco producido, preferentemente menos de 20 toneladas de agua de nueva aportación y lo más preferentemente menos de 10 toneladas de agua de nueva aportación por tonelada de papel y cartón seco producido.

40 Cláusula 23. El procedimiento según una cualquiera de las cláusulas 16 a 22, en el que comprende adicionalmente añadir a la suspensión una o más ayudas de drenaje y retención, preferentemente la una o más ayudas de drenaje y retención seleccionadas del grupo que consiste en almidones catiónicos, poliacrilamidas catiónicas, poliacrilamidas aniónicas, materiales silíceos aniónicos, preferentemente partículas basadas en sílice, y sus combinaciones.

Cláusula 24. Papel y cartón que comprende un polímero catiónico soluble en agua según una cualquiera de las cláusulas 1 a 13, o que es producido por un procedimiento según una cualquiera de las cláusulas 16 a 23.

45 Ejemplos

La invención se ilustra adicionalmente en los siguientes ejemplos que, sin embargo, no se pretende que limiten la misma. Las partes y el % se refieren a partes en peso y % en peso, respectivamente, y todas las suspensiones son acuosas, a menos que se indique lo contrario.

Ejemplo 1

Este ejemplo describe el procedimiento general de polimerización usado para preparar polímeros según la invención y polímeros usados para comparación:

- 5 Los monómeros se pesaron (cantidades mostradas en la Tabla 1) en un matraz Erlenmeyer junto con formiato de sodio (2,5 g, excepto que se indique lo contrario a continuación), ácido adípico (2,5 g) y agua (405 g). La mezcla de monómeros obtenida se transfirió a un reactor equipado con un agitador de hélice, condensador de reflujo, termómetro y entrada de nitrógeno. La mezcla de monómeros se purgó a continuación con nitrógeno y se calentó a 45°C con agitación durante 30 minutos. La polimerización se inició por adición de dihidrocloruro de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano] (1,4 g en 5 ml de agua). La polimerización se dejó continuar a 45°C durante una hora. La etapa de iniciación se repitió a continuación añadiendo otra porción de dihidrocloruro de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano] (1,4 g en 5 ml de agua). La mezcla se agitó a 45°C durante otra hora. Finalmente, la disolución de polímero resultante se enfrió a temperatura ambiente y el reactor se vació. La Tabla 1 muestra polímeros basados en acrilamida preparados usando diferentes cantidades de monómeros que tienen las siguientes designaciones:

AcAm: Acrilamida

- 15 DMAEA-MCQ: Sal cuaternaria de acrilato de dimetilaminoetilo con cloruro de metilo

AAEMA: Metacrilato de acetoacetoxietilo

Tabla 1

Polímero	AcAm		DMAEA-MCQ		AAEMA	
	(g)	(% mol)	(g)	(% mol)	(g)	(% mol)
Ref. 1	95,0	100,0	-	-	-	-
Ref. 2	87,0	95,0	7,8	5,0	-	-
P1	80,3	92,5	3,7	2,5	6,9	5,0
P2	80,3	90,0	7,6	5,0	7,1	5,0
P3	70,0	85,0	14,0	10,0	6,5	5,0
P4	80,0	92,5	7,4	5,0	3,4	2,5
P5	80,3	90,0	7,6	5,0	7,1	5,0
P6	70,0	85,0	7,0	5,0	13,1	10,0
P7	80,3	90,0	7,6	5,0	7,1	5,0
P8	60,0	80,0	12,8	10,0	11,9	10,0

Notas: La cantidad de formiato de sodio era de 3,5 g en el procedimiento de preparación de P5, y de 5,0 g en el procedimiento de preparación de la Ref. 2 y P7.

- 20 En la Tabla 1, los polímeros P1-P8 son según la presente invención.

