

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 663 702**

51 Int. Cl.:

D21H 17/37 (2006.01)
D21H 17/44 (2006.01)
D21H 17/56 (2006.01)
D21H 21/18 (2006.01)
D21H 17/66 (2006.01)
D21H 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.06.2010 PCT/EP2010/057890**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.12.2010 WO10145956**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.06.2010 E 10724788 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.01.2018 EP 2443284**

54 Título: **Procedimiento para el aumento de la resistencia en seco de papel, cartulina y cartón**

30 Prioridad:

16.06.2009 EP 09007861

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

16.04.2018

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**JEHN-RENDU, CHRISTIAN;
KRÜGER, ELLEN;
HÄHNLE, HANS-JOACHIM;
RÜBENACKER, MARTIN;
SCHALL, NORBERT y
MÜHLENBERND, THOMAS**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 663 702 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para el aumento de la resistencia en seco de papel, cartulina y cartón

La invención se refiere a un procedimiento para la producción de papel, cartulina y cartón con elevada resistencia en seco mediante la adición (a) de al menos un catión trivalente, (b) al menos un polímero catiónico soluble en agua seleccionado del grupo de los (i) polímeros que contienen unidades de vinilamina y (ii) polímeros que contienen unidades de etilenimina y (c) al menos un polímero anfótero soluble en agua hasta dar una pasta de papel, la extracción de agua de la pasta de papel con la formación de la hoja y el secado del producto de papel obtenido.

Por la bibliografía ya se conocen numerosos papeles con una elevada resistencia en seco así como los procedimientos para su producción.

Por el documento JP 54-030913 se conoce un procedimiento para la producción de papel con una elevada resistencia en seco, en el que se añade a la pasta de papel en primer lugar una solución de sulfato de aluminio. Después se añade mediante dosificación un polímero anfótero soluble en agua. A continuación se extrae el agua de la pasta de papel en la máquina papelera con la formación de la hoja y se secan los productos de papel. Como polímero anfótero se consideran por ejemplo copolímeros de acrilamida, ácido acrílico y (met)acrilato de dimetilaminoetilo.

Por el documento DE 35 06 832 A1 se conoce un procedimiento para la producción de papel con una elevada resistencia en seco en el que se añade a la pasta de papel en primer lugar un polímero catiónico soluble en agua y a continuación un polímero aniónico soluble en agua. Como polímeros aniónicos se consideran por ejemplo homo- o copolímeros de ácidos carboxílicos C₃-C₅ etilénicamente insaturados. Los copolímeros contienen al menos el 35 % en peso de un ácido carboxílico C₄-C₅ etilénicamente insaturado (por ejemplo ácido acrílico) introducido mediante polimerización. Como polímeros catiónicos se describen en los ejemplos polietilenimina, polivinilamina, poli(cloruro de dialildimetilamonio) y productos de condensación que se han hecho reaccionar con epiclorhidrina de ácido adípico y dietilentriamina. Se ha considerado también el uso de homo- y copolímeros parcialmente hidrolizados de la N-vinilformamida.

El documento JP 02-112498 se refiere a un procedimiento para la producción de cartón corrugado en el que se dosifica alumbre, una polialilamina y un polímero aniónico o anfótero a una suspensión de fibras. La combinación da papeles con una elevada resistencia.

En el documento JP 05-272092 se describe un procedimiento para la producción de papel con una elevada resistencia en seco en el que se añade a la pasta de papel en primer lugar una solución de sulfato de aluminio y después se añade mediante dosificación un polímero anfótero soluble en agua con alto peso molecular, a continuación se extrae el agua de la pasta de papel en la máquina papelera con la formación de la hoja y se secan los productos de papel. Como polímeros anfóteros se mencionan por ejemplo copolímeros de acrilamida, ácido acrílico, (met)acrilato de dimetilaminoetilo, (met)acrilamida y (met)alilsulfonato de sodio. Estos polímeros anfóteros se caracterizan por pesos moleculares muy altos y reducidas viscosidades en solución.

Una variante del procedimiento descrito en el documento JP 05-272092 está desvelado en el documento JP 08-269891. En este procedimiento para la producción de papel con una elevada resistencia en seco se añade a la pasta de papel asimismo en primer lugar una solución de sulfato de aluminio y después se añade mediante dosificación un polímero anfótero soluble en agua con un elevado peso molecular, a continuación se extrae el agua de la pasta de papel en la máquina papelera con la formación de la hoja y se secan los productos de papel. Como polímeros anfóteros se usan por ejemplo copolímeros de acrilamida, ácido acrílico, metacrilatos de dimetilaminoetilo, (met)acrilamida, (met)alilsulfonato de sodio y un reticulante tal como metilbisacrilamida o trialilamina. Estos polímeros anfóteros tienen un peso molecular muy elevado y una viscosidad en solución reducida adicionalmente con respecto al documento JP 05-272092.

El documento EP 0 659 780 A1 describe un procedimiento para la preparación de polímeros con un peso molecular promedio en peso de 1.500.000 a 10.000.000 (a) y un radio de valor medio cuadrático medio en peso de 30 a 150 nm (b), siendo la relación (b)/(a) $\leq 0,00004$ así como su aplicación como agente de consolidación.

El documento WO 98/06898 A1 describe un procedimiento para la producción de papel en el que se añade a la pasta de papel un almidón catiónico o un agente de resistencia en húmedo catiónico y un polímero anfótero soluble en agua. Este polímero anfótero está estructurado a partir de los monómeros no iónicos acrilamida y metacrilamida, un monómero aniónico, un monómero catiónico y un reticulante, no ascendiendo la cantidad de monómero aniónico y catiónico a más del 9 % en peso de la totalidad de los monómeros usados en el polímero anfótero.

El documento JP-A-1999-140787 se refiere a un procedimiento para la producción de cartón corrugado, en el que para la mejora de las propiedades de resistencia de un producto de papel se añaden a la pasta de papel del 0,05 al 0,5 % en peso, con respecto a la pasta de papel seca, de una polivinilamina que se puede obtener mediante hidrólisis de polivinilformamida con un grado de hidrólisis del 25 al 100 %, en combinación con una poli(acrilamida aniónica, después se extrae el agua de la pasta de papel con la formación de la hoja y se seca el papel.

El documento EP 0 919 578 A1 se refiere a polímeros anfóteros (tipo B), que se preparan mediante una polimerización en dos pasos. En primer lugar en un primer paso se prepara un polímero (tipo A) mediante la copolimerización de ácido metalilsulfónico con otros monómeros de vinilo, después se realiza en presencia del polímero de tipo A otra polimerización de monómeros de vinilo hasta dar el polímero del tipo B, presentando los polímeros de tipo A un peso molecular de 1.000 a 5.000.000 y los polímeros de tipo B un peso molecular de 100.000 a 10.000.000. Además, este documento comprende el uso de polímeros del tipo B como agente de consolidación para la producción de papel así como los papeles producidos con el mismo, describiéndose también la posibilidad de una combinación con alumbre y poliacrilamidas aniónicas. Finalmente se menciona también la posibilidad de la modificación de los polímeros de tipo B mediante una degradación de Hofmann.

Por el documento JP 2001-279595 se conoce un producto de papel con propiedades de resistencia mejoradas que se obtiene mediante la dosificación de una mezcla de un polímero anfótero, catiónico o aniónico y una solución de aluminio soluble en agua a la materia fibrosa.

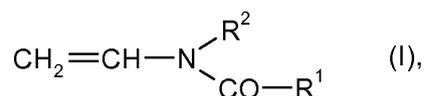
El documento JP 2001-279595 describe un procedimiento para la producción de papel con elevada resistencia, en el que se añaden a las fibras una mezcla de una poliacrilamida catiónica, aniónica o anfótera con un compuesto de aluminio soluble en agua. Después se realiza una adición mediante dosificación de otra poliacrilamida. Por ello no solo se aumenta la resistencia, sino que al mismo tiempo se mejora la extracción del agua.

Por el documento WO 03/052206 A1 se conoce un producto de papel con propiedades de resistencia mejoradas que se puede obtener al aplicarse sobre la superficie de un producto de papel una polivinilamina y un compuesto aniónico polimérico que puede formar con polivinilamina un complejo de polielectrolito, o un compuesto polimérico con funciones aldehído tales como polisacáridos que contienen grupos aldehído. No solo se obtiene una mejora de la resistencia en seco y en húmedo del papel, sino que también se observa un efecto de encolado de los agentes de tratamiento.

En el documento JP 2005-023434 se describe un procedimiento para la producción de papel con elevada resistencia que se obtiene mediante la dosificación de dos polímeros. En el caso del primer polímero se trata de una poliacrilamida anfótera ramificada. Como segundo polímero se considera un copolímero de un monómero de vinilo catiónico como monómero principal.

En el documento DE 10 2004 056 551 A1 se desvela otro procedimiento para la mejora de la resistencia en seco de papel. En este procedimiento se realiza una adición por separado de un polímero que contiene unidades de vinilamina y un compuesto aniónico polimérico a una pasta de papel, la extracción del agua de la pasta de papel y el secado de los productos de papel, empleándose como compuesto aniónico polimérico al menos un copolímero que se puede obtener mediante la copolimerización de

(a) al menos una amida de ácido *N*-vinilcarboxílico de Fórmula



en la que $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}$ o representan alquilo C_1 a C_6 ,

- (b) al menos un monómero monoetilénicamente insaturado que contiene grupos ácido y/o sus sales de metal alcalino, de metal alcalinotérreo o de amonio y dado el caso
 (c) otros monómeros monoetilénicamente insaturados y dado el caso
 (d) compuestos que presentan en la molécula al menos dos dobles enlaces etilénicamente insaturados.