Ejemplo 2

Este ejemplo describe polímeros adicionales que se usaron para comparación. Los polímeros eran almidones catiónicos disponibles en el mercado o poliacrilamidas catiónicas preparadas según el procedimiento general del Ejemplo 1 usando diferentes cantidades de acrilamida y monómero catiónico:

- 25 Ref. 3: Solbond PC 40 de Solam, Alemania, un almidón catiónico con DS = 0,04

Ref. 4: Solbond PC 50 de Solam, Alemania, un almidón catiónico con DS = 0,05

Ref. 5: Poliacrilamida catiónica, 35% en moles de carga catiónica

Ref. 6: Poliacrilamida catiónica, 10% en moles de carga catiónica

Ref. 7: Poliacrilamida catiónica, 13% en moles de carga catiónica

Ref. 8: Poliacrilamida catiónica, 3% en moles de carga catiónica

Ejemplo 3

5 Este Ejemplo describe la producción de papel y cartón en el que los polímeros según los Ejemplos 1 y 2 se usaron como aditivos.

10 Se prepararon láminas de papel o cartón con un peso de alrededor de 115 g/m² usando un formador de lámina dinámica (A.D.F suministrado por Techpap SAS, Francia). La pasta papelera usada consistía en 100% HT-CTMP Star 700/77 (suministrada por SCA, Suecia). Se formaron suspensiones de pasta papelera con una consistencia de 0,5% y conductividad de 1,0 mS/cm a pH 7 en un cajón de mezcla y se añadió un polímero según el Ejemplo 1 o 2 a la suspensión en una cantidad de 2,0 kg/t, 5,0 kg/t, o 10,0 kg/t, basado en la suspensión seca, después de lo cual la suspensión se mezcló durante 30 segundos, y la suspensión obtenida se bombeó desde el cajón de mezcla a través de la boquilla transversal sobre un alambre colocado en un tambor giratorio del formador de lámina dinámico en el que se deshidrató durante 90 segundos para la formación de láminas.

15 Las láminas de papel o cartón obtenidas se presionaron en una prensa plana a 5 bar durante 5 minutos y a continuación se secaron contenidas en un secador plano a 115°C durante 9 minutos. Las láminas se acondicionaron en una habitación climatizada según la ISO 187:1990 y a continuación se evaluaron y analizaron en cuanto a gramaje según la ISO 536:1995, la resistencia a la tracción e índice de resistencia a la tracción (Nm/g) según la ISO 1924-3:2005 usando un medidor de tracción L&W de Lorenzen & Wetter, Suecia. GSM quiere decir gramaje, MD quiere decir dirección de la máquina y CD quiere decir dirección transversal. Mejora [%] quiere decir la mejora del índice de resistencia a la tracción (TSI) cuando se usó un polímero en el procedimiento comparado con cuando no se usa polímero. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

Lámina No.	Polímero	Dosis [kg/t]	GSM [g/m ²]	Resistencia a la tracción		Índice de resistencia a la tracción [Nm/g]	Mejora de TSI [%]
				MD [kN/m]	CD [kN/m]		
1	-	-	110	5,79	0,90	20,8	-
2	Ref. 2	2	113	6,00	0,96	21,3	2,4
3	Ref. 2	5	112	6,31	1,14	24,0	15,4
4	Ref. 2	10	114	7,88	1,29	28,0	34,6
5	Ref. 3	2	117	6,48	1,20	23,9	14,9
6	Ref. 3	5	115	6,94	1,28	25,9	24,5
7	Ref. 3	10	115	7,50	1,38	28,0	34,6
8	P1	2	114	7,53	1,42	28,7	38,0
9	P1	5	113	8,82	1,55	32,6	56,7
10	P1	10	115	8,90	1,89	35,7	71,6
11	P2	2	115	8,15	1,42	29,6	42,3
12	P2	5	114	9,14	1,84	36,0	73,1
13	P2	10	116	9,85	2,00	38,1	83,2
14	P3	2	116	8,18	1,42	29,3	40,9
15	P3	5	119	8,90	1,85	34,2	64,4
16	P3	10	118	9,17	1,92	35,6	71,2

ES 2 656 621 T3

La Tabla 2 muestra que se obtuvieron mejoras significativas en las propiedades de resistencia según la presente invención usando los polímeros P1 a P3.