Por el documento WO 2006/075115 A1 se conoce el uso de productos de degradación de Hofmann de copolímeros de la acrilamida o metalacrilamida en combinación con un polímero aniónico con una densidad de carga aniónica de $> 0,1$ meq/g para la producción de papel y cartón con una elevada resistencia en seco.

En el documento WO 2006/120235 A1 se describe un procedimiento para la producción de papeles con un contenido de cargas de al menos el 15 % en peso, tratándose la carga y las fibras conjuntamente con polímeros catiónicos y aniónicos. A este respecto se realiza el tratamiento de forma alterna con polímeros catiónicos y aniónicos y comprende al menos tres etapas.

El documento WO 2006/090076 A1 se refiere asimismo a un procedimiento para la producción de papel y cartulina con elevada resistencia en seco, añadiéndose a la pasta de papel tres componentes:

- (a) un polímero con grupos amino primarios y una densidad de carga de $> 1,0$ meq/g
 (b) un segundo polímero catiónico diferente con una densidad de carga de $> 0,1$ meq/g que se puede obtener mediante polimerización por radicales de monómeros catiónicos, y
 (c) un polímero aniónico con una densidad de carga de $> 0,1$ meq/g.

Por el documento EP 1 849 803 A1 se conoce asimismo un aditivo de papel para la consolidación que se obtiene como polímero soluble en agua mediante polimerización de (met)acrilamida, un ácido mono- o dicarboxílico α, β -

insaturado o sales del mismo, un monómero catiónico y un monómero reticulante. En un segundo paso se polimeriza el monómero residual restante con otro catalizador de persulfato.

5 Aunque ya se conocen numerosos procedimientos en la bibliografía para la producción de papeles con una elevada resistencia en seco, existe una demanda continua en la industria papelera de nuevos procedimientos alternativos a los que ya se conocen.

Por tanto, la presente invención se basa en el objetivo de poner a disposición otro procedimiento para la producción de papel, cartulina y cartón con elevada resistencia en seco en el que se mejoran adicionalmente las propiedades de resistencia en seco de los productos de papel con respecto a la de los productos conocidos y en el que al mismo tiempo se posibilita una extracción más rápida del agua de la pasta de papel.

10 Los objetivos se consiguen de acuerdo con la invención con un procedimiento para la producción de papel, cartulina y cartón, con elevada resistencia en seco mediante la adición de

- (a) al menos un catión trivalente en forma de una sal,
- (b) al menos un polímero catiónico soluble en agua y (c) al menos un polímero anfótero soluble en agua

15 a la pasta de papel, extracción del agua de la pasta de papel con la formación de la hoja y el posterior secado de los productos de papel, estando seleccionado el polímero catiónico soluble en agua (b) del grupo de los (i) polímeros que contienen unidades de vinilamina y (ii) polímeros que contienen unidades de etilenimina.

Los componentes mencionados del sistema de consolidación se pueden añadir en cualquier orden discrecional o incluso como mezcla de dos o más componentes a la pasta de papel.

20 Como cationes trivalentes son adecuados en el procedimiento de acuerdo con la invención en principio todos los cationes de metal o semimetal trivalentes. Los cationes de metal preferentes son Al^{3+} , Zr^{3+} y Fe^{3+} . Es muy particularmente preferente Al^{3+} .

Los cationes de metal y de semimetal se emplean en formas de sus sales. En el caso de Al^{3+} , este se puede emplear por ejemplo en forma de sulfato de aluminio, poli(cloruro de aluminio) o lactato de aluminio.

25 Evidentemente se pueden emplear también mezclas discrecionales de los cationes de metal trivalentes mencionados, sin embargo, preferentemente se emplea solo un catión de metal trivalente en el procedimiento de acuerdo con la invención. Además se pueden emplear diferentes sales de este catión de metal en mezclas discrecionales. En una forma de realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención se usa un catión de metal trivalente en una de las formas de sal descritas.

30 Los cationes trivalentes se añaden habitualmente en cantidades entre 3 y 100 moles por t de papel seco a la pasta de papel, preferentemente en el intervalo de 10 a 30 moles por t de papel seco.

El polímero catiónico soluble en agua (b) está seleccionado del grupo de los (i) polímeros que contienen unidades de vinilamina y (ii) polímeros que contienen unidades de etilenimina.

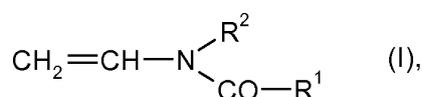
Los polímeros catiónicos (b) son solubles en agua. La solubilidad en agua en condiciones normales (20°C, 1013 mbar) y pH 7,0 asciende por ejemplo al menos al 5 % en peso, preferentemente al menos al 10 % en peso.

35 La densidad de carga de los polímeros catiónicos (sin contraión) asciende por ejemplo al menos a 1,0 meq/g y se encuentra preferentemente en el intervalo de 4 a 10 meq/g.

Los polímeros catiónicos solubles en agua (b) presentan habitualmente pesos moleculares medios en el intervalo de 10.000 a 10.000.000 Dalton, con preferentemente en el intervalo de 20.000 a 5.000.000 Dalton, de forma particularmente preferente en el intervalo de 40.000 a 3.000.000 Dalton.

40 Los polímeros que contienen unidades de vinilamina (i) se conocen, compárese los documentos DE 35 06 832 A1 y DE 10 2004 056 551 A1 mencionados en cuanto al estado de la técnica. En el procedimiento de acuerdo con la invención se emplean como (i) polímeros que contienen unidades de vinilamina productos de reacción que se pueden obtener

- mediante polimerización de al menos un monómero de Fórmula

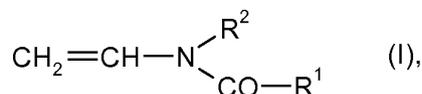


45 en la que R^1 , $R^2 = H$ o representan alquilo C_1 a C_6 , y posterior escisión parcial o completa de los grupos $CO-R^1$ de las unidades introducidas mediante polimerización en el polímero de los monómeros (I) con formación de grupos amino y/o

- mediante degradación de Hofmann de polímeros que presentan unidades de acrilamida y/o de metacrilamida.

En una forma de realización de la invención se emplean como (i) polímeros que contienen unidades de vinilamina por ejemplo los productos de reacción que se pueden obtener mediante la polimerización de

(1.) al menos un monómero de Fórmula



en la que R^1 , $\text{R}^2 = \text{H}$ o representan alquilo C_1 a C_6 ,

(2.) dado el caso al menos otro monómero monoetilénicamente insaturado y

(3.) dado el caso al menos un monómero de efecto reticulante con al menos dos dobles enlaces en la molécula

y posterior escisión parcial o completa de los grupos $\text{CO}-\text{R}^1$ de las unidades introducidas mediante polimerización en el polímero de los monómeros (I) con formación de grupos amino.

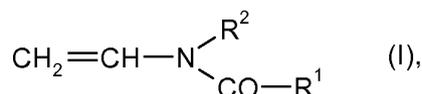
Preferentemente se emplean como (i) polímeros que contienen unidades de vinilamina los productos de reacción que se pueden obtener mediante la polimerización de *N*-vinilformamida y la posterior escisión de los grupos formilo de las unidades de vinilformamida introducidas mediante polimerización en el polímero con formación de grupos amino o se usan los productos de reacción que se pueden obtener mediante la copolimerización de

(1.) *N*-vinilformamida y
(2.) acrilonitrilo

y la posterior escisión de grupos formilo de las unidades de vinilformamida introducidas mediante polimerización en el copolímero mediante la formación de grupos amino.

En otra forma de realización de la invención, los polímeros que contienen unidades de vinilamina también pueden ser anfóteros cuando presentan una carga total catiónica. El contenido en grupos catiónicos en el polímero a este respecto se debería encontrar en al menos el 5 % en moles, preferentemente al menos en el 10 % en moles por encima del contenido de grupos aniónicos. Tales polímeros se pueden obtener por ejemplo mediante la polimerización de

(1.) al menos un monómero de Fórmula



en la que R^1 , $\text{R}^2 = \text{H}$ o representan alquilo C_1 a C_6 ,

(2.1) al menos en cada caso un monómero que lleva una función ácido seleccionado de ácidos sulfónicos monoetilénicamente insaturados, ácidos fosfónicos monoetilénicamente insaturados y ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados con 3 a 8 átomos de C en la molécula y/o de sus sales de metal alcalino, de metal alcalinotérreo o de amonio,

(2.2) dado el caso al menos otro monómero neutro y/o catiónico y

(3.) dado el caso al menos un monómero de efecto reticulante con al menos dos dobles enlaces en la molécula

y la posterior escisión parcial o completa de los grupos $\text{CO}-\text{R}^1$ de las unidades introducidas mediante polimerización en el polímero de los monómeros (I) con formación de grupos amino, ascendiendo el contenido de grupos amino en el copolímero al menos al 5 % en moles por encima del contenido en grupos ácido introducidos mediante polimerización de los monómeros (2.1).

Son además de interés los polímeros que contienen unidades de vinilamina anfóteros que llevan una carga total catiónica y que se pueden obtener por ejemplo mediante la copolimerización de

(1.) *N*-vinilformamida,
(2.1) ácido acrílico, ácido metacrílico y/o sus sales de metal alcalino, de metal alcalinotérreo o de amonio y
(2.2) dado el caso acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo

y la posterior escisión parcial o completa de grupos formilo de la *N*-vinilformamida introducida mediante polimerización en el polímero con formación de grupos amino, ascendiendo el contenido en grupos amino en el copolímero al menos al 5 % en moles por encima del contenido de grupos ácido introducidos mediante

polimerización de los monómeros (2.1).

Son ejemplos de monómeros de Fórmula (I) *N*-vinilformamida, *N*-vinil-*N*-metilformamida, *N*-vinilacetamida, *N*-vinil-*N*-metilacetamida, *N*-vinil-*N*-etilacetamida, *N*-vinilpropionamida y *N*-vinil-*N*-metilpropionamida y *N*-vinil-butiramida. Los monómeros del grupo (a) se pueden emplearse en solitario o en mezcla en la copolimerización con los monómeros de los otros grupos. Un monómero empleado preferentemente de este grupo es *N*-vinilformamida.

Estos polímeros pueden estar dado el caso modificados al copolimerizarse las amidas de ácido *N*-vinilcarboxílico (1.) junto con (2.) al menos otro monómero monoetilénicamente insaturado y al hidrolizarse los copolímeros a continuación con formación de grupos amino. En caso de que en la copolimerización se empleen monómeros aniónicos, la hidrólisis de las unidades de amida de ácido vinilcarboxílico introducidas mediante polimerización se continúa hasta que el exceso molar de unidades amida con respecto a las unidades aniónicas en el polímero ascienda al menos al 5 % en moles.

Son ejemplos de monómeros del grupo (2.) los ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con alcanoles C_1-C_{30} , alcanodiolos C_2-C_{30} y aminoalcoholes C_2-C_{30} , amidas de ácidos monocarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados y de sus derivados de *N*-alquilo y *N,N*-dialquilo, nitrilos de ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados, ésteres de alcohol vinílico y alcohol alílico con ácidos monocarboxílicos C_1-C_{30} , *N*-vinillactamas, heterociclos que contienen nitrógeno con dobles enlaces α,β -etilénicamente insaturados, compuestos aromáticos de vinilo, halogenuros de vinilo, halogenuros de vinilideno, monoolefinas C_2-C_8 y mezclas de los mismos.

Son representantes adecuados por ejemplo (met)acrilato de metilo (en donde (met)acrilato en el sentido de la presente invención representa tanto acrilato como metacrilato), etacrilato de metilo (met)acrilato de etileno, etacrilato de etilo (met)acrilato de *n*-butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de *terc*-butilo, etacrilato de *terc*-butilo, (met)acrilato de *n*-octilo, (met)acrilato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, (met)acrilato de etilhexilo y mezclas de los mismos.

Son monómeros adicionales adecuados del grupo (2.) además los ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con aminoalcoholes, preferentemente aminoalcoholes C_2-C_{12} . Estos pueden estar monoalquilados o dialquilados C_1-C_8 en el nitrógeno de amina. Como componente de ácido de estos ésteres son adecuados por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido crotónico, anhídrido de ácido maleico, maleato de monobutilo y mezclas de los mismos. Preferentemente se emplean ácido acrílico, ácido metacrílico y sus mezclas. A estos pertenecen por ejemplo (met)acrilato de *N*-metilaminometilo, (met)acrilato de *N*-metilaminoetilo, (met)acrilato de *N,N*-dimetilaminometilo, (met)acrilato de *N,N*-dimetilaminoetilo, (met)acrilato de *N,N*-dietilaminoetilo. (met)acrilato de *N,N*-dietilaminopropilo, (met)acrilato de *N,N*-dietilaminopropilo y (met)acrilato de *N,N*-dimetilaminociclohexilo.

Además, son adecuados como monómeros del grupo (2.) (met)acrilato de 2-hidroxietilo, etacrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 3-hidroxipropilo, (met)acrilato de 3-hidroxibutilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, (met)acrilato de 6-hidroxiexilo y mezclas de los mismos.

Son además monómeros adicionales adecuados del grupo (2.) amida de ácido acrílico, amida de ácido metacrílico, (met)acrilamida de *N*-metilo, (met)acrilamida de *N*-etilo, (met)acrilamida de *n-propilo*, (met)acrilamida de *N*-(*n*-butilo), (met)acrilamida de *terc*-butilo, *n*-octilo(met)acrilamida, 1,1,3,3-tetrametilbutil(met)acrilamida, etilhexil(met)acrilamida y mezclas de los mismos.

Además son adecuados como otros monómeros del grupo (2.) *N*-[2-(dimetilamino)etil]acrilamida, *N*-[2-(dimetilamino)etil]metacrilamida, *N*-[3-(dimetilamino)propil]acrilamida, *N*-[3-(dimetilamino)propil]metacrilamida, *N*-[4-(dimetilamino)butil]acrilamida, *N*-[4-(dimetilamino)butil]metacrilamida, *N*-[2-(dietilamino)etil]acrilamida, *N*-[2-(dietilamino)etil]metacrilamida y mezclas de los mismos.

Otros ejemplos del monómero del grupo (2.) son nitrilos de ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados tales como por ejemplo acrilonitrilo y metacrilonitrilo. La presencia de unidades de estos monómeros en el copolímero conduce durante o después de la hidrólisis a productos que presentan unidades de amidina, compárese por ejemplo, con el documento EP 0 528 409 A1 o DE 43 28 975 A1. En la hidrólisis de polímeros de amida de ácido *N*-vinilcarboxílico se producen de hecho en una reacción secundaria unidades de amidina al reaccionar con ello unidades de vinilamina con una unidad adyacente de vinilformamida o siempre que esté presente un grupo nitrilo como un grupo vecino en el polímero. A continuación, la indicación de unidades de vinilamina en los copolímeros anfóteros o en los homo- o copolímeros no modificados indica siempre la suma de unidades de vinilamina y amidina.

Son monómeros adecuados del grupo (2.) además *N*-vinillactamas y sus derivados que pueden presentar por ejemplo uno o varios sustituyentes alquilo C_1-C_6 (tal como se ha definido anteriormente). A esto pertenecen *N*-vinilpirrolidona, *N*-vinilpiperidona, *N*-vinilcaprolactama, *N*-vinil-5-metil-2-pirrolidona, *N*-vinil-5-etil-2-pirrolidona, *N*-vinil-6-metil-2-piperidona, *N*-vinil- 6-etil-2-piperidona, *N*-vinil-7-metil-2-caprolactama, *N*-vinil-7-etil-2-caprolactama y sus mezclas.

Además son adecuados como monómeros del grupo (2.) *N*-vinilimidazoles y alquilvinilimidazoles, en particular metilvinilimidazoles tales como por ejemplo 1-vinil-2-metilimidazol, *N*-óxido de 3-vinilimidazol, *N*-óxidos de 2- y 4-vinilpiridina así como derivados betaínicos y productos de cuaternización de estos monómeros así como etileno, propileno, isobutileno, butadieno, estireno, α -metilestireno, acetato de vinilo, propionato de vinilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilo, fluoruro de vinilideno y mezclas de los mismos.

Los monómeros que se han mencionado anteriormente se pueden emplear en solitario o en forma de mezclas discretionales. Típicamente se emplean en cantidades del 1 al 90 % en moles, preferentemente del 10 al 80 % en moles y de forma particularmente preferente del 10 al 60 % en moles.

Para la preparación de copolímeros anfóteros se consideran como otros monómeros monoetilénicamente insaturados del grupo (2.) también monómeros aniónicos que se han indicado anteriormente como monómeros (2.1). Pueden copolimerizarse dado el caso con los monómeros neutros y/o catiónicos (2.2) que se han descrito anteriormente. Sin embargo, la cantidad de monómeros aniónicos (2.1) asciende como máximo al 45 % en moles para que el copolímero anfótero que se produce presente en total una carga catiónica.

Son ejemplos de monómeros aniónicos del grupo (2.1) ácidos carboxílicos C_3 a C_8 etilénicamente insaturados tales como por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido dimetilacrílico, ácido etacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido mesacónico, ácido citracónico, ácido metilénmalónico, ácido alilacético, ácido vinilacético y ácido crotónico. Como monómeros de este grupo son adecuados además monómeros que contienen grupo sulfona tales como ácido vinilsulfónico, ácido acrilamido-2-metilpropanosulfónico y ácido estiroilsulfónico así como monómeros que contienen grupos fosfona tales como ácido vinilfosfónico. Los monómeros de este grupo se pueden emplear en solitario o en una mezcla entre sí, en una forma neutralizada en parte o por completo durante la copolimerización. Para la neutralización se usan por ejemplo bases de metal alcalino o de metal alcalinotérreo, amoniaco, aminas y/o alcanolaminas. Son ejemplo de esto solución de hidróxido sódico, solución de hidróxido potásico, carbonato sódico, carbonato potásico, hidrogenocarbonato sódico, óxido de magnesio, hidróxido de calcio, óxido de calcio, trietanolamina, etanolamina, morfolina, dietilentriamina o tetraetilenpentamina.

Una modificación adicional de los copolímeros es posible al emplearse en la copolimerización monómeros del grupo (3.) que contienen al menos dos dobles enlaces en la molécula, por ejemplo, trialilamina, metilénbisacrilamida, diacrilato de glicol, dimetacrilato de glicol, triacrilato de glicerina, trialiléter de pentaeritritol, polialquilenglicoles esterificados al menos dos veces con ácido acrílico y/o ácido metacrílico o polioles tales como pentaeritritol, sorbitol o glucosa. A este respecto se trata de los denominados reticulantes. En caso de que se emplee al menos un monómero del anterior grupo en la polimerización, las cantidades aplicadas ascienden hasta el 2 % en moles, por ejemplo del 0,001 al 1 % en moles.