Ejemplo 4

5 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 3 excepto que se usaron como aditivos diferentes polímeros según los Ejemplos 1 y 2. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3

Lámina No.	Polímero	Dosis [kg/t]	GSM [g/m ²]	Resistencia a la tracción		Índice de resistencia a la tracción [Nm/g]	Mejora de TSI [%]
				MD [kN/m]	CD [kN/m]		
17	-	-	110,4	5,9	1,13	7,8	-
18	Ref. 4	2	114,9	6,9	1,31	8,9	14,1
19	Ref. 4	5	114,2	7,69	1,45	9,9	26,9
20	Ref. 4	10	114,9	8,23	1,67	10,9	39,7
21	Ref. 5	2	118,5	8,28	1,79	11,2	43,6
22	Ref. 5	5	117,3	8,02	1,65	10,6	35,9
23	Ref. 5	10	117,1	7,84	1,65	10,5	34,6
24	Ref. 6	2	119,4	7,87	1,50	9,9	26,9
25	Ref. 6	5	118,4	8,56	1,59	10,7	37,2
26	Ref. 6	10	120,8	9,04	1,76	11,5	47,4
27	Ref. 7	2	116,3	7,48	1,40	9,5	21,8
28	Ref. 7	5	117,4	8,13	1,44	10,0	28,2
29	Ref. 7	10	115,8	9,01	1,59	11,1	42,3
30	Ref. 8	2	117,8	7,99	1,66	10,6	35,9
31	Ref. 8	5	121,1	10,13	1,74	12,1	55,1
32	Ref. 8	10	119,4	10,97	1,92	13,3	70,5
33	P2	2	120,4	9,19	1,66	11,3	44,9
34	P2	5	123,2	11,25	2,01	13,5	73,1
35	P2	10	121,8	11,52	2,28	14,7	88,5
36	P4	2	121,3	8,42	1,62	10,6	35,9
37	P4	5	123,0	10,21	1,93	12,7	62,8
38	P4	10	123,5	11,39	2,16	14,1	80,8
39	P6	2	123,9	9,31	1,71	11,3	44,9
40	P6	5	124,0	10,26	1,92	12,6	61,5
41	P6	10	121,7	10,82	2,20	14,0	79,5

La Tabla 3 muestra que se obtuvieron mejoras significativas de resistencia a la tracción e índice de resistencia a la tracción según la presente invención por medio de los polímeros P2, P4 y P6.

Ejemplo 5

5 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 3 excepto que se usaron como aditivos diferentes polímeros según los Ejemplos 1 y 2 y se usó un procedimiento diferente para preparar las láminas de papel y cartón.

Se prepararon láminas de papel o cartón con un gramaje de aproximadamente 110 g/m² usando un formador de lámina dinámico (Formette Dynamic, suministrado por Fibertech AB, Suecia). La pasta papelera se preparó de cartón sólido reciclado hecha de calidades de mezcla de residuos de papel y se añadió a la suspensión de pasta papelera CaCl₂ y Na₂SO₄ para incrementar la conductividad.

10 Se formaron suspensiones de pasta papelera con una consistencia de 0,5% en peso y conductividad de 4,9 mS/cm a pH 7,8 en un cajón de mezcla y se añadió a la suspensión un polímero según el Ejemplo 1 o 2 en una cantidad de 2,0 kg/t, 5,0 kg/t, o 10,0 kg/t, basado en la suspensión seca, después de lo cual la suspensión se mezcló durante 30 segundos, y la suspensión obtenida se bombeó desde el cajón de mezcla a través de una boquilla transversal sobre un alambre colocado en un tambor giratorio del formador de lámina dinámico donde se deshidrató durante 90 segundos para la formación de la lámina. Las láminas obtenidas de papel o cartón se manejaron y analizaron como se describe en el Ejemplo 3. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4

Lámina No.	Polímero	Dosis [kg/t]	GSM [g/m ²]	Resistencia a la tracción		Índice de resistencia a la tracción [Nm/g]	Mejora de TSI [%]
				MD [kN/m]	CD [kN/m]		
42	-	-	104,1	5,07	1,59	27,3	-
43	Ref. 4	2	111,5	6,36	1,75	29,9	9,5
44	Ref. 4	5	110,9	6,65	1,82	31,4	15,0
45	Ref. 4	10	115,0	7,16	2,07	33,5	22,7
46	Ref. 8	2	108,7	5,82	1,75	29,4	7,7
47	Ref. 8	5	106,3	6,36	1,78	31,7	16,1
48	Ref. 8	10	112,8	6,67	1,86	31,2	14,3
49	P2	2	110,5	6,41	1,85	31,2	14,3
50	P2	5	108,4	6,81	1,92	33,4	22,3
51	P2	10	110,6	7,62	2,03	35,6	30,4

La Tabla 4 muestra que se obtuvieron mejoras considerables en la resistencia en seco según la presente invención usando polímero P2.