Además para la modificación de los polímeros puede ser razonable combinar el empleo de los anteriores reticulantes con la adición de agentes de regulación. Se emplean típicamente del 0,001 al 5 % en moles. Se pueden aplicar todos los agentes de regulación conocidos por la bibliografía, por ejemplo, compuestos de azufre tales como mercaptoetanol, tioglicolato de 2-etilhexilo, ácido tioglicólico y dodecilmercaptano así como hipofosfito de sodio, ácido fórmico o tribromoclorometano así como terpinoles.

A los polímeros que contienen unidades de vinilamina (i) pertenecen también los polímeros de injerto hidrolizados de por ejemplo *N*-vinilformamida sobre polialquilenglicoles, poli(acetato e vinilo), poli(alcohol vinílico), polivinilformamidas, polisacáridos tales como almidón, oligosacáridos o monosacáridos. Los polímeros de injerto se pueden obtener al polimerizarse por radicales por ejemplo *N*-vinilformamida en medio acuoso en presencia de al menos una de las bases de injerto mencionadas, dado el caso junto con otros monómeros que se pueden copolimerizar y al hidrolizar a continuación las unidades aplicadas mediante injerto de vinilformamida a continuación de forma conocida hasta dar unidades de vinilamina.

La hidrólisis de los copolímeros que se han descrito anteriormente se pueden llevar a cabo en presencia de ácidos o bases o también enzimáticamente. En la hidrólisis con ácidos, los grupos vinilamina que se producen a partir de las unidades de amida de ácido vinilcarboxílico están presentes en forma de sal. La hidrólisis de copolímeros de amida de ácido vinilcarboxílico está descrita de forma extensa en el documento EP 0 438 744 A1, página 8, línea 20 a página 10, línea 3. Las explicaciones que allí se hacen se aplican correspondientemente a la preparación de los polímeros puramente catiónicos y/o anfóteros que contienen unidades de vinilamina que se van a emplear de acuerdo con la invención por una carga total catiónica.

La preparación de los homo- y copolímeros (i) que contienen las unidades de vinilamina que se han descrito anteriormente se puede realizar mediante polimerización en solución, precipitación, suspensión o emulsión. Se prefiere la polimerización en solución en medios acuosos. Son medios acuosos adecuados agua y mezclas de agua y al menos un disolvente miscible con agua, por ejemplo un alcohol, metanol, etanol, *n*-propanol o isopropanol.

Tal como se ha descrito anteriormente, se consideran como (i) polímeros que contienen unidades de vinilamina además los productos de reacción que se pueden obtener mediante la degradación de Hofmann de homo- o copolímeros de la acrilamida o de la metacrilamida en medio acuoso en presencia de solución de hidróxido sódico e hipoclorito de sodio y la posterior descarboxilación de los grupos carbamato de los productos de reacción en

presencia de un ácido. Tales polímeros se conocen por ejemplo por los documentos EP 0 377 313 y WO 2006/075115 A1. La preparación de polímeros que contienen grupos vinilamina se trata de forma exhaustiva por ejemplo en el documento WO 2006/075115 A1, página 4, línea 25 a página 10, línea 22 así como en los ejemplos en las páginas 13 y 14. Las indicaciones que allí se hacen se aplican a la caracterización de los polímeros que

5 contienen unidades de vinilamina preparados mediante la degradación de Hofmann.

A este respecto se parte de polímeros que contienen unidades de acrilamida y/o metacrilamida. A este respecto se trata de homo- o copolímeros de acrilamida y metacrilamida. Como comonómeros se consideran por ejemplo dialquilaminoalquil(met)acrilamidas, dialilamina, metildialilamina así como las sales de las aminas y las aminas cuaternizadas. Además son adecuados como comonómeros sales de dimetildialilamonio, cloruro de

10 acrilamidopropiltrimetilamonio y/o cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio, *N*-vinilformamida, *N*-vinilacetamida, *N*-vinilpirrolidona, acetato de vinilo y éster de ácido acrílico y de ácido metacrílico. Como comonómeros se consideran dado el caso también monómeros aniónicos tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, anhídrido de ácido maleico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido acrilamidometilpropanosulfónico, ácido metalilsulfónico y ácido

15 vinilsulfónico así como las sales de metal alcalino, de metal alcalinotérreo y de amonio de los mencionados monómeros ácidos, empleándose no más del 5 % en moles de estos monómeros en la polimerización. La cantidad de los monómeros insolubles en agua se selecciona en la polimerización de tal modo que los polímeros producidos son solubles en agua.

Como comonómeros se pueden emplear dado el caso también reticulantes, por ejemplo monómeros etilénicamente insaturados que contienen al menos dos dobles enlaces en la molécula tales como trialilamina, metilbisacrilamida,

20 diacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de polietilenglicol y trimetracrilato de trimetilol. En caso de que se aplique un reticulante, las cantidades empleadas ascienden por ejemplo a de 5 a 5000 ppm. La polimerización de los monómeros se puede realizar según todos los procedimientos conocidos, por ejemplo, mediante polimerización en solución, precipitación o suspensión iniciada por radicales. A este respecto se puede trabajar dado el caso en presencia de agentes de regulación de la polimerización habituales.

En el caso de la degradación de Hofmann se parte, por ejemplo, de soluciones acuosas al 20 al 40 % en peso de al menos un polímero que contiene unidades de acrilamida y/o metacrilamida. La relación de hipoclorito de metal alcalino a unidades de (met)acrilamida en el polímero es determinante del contenido que se produce de grupos amino en el polímero. La relación molar de hidróxido de metal alcalino a hipoclorito de metal alcalino asciende por ejemplo de 2 a 6, preferentemente de 2 a 5. Para un determinado contenido en grupos amino en el polímero

25 degradado se calcula la cantidad necesaria para la degradación del polímero de hidróxido de metal alcalino.

La degradación de Hofmann del polímero se realiza por ejemplo en el intervalo de temperatura de 0 a 45 °C, preferentemente de 10 a 20 °C en presencia de sales de amonio cuaternario como estabilizante para evitar una reacción secundaria de los grupos amino producidos con los grupos amida del polímero de partida. Después de la finalización de la reacción con hidróxido de metal alcalino/hipoclorito de metal alcalino se conduce la solución

35 acuosa de reacción a un reactor en el que está dispuesto un ácido para la descarboxilación del producto de reacción. El valor de pH del producto de reacción que contiene unidades de vinilamina se ajusta a un valor de 2 a 7. La concentración del producto de degradación que contiene unidades de vinilamina asciende por ejemplo a más del 3,5 % en peso, la mayoría de las veces se encuentra por encima del 4,5 %. Las soluciones de polímero acuosas se pueden concentrar por ejemplo con ayuda de una ultrafiltración.

A los polímeros que contienen unidades de etilenimina (ii) pertenecen todos los polímeros que se pueden obtener mediante la polimerización de etilenimina en presencia de ácidos, ácidos de Lewis o haloalcanos tales como los homopolímeros de la etilenimina o polímeros de injerto de etilenimina, comparase por ejemplo con el documento US 2.182.306 o US 3.203.910. Estos polímeros dado el caso se pueden someter posteriormente a una reticulación. Como reticulantes se consideran por ejemplo todos los compuestos multifuncionales que contienen grupos reactivos con respecto a grupos amino primarios, por ejemplo epóxidos multifuncionales tales como bis-glicidiléter de oligo- o poli(óxidos de etileno) u otros alcoholes multifuncionales tales como glicerina o azúcares, ésteres de ácido

40 carboxílico multifuncionales, isocianatos multifuncionales, ésteres de ácido acrílico o de ácido metacrílico multifuncionales, amidas de ácido acrílico o de ácido metacrílico multifuncionales, epiclorhidrina, halógenos de ácido multifuncionales, nitrilos multifuncionales, éteres de α , ω -clorohidridina de oligo- o poli(óxidos de etileno) o de otros

45 alcoholes multifuncionales tales como glicerina o azúcares, divinilsulfona, anhídrido de ácido maleico o cloruros de ácido ω -halocarboxílico, haloalcanos multifuncionales en particular α , ω -dicloroalcanos. Están descritos otros reticulantes en el documento WO 97/25367 A1, páginas 8 a 16.

Los polímeros que contienen unidades de etilenimina se conocen por ejemplo por los documentos EP 0 411 400 A1, DE 24 34 816 A1 y US 4.066.494.

Como (ii) polímeros que contienen unidades de etilenimina se usan por ejemplo en el procedimiento de acuerdo con la invención al menos un polímero catiónico soluble en agua del grupo de los

- homopolímeros de la etilenimina,
- polietileniminas que se han hecho reaccionar con reticulantes al menos bifuncionales,
- poliamidoaminas injertadas con etilenimina que se han hecho reaccionar con reticulantes al menos bifuncionales,

- productos de reacción de polietileniminas con ácidos carboxílicos monobásicos hasta dar polietileniminas aminadas,
- productos de adición de Michael de polietileniminas en ácidos etilénicamente insaturados, sales, ésteres, amidas o nitrilos de ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados,
- 5 - polietileniminas fosfometiladas,
- polietileniminas carboxiladas y
- polietileniminas alcoxiladas.

Los polímeros que se obtienen al condensar en primer lugar al menos un poli(ácido carboxílico) con al menos una poliamina hasta dar poliamidoaminas, al injertar después con etilenimina y al reticular a continuación los productos de reacción con uno de los compuestos que se han mencionado anteriormente pertenecen a los compuestos que contienen unidades de etilenimina que se consideran preferentemente. Un procedimiento para la preparación de tales compuestos está descrito por ejemplo en el documento DE 24 34 816 A1, en el que se aplican éteres de α,ω -clorohidrina de oligo- o poli(óxidos de etileno) como reticulantes.

Se prefieren en particular los productos de los dos tipos anteriores, que se han sometido a una ultrafiltración y se han optimizado así en su distribución de peso molecular. Tales productos ultrafiltrados se describen exhaustivamente en los documentos WO 00/67884 A1 y WO 97/25367 A1. Se hace expresa referencia en este punto a estas publicaciones y a la divulgación contenida en los mismos.

Los productos de reacción de polietileniminas con ácidos carboxílicos monobásicos hasta dar polietileniminas amidadas se conocen por documento WO 94/12560 A1. Son objeto del documento WO 94/14873 A1 los productos de adición de Michael de polietileniminas en ácidos etilénicamente insaturados, sales, ésteres, amidas o nitrilos de ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados. Se describen extensamente polietileniminas fosfometiladas en el documento WO 97/25367 A1. Se pueden obtener polietileniminas carboxiladas por ejemplo con ayuda de una síntesis de Strecker mediante la reacción de polietileniminas con formaldehído y amoníaco/cianuro de hidrógeno e hidrólisis de los productos de reacción. Se pueden preparar polietileniminas alcoxiladas mediante la reacción de polietileniminas con óxidos de alquileo tales como óxido de etileno y/u óxido de propileno.

En el procedimiento de acuerdo con la invención se puede emplear como polímero catiónico soluble en agua (b) los (i) polímeros que contienen unidades de vinilamina o (ii) polímeros que contienen unidades de etileniminas en cada caso en solitario. Evidentemente se pueden emplear también mezclas discrecionales de (i) polímero que contiene unidades de vinilamina y (ii) polímero que contiene unidades de etilenimina. En una mezcla de este tipo, la relación en peso de (i) polímeros que contienen unidades de vinilamina a (ii) polímeros que contienen unidades de etilenimina asciende por ejemplo a de 10:1 a 1:10, preferentemente en el intervalo de 5:1 a 1:5 y de forma particularmente preferente en el intervalo de 2:1 a 1:2.

El al menos un polímero catiónico soluble en agua (b) se emplea en el procedimiento de acuerdo con la invención para la producción de papel por ejemplo en una cantidad de 0,01 al 2,0 % en peso, preferentemente del 0,03 al 1,0 % en peso, de forma particularmente preferente del 0,1 al 0,5 % en peso, en cada caso con respecto a la pasta de papel seca.

Los polímeros anfóteros (c) son solubles en agua. La solubilidad en agua en condiciones normales (20 °C, 1013 mbar) y pH 7,0 asciende por ejemplo al menos al 5 % en peso, preferentemente al menos al 10 % en peso.

Los polímeros anfóteros solubles en agua (c) que se pueden emplear en el procedimiento de acuerdo con la invención están estructurados a partir de al menos tres unidades estructurales:

- (A) unidades estructurales que llevan un grupo permanentemente catiónico o que se puede protonar en medio acuoso,
- (B) unidades estructurales que llevan un grupo que se puede desprotonar en medio acuoso, y
- (C) unidades estructurales no iónicas.

Además los polímeros anfóteros solubles en agua (c) pueden contener también reticulantes y/o agentes de regulación. En el caso de tales reticulantes y agentes de regulación se trata asimismo de aquellos que ya se aplican en el caso de los polímeros catiónicos solubles en agua (b).

Son ejemplos de monómeros cuyos polímeros contienen unidades estructurales (A) los ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con aminoalcoholes C_2 - C_{30} , amidas de ácidos monocarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados y de sus derivados de *N*-alquilo y *N,N*-dialquilo, heterociclos que contienen nitrógeno con dobles enlaces α,β -etilénicamente insaturados y mezclas de los mismos.

Son monómeros adecuados de este grupo los ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con aminoalcoholes, preferentemente aminoalcoholes C_2 - C_{12} . Estos pueden estar monoalquilados o dialquilados C_1 - C_8 en el nitrógeno de amina. Como componente de ácido de estos ésteres son adecuados por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido crotónico, anhídrido de ácido maleico, maleato de monobutilo y mezclas de los mismos. Se emplean preferentemente ácido acrílico, ácido metacrílico y sus mezclas. A esto pertenecen por ejemplo (met)acrilato de *N*-metilaminometilo, (met)acrilato de

N-metilaminoetilo, (met)acrilato de *N,N*-dimetilaminometilo, (met)acrilato de *N,N*-dimetilaminoetilo, (met)acrilato de *N,N*-dietilaminoetilo, (met)acrilato de *N,N*-dimetilaminopropilo, (met)acrilato de *N,N*-dietilaminopropilo y (met)acrilato de *N,N*-dimetilaminociclohexilo.

5 Además son adecuados como otros monómeros de este grupo *N*-[2-(dimetilamino)etil]acrilamida, *N*-[2-(dimetilamino)etil]metacrilamida, *N*-[3-(dimetilamino)propil]acrilamida, *N*-[3-(dimetilamino)propil]metacrilamida, *N*-[4-(dimetilamino)butil]acrilamida, *N*-[4-(dimetilamino)butil]metacrilamida, *N*-[2-(dietilamino)etil]acrilamida, *N*-[2-(dietilamino)etil]metacrilamida y mezclas de los mismos.

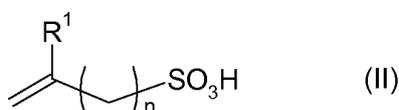
10 Además son adecuados como monómeros *N*-vinilimidazoles y alquilvinilimidazoles, en particular metilvinilimidazoles tales como por ejemplo 1-vinil-2-metilimidazol, *N*-óxido de 3-vinilimidazol-, *N*-óxidos de 2- y 4-vinilpiridina, así como derivados betaínicos y productos de cuaternización de estos monómeros y mezclas de los mismos.

De los monómeros que se han mencionado anteriormente son adecuados asimismo los compuestos en cada caso cuaternarios. Los compuestos cuaternarios de los monómeros se obtienen al hacer reaccionar los monómeros con agentes de cuaternización conocidos, por ejemplo, con cloruro de metilo, cloruro de bencilo, cloruro de etilo, bromuro de butilo, sulfato de dimetilo y sulfato de dietilo o epóxidos de alquilo.

15 Son ejemplos de monómeros cuyos polímeros que contienen unidades estructurales (B) aquellos que llevan una función ácido. Estos están seleccionados de ácidos sulfónicos monoetilénicamente insaturados, ácidos fosfónicos monoetilénicamente insaturados y ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados con 3 a 8 átomos de C en la molécula y/o sus sales de metal alcalino, metal alcalinotérreo o amonio.

20 Son ejemplos de estos monómeros de este grupo ácidos carboxílicos C₃ a C₈ etilénicamente insaturados tales como por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido dimetilacrílico, ácido etacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido mesacónico, ácido citracónico, ácido metilenmalónico, ácido alilacético, ácido vinilacético y ácido crotónico. Como monómeros de este grupo son adecuados además monómeros que contienen grupos sulfona tales como ácido vinilsulfónico, ácido acrilamido-2-metilpropanosulfónico y ácido estirenosulfónico así como monómeros que contienen grupos fosfona tales como ácido vinilfosfónico.

25 Como monómeros que contienen grupos sulfona se prefieren en particular aquellos de Fórmula (II) así como sus sales



en la que

30 $\text{R}^1 = \text{H}$ o representa un grupo alquilo C₁-C₄ y
n representa un número entero en el intervalo de 1 a 8

35 Los monómeros de este grupo se pueden emplear en solitario o en una mezcla entre sí, en una forma neutralizada en parte o por completo en la copolimerización. Para la neutralización se usan por ejemplo bases de metal alcalino o de metal alcalinotérreo, amoniac, aminas y/o alcanolaminas. Son ejemplo de esto solución de hidróxido sódico, solución de hidróxido potásico, carbonato sódico, carbonato potásico, hidrogenocarbonato de sodio, óxido de magnesio, hidróxido de calcio, óxido de calcio, trietanolamina, etanolamina, morfolina, dietilentriamina o tetraetilenpentamina.

40 Los monómeros cuyos polímeros contienen unidades estructurales (C) son monómeros de Fórmula (I), ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con alcanoles C₁-C₃₀ y alcanodioles C₂-C₃₀ (met)acrilamidas, nitrilos de ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados, ésteres de alcohol vinílico y de alcohol alílico con ácidos monocarboxílicos C₁-C₃₀, *N*-vinillactamas y mezclas de los mismos.

Son monómeros de Fórmula (I) por ejemplo *N*-vinilformamida, *N*-vinil-*N*-metilformamida, *N*-vinilacetamida, *N*-vinil-*N*-metilacetamida, *N*-vinil-*N*-etilacetamida, *N*-vinilpropionamida y *N*-vinil-*N*-metilpropionamida y *N*-vinilbutiramida. Estos monómeros se pueden emplear en solitario o en una mezcla en la copolimerización con los monómeros de los otros grupos. El monómero que se emplea preferentemente de ese grupo es el *N*-vinilformamida.

45 Son representantes adecuados de este grupo de monómeros por ejemplo (met)acrilato de metilo, etacrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, etacrilato de etilo, (met)acrilato de *n*-butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de *tert*-butilo, etacrilato de *tert*-butilo, (met)acrilato de *n*-octilo, (met)acrilato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, (met)acrilato de etilhexilo y mezclas de los mismos.