REIVINDICACIONES

1. Un polímero catiónico basado en acrilamida soluble en agua que tiene uno o más grupos acetoacetato, en el que el polímero se obtiene polimerizando monómeros etilénicamente insaturados en una fase acuosa, en el que los monómeros comprenden:
- 5 (a) (met)acrilamida,
 (b) monómero catiónico etilénicamente insaturado,
 (c) monómero etilénicamente insaturado que tiene uno o más grupos acetoacetato, y
 (d) opcionalmente otro monómero etilénicamente insaturado.
2. El polímero soluble en agua según la reivindicación 1, en el que el polímero se obtiene polimerizando monómeros etilénicamente insaturados que comprenden monómero seleccionado del grupo que consiste en (met)acrilamidas que tienen uno o más grupos acetoacetato, (met)acrilatos que tienen uno o más grupos acetoacetato, y sus mezclas.
3. El polímero soluble en agua según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el polímero se obtiene polimerizando monómeros etilénicamente insaturados que comprenden acetoacetato de 2-(acriloxi)etilo, acetoacetato de 2-(metacrililoixi)etilo o una de sus mezclas.
- 15 4. El polímero soluble en agua según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el polímero se obtiene polimerizando monómeros etilénicamente insaturados que comprenden acrilamida.
5. El polímero soluble en agua según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el polímero se obtiene polimerizando monómeros etilénicamente insaturados que comprenden uno o más de otros monómeros.
- 20 6. El polímero soluble en agua según una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 5, en el que el polímero se obtiene polimerizando monómeros etilénicamente insaturados que no comprenden otro monómero.
7. Un método para producir el polímero soluble en agua según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende polimerizar monómeros etilénicamente insaturados en una fase acuosa, en el que los monómeros comprenden:
- 25 (a) (met)acrilamida,
 (b) monómero catiónico etilénicamente insaturado,
 (c) monómero etilénicamente insaturado que tiene uno o más grupos acetoacetato, y
 (d) opcionalmente otro monómero etilénicamente insaturado.
- 30 8. El uso de un polímero soluble en agua según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 como agente de resistencia en la producción de papel y cartón.
9. Un procedimiento para producir papel y cartón que comprende:
- (i) proporcionar una suspensión acuosa celulósica,
 (ii) añadir a la suspensión un polímero soluble en agua según la reivindicación 1, y
 35 (iii) deshidratar la suspensión obtenida.
10. El procedimiento según la reivindicación 9, en el que el polímero soluble en agua se obtiene polimerizando monómeros etilénicamente insaturados que comprenden un monómero etilénicamente insaturado que tiene uno o más grupos cetona seleccionado del grupo que consiste en metacrilato de acetoacetoxietilo o acetoacetato de 2-(metacriloxietil)etilo, diacetonaacrilamida o N-(1,1-dimetil-3-oxobutil)-acrilamida, metilvinilcetona y sus combinaciones, preferentemente acetoacetato de 2-(metacrililoixi)etilo.
- 40 11. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 10, en el que el polímero es un polímero soluble en agua según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
12. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en el que comprende adicionalmente la recirculación de agua blanca y la introducción de menos de 30 toneladas de agua de nueva aportación por tonelada de papel y cartón seco producido, preferentemente menos de 20 toneladas de agua de nueva aportación y lo más preferentemente menos de 10 toneladas de agua de nueva aportación por tonelada de papel y cartón seco producido.
- 45

13. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, en el que comprende adicionalmente añadir a la suspensión una o más ayudas de drenaje y retención, preferentemente la una o más ayudas de drenaje y retención se seleccionan del grupo que consiste en almidones catiónicos, poliacrilamidas catiónicas, poliacrilamidas aniónicas, materiales silíceos aniónicos, preferentemente partículas basadas en sílice, y sus combinaciones.
- 5 14. Papel y cartón que comprende un polímero catiónico soluble en agua según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, o que es producido por un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12.