50 Además son adecuados como monómeros de este grupo (met)acrilato de 2-hidroxietilo, etacrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 3-hidroxipropilo, (met)acrilato de 3-hidroxibutilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, (met)acrilato de 6-hidroxihexilo y mezclas de los mismos.

Son monómeros adicionales adecuados además amida de ácido acrílico, amida de ácido metacrílico, *N*-metil(met)acrilamida, *N*-etil(met)acrilamida, *N*-propil(met)acrilamida, *N*-(*n*-butil)(met)acrilamida, *terc*-butil(met)acrilamida, *n*-octil(met)acrilamida, 1,1,3,3-tetrametilbutil(met)acrilamida, etilhexil(met)acrilamida y mezclas de las mismas.

5 Además son adecuados los nitrilos de ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados tales como por ejemplo acrilonitrilo y metacrilonitrilo.

10 Son monómeros adecuados de este grupo además *N*-vinillactamas y sus derivados que pueden presentar por ejemplo uno o varios sustituyentes alquilo-C₁-C₆ (tal como se ha definido anteriormente). A esto pertenecen *N*-vinilpirrolidona, *N*-vinilpiperidona, *N*-vinilcaprolactama, *N*-vinil-5-metil-2-pirrolidona, *N*-vinil-5-etil-2-pirrolidona, *N*-vinil-6-metil-2-piperidona, *N*-vinil-6-etil-2-piperidona, *N*-vinil-7-metil-2-caprolactama, *N*-vinil-7-etil-2-caprolactama y sus mezclas.

15 Habitualmente en la proporción de monómeros cuyos polímeros contienen las unidades estructurales (C) en el polímero anfótero soluble en agua asciende al menos al 50 % en peso con respecto al peso total de los monómeros que se emplean para la preparación del polímero soluble en agua (C). Preferentemente la proporción de los monómeros cuyos polímeros contienen las unidades estructurales (C) asciende al menos al 60 % en peso, de forma particularmente preferente al menos al 75 % en peso y de forma especialmente preferente al menos al 85 % en peso, sin embargo no a más del 98 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de los monómeros que se emplean para la preparación del polímero soluble en agua (c).

20 La relación molar de los monómeros cuyos polímeros contienen las unidades estructurales (A) a aquellos cuyos polímeros contienen las unidades estructurales (B) se encuentra habitualmente en el intervalo de 5:1 a 1:5, preferentemente de 2:1 a 1:2 y asciende de forma particularmente preferente a 1:1.

25 Tales polímeros anfóteros solubles en agua (c) se conocen en la bibliografía, así como su preparación. Por ejemplo, los polímeros anfóteros se pueden preparar mediante polimerización por radicales de los monómeros que se han mencionado anteriormente en solución, como polimerización en gel, polimerización de precipitación, polimerización de agua en agua, polimerización de agua en aceite o mediante polimerización por pulverización.

La preparación se describe entre otras cosas en el documento JP 54-030913 a cuya divulgación se hace referencia expresa en este punto.

30 En el procedimiento de acuerdo con la invención se emplean preferentemente como polímeros anfóteros solubles en agua (c) aquellos que se desvelan en los documentos EP 0 659 780 A1, EP 0 919 578 A1, EP 1 849 803 A1, JP 08-269891, JP 2005-023434 y JP 2001-1279595.

El al menos un polímero anfótero soluble en agua (c) se emplea en el procedimiento de acuerdo con la invención para la producción de papel por ejemplo en una cantidad del 0,01 al 2,0 % en peso, preferentemente del 0,03 al 1,0 % en peso, de forma particularmente preferente del 0,1 al 0,5 % en peso, en cada caso con respecto a la pasta de papel seca.

35 Son objeto de la presente invención también los papeles, así como cartulina y cartón preparados según el procedimiento que se ha descrito anteriormente.

40 Para la producción de papel se consideran como materias fibrosas para la producción de las pastas todas las calidades habituales para ello, por ejemplo, pasta de madera, pasta de celulosa blanqueada y no blanqueada así como pasta de papel de todas las plantas anuales. A la pasta de madera pertenece por ejemplo pasta mecánica, pasta termomecánica (TMP), pasta quimiotermomecánica (CTMP), pasta de presión, pasta semiquímica, pasta de celulosa de alto rendimiento y pasta mecánica de refinador (RMP). Como pasta de celulosa se consideran por ejemplo pastas de celulosa de sulfato, sulfito y bicarbonato de sodio. Por ejemplo se usa pasta de celulosa no blanqueada que se denomina también pasta de celulosa Kraft no blanqueada. Las plantas anuales adecuadas para la producción de pasta de papel son por ejemplo arroz, trigo, caña de azúcar y fibra de gambo.

45 El procedimiento de acuerdo con la invención es adecuado en particular para la producción de papeles acabados con resistencia en seco a partir de papel usado (que comprende papel usado destintado) que se emplea o bien en solitario o bien en mezcla con otras materias fibrosas. También se puede partir de mezclas de fibras de una pasta primaria y recortes estucados devueltos, por ejemplo sulfato de pino blanqueado mezclado con recortes estucados devueltos. El procedimiento de acuerdo con la invención es de interés técnico para la producción de papel, cartulina y cartón a partir de papel usado y, en casos especiales también a partir de papel usado destintado, debido a que aumenta claramente las propiedades de resistencia de las fibras devueltas. Es de particular importante para la mejora de las propiedades de resistencia de papeles gráficos y de papeles de envasado.

50 El valor de pH de la suspensión de pasta se encuentra por ejemplo en el intervalo de 4,5 a 8, la mayoría de las veces de 6 a 7,5. Para el ajuste del valor del pH se puede usar por ejemplo un ácido tal como ácido sulfúrico o sulfato de aluminio.

55

En el procedimiento de acuerdo con la invención el orden de la adición de los componentes (a), (b) y (c) es discrecional, pudiendo añadirse los componentes en solitario o en cualquier mezcla a la suspensión de fibras. Por ejemplo, en el procedimiento de acuerdo con la invención se dosifican en primer lugar los componentes catiónicos, en concreto los cationes trivalentes (a) en forma de una sal y (b) polímeros catiónicos solubles en agua a la pasta de papel. A este respecto se puede realizar la adición de los componentes catiónicos (a) y (b) por separado o en una mezcla con la materia consistente (concentración de fibras >15 g/l, por ejemplo, en el intervalo de 25 a 40 g/l a 60 g/l) o preferentemente en la materia poco consistente (concentración de fibras >15 g/l, por ejemplo en el intervalo de 5 a 12 g/l). El punto de adición se encuentra preferentemente antes de los tamices, sin embargo se puede encontrar también entre un nivel de cizalla y un tamiz o detrás. La dosificación de los componentes catiónicos (a) y (b) a la pasta de papel se puede realizar tal como se ha descrito anteriormente uno tras otro, al mismo tiempo o incluso como mezcla de (a) y (b). Si se emplea en el caso del componente soluble en agua (b) una mezcla de (i) polímeros que contienen unidades de vinilamina y (ii) polímeros que contienen unidades de etilimina, asimismo es posible dosificar los mismos uno tras otro, al mismo tiempo o como mezcla de (i) y (ii).

La mayoría de las veces no se añade el polímero anfótero soluble en agua (c) hasta después de la adición de los componentes catiónicos (a) y (b) a la pasta de papel, pero se puede añadir también al mismo tiempo y también en una mezcla con (a) y (b) a la pasta de papel.

Además también es posible añadir en primer lugar el polímero anfótero soluble en agua (c) y después los componentes catiónicos (a) y (b) o dosificar en primer lugar uno de los componentes catiónicos (a) o (b) a la pasta de papel, después el polímero anfótero soluble en agua (c) y añadir a continuación el otro componente catiónico (a) o (b).

En una forma de realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención se añade preferentemente en primer lugar el (a) catión trivalente en forma de una sal, después el (b) polímero catiónico soluble en agua y a continuación el (c) polímero anfótero soluble en agua.

En otra variante asimismo preferente del procedimiento de acuerdo con la invención se realiza en primer lugar la adición del (a) catión trivalente en forma de una sal, después del (c) polímero anfótero soluble en agua y finalmente del (b) polímero catiónico soluble en agua.

En una tercera forma de realización asimismo preferente se realiza en primer lugar la adición de una mezcla del (a) catión trivalente en forma de una sal y del (c) polímero anfótero soluble en agua a la pasta de papel. A continuación se añade mediante dosificación el (b) polímero catiónico soluble en agua.

En el procedimiento de acuerdo con la invención se pueden emplear los agentes químicos de proceso usados habitualmente en la producción de papel en las cantidades habituales, por ejemplo, agentes de retención, agentes de extracción de agua, otros agentes de consolidación en seco tales como por ejemplo almidón, pigmentos, cargas, blanqueadores ópticos, antiespumantes, biocidas y colorantes de papel.

Según el procedimiento de acuerdo con la invención se obtienen papeles acabados con resistencia en seco cuya resistencia en seco presenta una mayor resistencia en seco con respecto a papeles que se preparan según procedimientos conocidos. Además, en el procedimiento de acuerdo con la invención está mejorada la velocidad de extracción de agua en comparación con los procedimientos conocidos.

La invención se explica con más detalle mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

Las indicaciones de porcentaje en los ejemplos significan, a menos que se indique otra cosa, porcentaje en peso. El valor K de los polímeros se determinó según Fikentscher, CelluloseChemie, tomo 13, 58 - 64 y 71 - 74 (1932) a una temperatura de 25 °C en soluciones salinas acuosas al 5 % en peso con un valor de pH de 7 y una concentración de polímero de 0,5 %. A este respecto representa $K = k \cdot 1000$.

Para los ensayos individuales se fabricaron en ensayos de laboratorio hojas en un aparato formador de hoja de laboratorio Rapid-Köthen. Las hojas se almacenaron durante 24 horas a 23 °C y una humedad del aire de 50 %. Después se llevaron a cabo los siguientes exámenes de resistencia:

- Presión de rotura según la norma DIN ISO 2758 (hasta 600 kPa), norma DIN ISO 2759 (a partir de 600 kPa)
- SCT según la norma DIN 54518 (determinación de la resistencia a la compresión en corto)
- CMT según la norma DIN EN 23035 (determinación de la resistencia al aplastamiento)
- Longitud de desgarro según TAPPI T 456
- Contenido de cenizas según TAPPI T 413
- Tiempo de extracción de agua según la norma ISO estándar 5267 (determinado con un aparato de ensayo Schopper-Riegler al extraer el agua en cada caso de 1 l de la suspensión de fibras que se ensayaba con una densidad de materia de 10 g/l en su interior y en determinarse el tiempo en segundos que fue necesario para el paso de 600 ml de filtrado).

55

Ejemplos

En los ejemplos se usaron los siguientes componentes o polímeros:

Catión 1

Alumbre (polvo de sulfato de aluminio técnico $[Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O]$)

5 Catión 2

Poli(cloruro de aluminio con el 18 % de Al_2O_3 (Sedipur[®] PAC 18 de la empresa BASF SE)

Polímero K1

Polivinilformamida catiónica, hidrolizada en parte hasta el 30 % en moles, peso molecular aproximadamente 350.000 Dalton, contenido de sólidos 16,4 % en peso (Luredur[®] PR 8095 de la empresa BASF SE)

10 Polímero K2

Poli(etil)enimina catiónica, peso molecular aproximadamente 1.000.000 Dalton (Polymín[®] SK de la empresa BASF SE)

Polímero K3

Polivinilamina catiónica, producto de degradación de Hofmann, peso molecular aproximadamente 25.000 Dalton, contenido de sólidos 8 % en peso (RSL HF 70D de la empresa SNF SAS)

15 Polímero A1

Poli(acril)amida anfótera, contenido de sólidos 19,2 % en peso (Harmide[®] RB 217 de la empresa Harima)

Polímero A2

Poli(acril)amida anfótera, contenido de sólidos 20 % en peso (Polystron[®] PS-GE 200 R de la empresa Arakawa)

Polímero A3

20 Poli(acril)amida anfótera, contenido de sólidos 20 % en peso (Polystron[®] PS-GE 300 S de la empresa Arakawa)

En los ejemplos comparativos se usaron dado el caso adicionalmente los siguientes polímeros comparativos:

Polímero V1

Poli(acril)amida catiónica, peso molecular aproximadamente 1.000.000 Dalton (Polymín[®] KE 440 de la empresa BASF SE)

25 Polímero V2

Poli(acril)amida aniónica, peso molecular aproximadamente 600.000 Dalton, contenido de sólidos 16 % en peso (Luredur[®] PR 8284 de la empresa BASF SE)

Polímero V3

30 Polialilamina, peso molecular aproximadamente 15.000 Dalton, contenido de sólidos 93 % en peso (PAA-HCl-3S de la empresa Nittobo)

Producción de la pasta de papel para los ejemplos y los ejemplos comparativos

Un papel del 100 % de papel usado (mezcla de las variedades: 1.02, 1.04, 4.01) se batió con agua potable con una densidad de materia del 4 % en un desintegrador de pasta de laboratorio sin puntillas y se molió en un refinador de laboratorio hasta un grado de molienda de 40 °SR. A continuación se diluyó esta materia con agua potable hasta una densidad de materia del 0,7 %.

35

Prueba de extracción de agua

En los ejemplos y en los ejemplos comparativos se usó en cada caso 1 litro de la pasta de papel que se ha descrito anteriormente y se mezcló en cada caso sucesivamente con los cationes trivalentes y polímeros solubles en agua indicados en cada caso en la tabla con agitación y después se extrajo el agua con ayuda de un aparato de prueba de extracción de agua de Schopper-Riegler, determinándose el tiempo en segundos para una cantidad de flujo (filtrado) de 600 ml. La concentración de los polímeros catiónicos y anfóteros solubles en agua que se ensayaron en cada caso como agente de consolidación en seco para papel ascendió en cada caso al 1 % y la del catión trivalente en agua en solución acuosa ascendió en cada caso al 10 %. Los resultados de medición están resumidos en las

40

Tablas 1, 2a y 2b, estando representadas las indicaciones para la presión de rotura, SCT y CMT en cada caso como aumento en % con respecto a la determinación del valor cero (comparación 0). Los valores de la longitud de desgarro en húmedo están indicados en m y, de hecho, como medición de diferencia con respecto a la determinación del valor cero (comparación 0).

5 Formación de hoja

- En los ejemplos y en los ejemplos comparativos se añadieron sucesivamente a la pasta de papel que se ha descrito anteriormente con agitación los cationes trivalentes y polímeros indicados en las tablas. La concentración del polímero de las soluciones acuosas de los polímeros catiónicos y aniónicos ascendió en cada caso al 1 % y la del catión trivalente en solución acuosa ascendió en cada caso al 10 %. Además se emplearon en todos los ejemplos y ejemplos comparativos 0,27 % de un antiespumante disponible en el mercado (Afranil® SLO de la empresa BASF SE). En la tabla están indicadas las cantidades en cada caso empleadas de los cationes trivalentes y de los polímeros en porcentaje en peso con respecto al contenido de sólidos de la pasta de papel. Después de la última adición de un polímero soluble en agua a la pasta de papel se retiró tanta pasta (aproximadamente 500 ml) para producir en un dispositivo formador de hoja Rapid-Köthen una hoja con un gramaje de 120 g/m². Las hojas, tal como es habitual en el procedimiento de Rapid-Köthen se extrajeron de la tela y se secaron durante 8 minutos a 110 °C en un cilindro de secado. Los resultados están indicados en las tablas 1, 2a y 2b, estando representadas las indicaciones para la presión de rotura SCT y CMT en cada caso como aumento en % con respecto a la determinación de valor cero (comparación 0). Los valores de la longitud de desgarro en húmedo están indicados en m y, de hecho, asimismo, como aumento con respecto a la determinación de valor cero (comparación 0).
- 10
- 15
- 20 Mediante los ensayos de acuerdo con la invención los ejemplos 1 a 10 se muestra en particular el efecto sorprendentemente bueno del sistema compuesto por tres componentes sobre la resistencia en seco y al mismo tiempo sobre la extracción de agua.

Tabla 1

Ejemplo	Catión trivalente	Dosificación [%]	Polímero catiónico	Dosificación [%]	Polímero anfótero	Dosificación [%]	Polímero comparativo	Dosificación [%]	Aumento de presión de rotura [%]	Aumento de SCT [%]	Aumento de CMT [%]	Aumento de longitud de desgarro en húmedo
Comparación 0	--	--	--	--	--	0,04	Polímero V1	0,04	--	--	--	--
Comparación 1	--	--	Polímero K1	0,15	--	0,15	Polímero V2	0,15	18	16	18	145
Comparación 2	Catión 1	0,7	Polímero K1	0,15	--	0,15	Polímero V2	0,15	15	13	16	155
Comparación 3	Catión 1	0,7	--	--	Polímero A1	0,3	--	--	24	22	13	34
Ejemplo 1	Catión 1	0,7	Polímero K1	0,15	Polímero A1	0,15	--	--	24	26	23	92
Ejemplo 2	Catión 2	0,14	Polímero K1	0,15	Polímero A1	0,15	--	--	23	21	23	98
Ejemplo 3	Catión 1	0,7	Polímero K1	0,15	Polímero A1	0,15	--	--	19	18	22	116
Ejemplo 4	Catión 1	0,7	Polímero K1	0,15	Polímero A1	0,15	--	--	22	24	20	131
Ejemplo 5	Catión 1	0,7	Polímero K1	0,15	Polímero A1	0,15	--	--	20	23	21	125
Comparación 0: Determinación de valor cero												
Comparación 1: Comparación según el documento DE 10 2004 056 551 A1												
Comparación 2: Comparación de forma análoga al documento DE 10 2004 056 551 A1 y adicionalmente dosificación previa de un catión trivalente												
Comparación 3: Comparación según el documento EP 1849 803 A1												
Ejemplo 1: Orden de dosificación: Catión 1, Polímero K1, Polímero A1												
Ejemplo 2: Orden de dosificación: Catión 2, Polímero K1, Polímero A1												
Ejemplo 3: Orden de dosificación: Polímero K1, Catión 1, Polímero A1												
Ejemplo 4: Orden de dosificación: Mezcla de Catión 1 y Polímero K1, Polímero A1												
Ejemplo 5: Orden de dosificación: Catión 1, Polímero A1, Polímero K1												

Tabla 2a: Dosificación

Ejemplo	Catión trivalente	Dosificación [%]	Polimero catiónico	Dosificación [%]	Polimero anfótero	Dosificación [%]	Polimero comparativo	Dosificación [%]
Comparación 0	--		--		--		Polimero V1	0,04
Comparación 4	--		Polimero K1	0,15	--		Polimero V2	0,15
Comparación 5	Catión 1	0,5	Polimero K1	0,15	--		Polimero V2	0,15
Comparación 6	Catión 1	0,5	--		Polimero A1	0,3	--	
Comparación 7	Catión 1	0,5	--		Polimero A2	0,3	--	
Comparación 8	Catión 1	0,5	--		Polimero A3	0,3		
Comparación 9	Catión 1	0,5	--		--		Polimero V3	0,15
Comparación 10	Catión 1	0,5	--		Polimero A1		Polimero V2	0,15
Ejemplo 6	Catión 1	0,5	Polimero K1	0,15	Polimero A1	0,15	--	
Ejemplo 7	Catión 1	0,5	Polimero K1	0,15	Polimero A2	0,15	--	
Ejemplo 8	Catión 1	0,5	Polimero K1	0,15	Polimero A3	0,15	--	
Ejemplo 9	Catión 1	0,5	Polimero K2	0,15	Polimero A1	0,15	--	
Ejemplo 10	Catión 1	0,5	Polimero K3	0,15	Polimero A1	0,15	--	
Comparación 1: Determinación de valor cero								
Comparación 4: Comparación según el documento DE 10 2004 056 551 A1								
Comparación 5: Comparación de forma análoga al documento DE 10 2004 056 551 A1 y adicionalmente dosificación previa de un catión trivalente								
Comparación 6: Comparación según el documento EP 1 849 803 A1								
Comparación 7: Comparación según el documento JP 54-030913 A1								
Comparación 8: Comparación según el documento JP 54-030913 A1								
Comparación 9: Comparación según el documento JP 02-112498 A1								
Comparación 10: Comparación de forma análoga al documento JP 02-112498 A1								
Ejemplo 6 bis 10: Orden de dosificación en cada caso: catión trivalente, polimero catiónico, polimero anfótero								

ES 2 663 702 T3

Tabla 2b: Resultados para la Tabla 2a

Ejemplo	Aumento de presión de rotura [%]	Aumento de SCT [%]	Aumento de CMT [%]	Aumento de longitud de desgarro en húmedo [m]	Contenido de cenizas [%]	Tiempo de extracción de agua [s]
Comparación 0	--	--	--	--	7,6	58
Comparación 4	19	17	10	136	7,8	51
Comparación 5	15	8	9	123	8,0	50
Comparación 6	24	22	13	34	6,8	78
Comparación 7	13	18	14	60	7,1	60
Comparación 8	17	25	17	75	7,5	82
Comparación 9	7	9	16	98	7,9	50
Comparación 10	8	7	9	126	8,2	38
Ejemplo 6	24	26	23	110	8,0	30
Ejemplo 7	22	23	21	140	7,8	33
Ejemplo 8	23	24	23	135	7,9	40
Ejemplo 9	19	20	19	83	8,2	41
Ejemplo 10	21	19	20	91	7,9	47

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de papel, cartulina y cartón con una elevada resistencia en seco mediante la adición de

- 5 (a) al menos un catión trivalente en forma de una sal,
 (b) al menos un polímero catiónico soluble en agua y
 (c) al menos un polímero anfótero soluble en agua

a la pasta de papel, extracción del agua de la pasta de papel con la formación de la hoja y posterior secado de los productos de papel, **caracterizado porque** el polímero catiónico soluble en agua (b) está seleccionado del grupo de los (i) polímeros que contienen unidades de vinilamina y (ii) polímeros que contienen unidades de etilenimina.

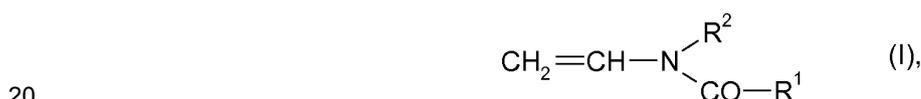
10 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el (a) al menos un catión trivalente está seleccionado de Al^{3+} , Zr^{3+} y Fe^{3+} .

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado porque** el (a) al menos un catión trivalente está en forma de una sal de sulfato de aluminio, poli(cloruro de aluminio) o lactato de aluminio.

15 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el (a) al menos un catión trivalente en forma de una sal se añade a la pasta de papel en cantidades de entre 3 y 100 moles por t de papel seco.

5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** como (i) polímeros que contienen unidades de vinilamina se emplean productos de reacción que se pueden obtener

- mediante polimerización de al menos un monómero de Fórmula



en la que R^1 , $R^2 = H$ o significan alquilo C_1 a C_6 ,

y la posterior escisión parcial o completa de los grupos $-CO-R^1$ de las unidades introducidas mediante polimerización en el polímero de los monómeros (I) con formación de grupos amino

25 y/o

- mediante degradación de Hofmann de polímeros que presentan unidades de acrilamida y/o metacrilamida.

6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado porque** como (i) polímeros que contienen unidades de vinilamina se emplean los productos de reacción que se pueden obtener mediante la polimerización de

(1.) al menos un monómero de Fórmula



en la que R^1 , $R^2 = H$ o significan alquilo C_1 a C_6 ,

(2.) dado el caso al menos otro monómero monoetilénicamente insaturado y

(3.) dado el caso al menos un monómero de efecto reticulante con al menos dos dobles enlaces en la molécula

y la posterior escisión parcial o completa de los grupos $-CO-R^1$ de las unidades introducidas mediante polimerización en el polímero de los monómeros (I) con formación de grupos amino.

35 7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado porque** como (i) polímeros que contienen unidades de vinilamina se emplean los productos de reacción que se pueden obtener mediante la polimerización de *N*-vinilformamida y la posterior escisión de grupos formilo de las unidades de vinilformamida introducidas mediante polimerización en el polímero con formación de grupos amino.

40 8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado porque** como (i) polímeros que contienen unidades de vinilamina se emplean los productos de reacción que se pueden obtener mediante la copolimerización de

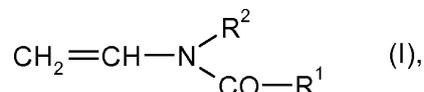
(1.) *N*-vinilformamida y

(2.) acrilonitrilo

45 y la posterior escisión de grupos formilo de las unidades de vinilformamida introducidas mediante copolimerización en el copolímero con formación de grupos amino.

9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado porque** como (i) polímeros que contienen unidades de vinilamina se emplean los productos de reacción que se pueden obtener mediante la polimerización de

(1.) al menos un monómero de Fórmula



- 5 en la que $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}$ o significan alquilo C_1 a C_6 ,
 (2.1) al menos en cada caso un monómero que lleva una función ácido seleccionado de ácidos sulfónicos monoetilénicamente insaturados, ácidos fosfónicos monoetilénicamente insaturados y ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados con 3 a 8 átomos de C en la molécula y/o de sus sales de metal alcalino, de metal alcalinotérreo o de amonio,
 10 (2.2) dado el caso al menos otro monómero neutro y/o catiónico y
 (3.) dado el caso al menos un monómero de efecto reticulante con al menos dos dobles enlaces en la molécula

15 y la posterior escisión parcial o completa de los grupos $-\text{CO}-\text{R}^1$ de las unidades introducidas mediante polimerización en el polímero de los monómeros (I) con formación de grupos amino, ascendiendo el contenido de grupos amino en el copolímero al menos al 5 % en moles por encima del contenido de grupos ácido introducidos mediante polimerización de los monómeros (2.1).

10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado porque** como (i) polímeros que contienen unidades de vinilamina se emplean productos de reacción que se pueden obtener mediante la polimerización de

- 20 (1.) *N*-vinilformamida,
 (2.1) ácido acrílico, ácido metacrílico y/o de sus sales de metal alcalino, de metal alcalinotérreo o de amonio y
 (2.2) dado el caso acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo

y la posterior escisión parcial o completa de grupos formilo de la *N*-vinilformamida introducida mediante polimerización en el polímero con formación de grupos amino, ascendiendo el contenido en grupos amino en el copolímero al menos al 5 % en moles por encima del contenido de grupos ácido introducidos mediante polimerización de los monómeros (2.1).

25 11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado porque** como (i) polímeros que contienen unidades de vinilamina se emplean los productos de reacción que se pueden obtener mediante la degradación de Hofmann de homo- o copolímeros de la acrilamida o de la metacrilamida en medio acuoso en presencia de solución de hidróxido sódico e hipoclorito sódico y la posterior descarboxilación de los grupos carbamato de los productos de reacción en presencia de un ácido.

30 12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** como (ii) polímeros que contienen unidades de etilenimina se emplea al menos un polímero catiónico soluble en agua del grupo de los

- homopolímeros de la etilenimina,
- polietileniminas que se han hecho reaccionar con reticulantes al menos bifuncionales,
- 35 - poliamidoaminas injertadas con etilenimina que se han hecho reaccionar con reticulantes al menos bifuncionales,
- productos de reacción de polietileniminas con ácidos carboxílicos monobásicos hasta dar polietileniminas amidadas,
- productos de adición de Michael de polietilenimininos en ácidos etilénicamente insaturados, sales, ésteres, amidas o nitrilos de ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados,
- 40 - polietileniminas fosfometiladas,
- polietileniminas carboxiladas y
- polietileniminas alcoxiladas.

45 13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado porque** como (ii) polímeros que contienen unidades de etilenimina se emplean homopolímeros de la etilenimina y/o poliamidoaminas injertadas con etilenimina y que se han hecho reaccionar posteriormente con reticulantes al menos bifuncionales.

14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 5 a 13, **caracterizado porque** el (b) al menos un polímero catiónico soluble en agua se emplea en una cantidad del 0,01 al 2,0 % en peso con respecto a la pasta de papel seca.

50 15. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** se emplea como (c) polímeros anfóteros solubles en agua que están formados a partir de al menos tres unidades estructurales:

