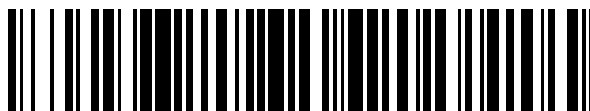


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 690 592**

51 Int. Cl.:

D21H 17/38 (2006.01)
D21H 17/44 (2006.01)
D21H 17/45 (2006.01)
D21H 17/67 (2006.01)
D21H 21/06 (2006.01)
D21H 21/20 (2006.01)
D21H 23/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.07.2013 PCT/EP2013/066120**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **27.02.2014 WO14029593**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.07.2013 E 13745049 (0)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.07.2018 EP 2888404**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de papel, cartulina y cartón**

30 Prioridad:

22.08.2012 EP 12181322

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.11.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ESSER, ANTON y
HÄHNLE, HANS-JOACHIM**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 690 592 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 la fabricación de papel, cartulina y cartón

5 La invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de papel, cartulina y cartón que comprende deshidratar una pasta papelera que contiene al menos un polímero soluble en agua que puede obtenerse mediante la degradación de Hofmann de un polímero que contiene acrilamida y/o metacrilamida, con formación de lámina en la sección de tamiz y posterior prensado del papel en la sección de prensado.

El desarrollo de nuevos procedimientos para la fabricación de papel tiene lugar en varios puntos del procedimiento. Los papeles mejorados se logran con nuevos ingredientes o dosis modificadas. Pero incluso máquinas de papel más rápidas y más veloces plantean nuevas demandas en el procedimiento de fabricación.

10 Un factor limitante en el camino para aumentar aún más la velocidad de las máquinas de papel es la resistencia inicial a la textura húmeda. Limita la fuerza máxima aplicable que se puede ejercer sobre una lámina recién formada en la máquina de papel que ha pasado por las secciones de tamiz y prensado de la máquina y que se está transfiriendo a la sección de secado. En este caso, la lámina debe ser retirada de los rollos de prensado. Con el fin de poder asegurar una operación sin desgarros en una máquina de papel de forma segura, la fuerza de desprendimiento aplicada en este punto debe ser significativamente menor que la resistencia inicial a la textura húmeda del papel húmedo. Un aumento en la resistencia estructural inicial en húmedo permite el uso de mayores fuerzas de extracción y, por lo tanto, un funcionamiento más rápido de la máquina de papel, cf. EP-B-0 780 513.

20 La resistencia inicial de la banda húmeda se refiere a la resistencia de un papel mojado que no se ha secado. Esta es la resistencia de un papel húmedo, como es el caso en la fabricación de papel después de pasar por el tamiz y la sección de prensado de la máquina de papel.

25 En la sección de prensado, el material no tejido húmedo se vierte sobre el fieltro de prensado mediante una ventosa (rodillo de succión o elemento de vacío estático). La tarea del fieltro de prensado es el transporte de la banda fibrosa mediante pinzamientos de diversas modificaciones. Dependiendo del diseño de la sección de prensado y la composición del volumen de papel, el contenido seco de la red es hasta un máximo del 55 %. El contenido seco aumenta con la presión ejercida sobre la banda continua de papel en la red. La presión y, por lo tanto, el contenido seco de la banda de papel puede variarse en un rango relativamente grande en muchas máquinas de papel.

30 Se sabe que la resistencia estructural inicial en húmedo puede aumentarse aumentando el contenido de sólidos del papel en el punto entre las secciones de prensado y secado en el procedimiento de fabricación. También es posible mejorar el contenido de sólidos en este punto del procedimiento mediante aditivos para aumentar el drenaje. Pero hay límites a esta posibilidad.

La WO 2009/156274 enseña el uso de copolímeros anfóteros que pueden obtenerse por copolimerización de N-vinilcarboxamida con comonómeros aniónicos y posterior hidrólisis de la vinilcarboxamida como un aditivo de reserva para aumentar la resistencia en húmedo inicial del papel. El tratamiento se hace, por ejemplo, en papel grueso o fino en el procedimiento de fabricación de papel.

35 La solicitud anterior WO 2012/175392 enseña el uso de copolímeros anfóteros a base de acrilamida que pueden obtenerse copolimerizando la acrilamida con comonómeros aniónicos como un aditivo de reserva para aumentar la resistencia en húmedo inicial del papel. El tratamiento se lleva a cabo en el material espeso en el procedimiento de fabricación del papel. Además, la sección de prensado de la máquina de papel debe ajustarse de manera que el contenido seco de la banda de papel húmedo después de abandonar la sección de prensado exceda un valor mínimo que depende de la composición del material.

40 Además, por ejemplo, se conoce el uso de polímeros obtenidos por la degradación de Hofmann de un polímero que contiene acrilamida y/o metacrilamida para la solidificación.

45 La invención tiene por objetivo aumentar la fabricación de papel, la resistencia estructural inicial en húmedo de la banda de papel aún húmeda antes de la transición a la sección de secado, con el fin de alcanzar velocidades de máquina más altas en comparación con procedimientos conocidos en el procedimiento de fabricación de papel.

50 Por consiguiente, se ha encontrado un procedimiento para fabricar papel, cartulina y cartón que comprende deshidratar un material que contiene carga que contiene al menos un polímero soluble en agua para formar una lámina en la sección de tamiz y luego presionar el papel en la sección de prensado para producir un material que tiene una concentración de pulpa en la sección de prensado en el rango de 20 a 40 g/l dosificando al menos un polímero soluble en agua, diluyendo luego el material diluido a una concentración de pulpa en el rango de 5 a 15 g/l, deshidratar el papel diluido para formar una lámina y la lámina en la sección de prensado es llevada a un contenido de sólidos $G(x)$ % en peso o mayor y $G(x)$ se calcula según

$$G(x) = 48 + (x - 15) \cdot 0,4$$

En la x es el valor numérico del contenido de carga del papel, cartulina o cartón seco (en % en peso)

y G(x) representa la cantidad de sólidos mínimos (en % en peso) sobre los que se prensa la lámina,

en el que el polímero soluble en agua se puede obtener mediante la degradación de Hofmann de un polímero que contiene acrilamida y/o metacrilamida y opcionalmente un posterior entrecruzamiento,

5 con la condición de que con un contenido de carga del 15 % en peso o menos en la sección de prensado, se presione al menos un contenido de sólidos del 48 % en peso,

en el que el polímero soluble en agua se agrega a la pulpa a una concentración de pulpa en el intervalo de 20 a 40 g/l y antes de la adición de una carga.

10 El término "pulpa de papel" se entiende a continuación como una mezcla de agua y material fibroso que, dependiendo de la etapa en el procedimiento de fabricación del papel, cartulina o cartón, contiene adicionalmente el polímero soluble en agua, carga y opcionalmente auxiliares para papel.

El contenido seco del papel se entiende como el contenido de sólidos de papel, cartulina o cartón y material fibroso con el procedimiento de cabina de calentamiento según se determina de acuerdo con DIN EN ISO 638 DE.

15 En el contexto de esta solicitud, el término pigmento se usa como sinónimo del término carga, ya que en la fabricación de papel los pigmentos se usan como cargas. Bajo carga está comprendido, como es habitual en la fabricación de papel, el pigmento inorgánico.

El procedimiento de la invención se usa para producir papel, cartulina y cartón que comprende deshidratar una pulpa de papel que contiene carga. El contenido de carga (x) del papel, cartulina y cartón puede ser de 5 a 40 % en peso, con base en papel, cartulina o cartón.

20 De acuerdo con una realización preferida, se prefiere un procedimiento para la fabricación de papel, cuyo contenido de carga es del 20 al 30 % en peso. Tal papel es, por ejemplo, papel sin madera.

De acuerdo con una realización preferida adicional, se prefiere un procedimiento para la fabricación de papel cuyo contenido de carga es del 10 al 20 % en peso. Dichos papeles se usan principalmente como papeles de embalaje.

25 De acuerdo con una realización preferida adicional, se prefiere un procedimiento para la fabricación de papel cuyo contenido de carga es de 5 a 15 % en peso. Tales papeles se utilizan principalmente para la impresión de periódicos.

De acuerdo con una realización preferida adicional, se prefiere un procedimiento para la fabricación de papel, cuyo contenido de carga es del 25 al 40 % en peso, por ejemplo, papeles SC.

30 La pulpa acuosa de papel que contiene al menos un polímero soluble en agua, pulpa y carga, se deshidrata en la sección de tamiz para formar una lámina y la lámina se prensa en la sección de prensado, es decir, se deshidrata adicionalmente. La eliminación de agua en la sección de prensado tiene lugar hasta un contenido seco límite, pero también puede ir más allá. Este límite inferior del contenido de sólidos hasta el cual se debe prensar el producto también se denomina en lo sucesivo contenido seco límite o también como contenido seco límite G(x) y se basa en la lámina prensada que es una mezcla de papel y agua. Este contenido seco límite hasta al menos la deshidratación, depende de la cantidad de carga. Por lo tanto, el contenido seco límite G(x) para un papel que tiene un contenido de
35 carga de 30 o 15 % en peso calculado de acuerdo con la fórmula

$$G(x) = 48 + (x - 15) \cdot 0,4$$

para

$$G(30) = 48 + (30 - 15) \cdot 0,4 = 54$$

o también

40 $G(15) = 48 + (15 - 15) \cdot 0,4 = 48.$

En otras palabras, en la fabricación de papel que tiene un contenido de carga del 30 % en peso, de acuerdo con la invención, la parte prensada se prensa hasta un contenido de sólidos de al menos 54 % en peso para obtener papel con buena resistencia estructural inicial en húmedo.

45 Por el contrario, de acuerdo con la invención, en la fabricación de papel que tiene un contenido de carga de 15 o menor en la sección de prensado, se prensa un contenido de sólidos de al menos 48 % en peso para obtener papel con buena resistencia estructural inicial en húmedo.

Según una realización de la invención, para la fabricación de papel, cartulina y cartón que tiene un contenido de carga de 17 a 32 % en peso, se prensa al menos hasta un contenido de sólidos en el intervalo de 49 a 55 % en peso en la sección de prensado.

5 Según otra realización de la invención, para la fabricación de papel, cartulina y cartón que tiene un contenido de carga del 15 % en peso o menos en la sección de prensado, se prensa al menos hasta un contenido de sólidos del 48 % en peso.

10 Las pulpas se tratan de acuerdo con la invención dosificando el polímero soluble en agua en la pulpa a una concentración de pulpa en el intervalo de 20 a 40 g/l. Bajo una concentración de pulpa de 20 a 40 g/l (corresponde a una concentración de pulpa de 2 a 4 % en peso con base en la pulpa acuosa) se entiende habitualmente la fabricación de papel del material grueso. Este se distingue del material delgado, que se entenderá a continuación como una concentración de pulpa en el rango de 5 a 15 g/l. Después del tratamiento con un polímero soluble en agua, la pulpa se diluye con agua hasta una concentración de pulpa en el rango de 5 a 15 g/L.

15 De acuerdo con la invención, se pueden usar pulpas nativas y/o recuperadas como material fibroso. Pueden usarse, por ejemplo, todas las pulpas de coníferas y maderas duras comúnmente usadas en la industria del papel. Pulpa, pulpa blanqueada y sin blanquear y pulpa de todas las plantas anuales. La pulpa de madera incluye, por ejemplo, madera triturada, pulpa termomecánica (TMP), pulpa quimioterapéutica (CTMP), madera triturada a presión, semipulpa, pulpa de alto rendimiento y pulpa mecánica refinada (RMP). Como pulpa, entran en consideración, por ejemplo, pulpas de sulfato, sulfito y soda. Preferiblemente, se usa pasta no blanqueada, también denominada pasta *Kraft* no blanqueada. Las plantas anuales adecuadas para la fabricación de materiales fibrosos son, por ejemplo, arroz, trigo, caña de azúcar y kenaf. El papel usado también se puede usar para hacer las pulpas, ya sea solo o mezclado con otras pulpas. Por ejemplo, el papel usado puede provenir de un procedimiento de destintado. Pero no es necesario que el papel usado sea sometido a dicho procedimiento. Además, también es posible partir de mezclas de pulpas de un material primario y reciclados recubiertos.

25 En el caso de pulpa blanqueada o no blanqueada, se puede usar una pulpa con una pureza de 20 a 30 SR. Como regla general, se utiliza una pulpa con una pureza de aproximadamente 30 SR, que se muele durante la fabricación de la pulpa. Preferiblemente, se usa pulpa que tiene una pureza de ≤ 30 SR.

30 El tratamiento de la pulpa con el polímero soluble en agua se lleva a cabo en suspensión acuosa, preferiblemente en ausencia de otros productos químicos de procedimiento comúnmente utilizados en la fabricación de papel. Se lleva a cabo en el procedimiento de fabricación de papel añadiendo al menos un polímero soluble en agua a una pulpa de papel acuosa que tiene una concentración de pulpa de 20 a 40 g/l. Particularmente preferida es una variante de procedimiento en la que se añade un polímero soluble en agua a la pulpa de papel acuosa en un momento anterior a la adición de la carga. Con preferencia muy particular, la adición tiene lugar después de la adición del agente de resistencia en seco, por ejemplo, almidón.

35 Los polímeros solubles en agua se añaden preferiblemente en una cantidad de 0,05 a 5,00 % en peso, con base en pulpa (sólida).

Las tasas de aplicación típicas son, por ejemplo, de 0,5 a 50 kg, preferiblemente de 0,6 a 10 kg de al menos un polímero soluble en agua, por tonelada de pulpa seca. Con particular preferencia, las cantidades de polímero soluble en agua usadas son de 0,6 a 3 kg de polímero (sólidos), con relación a una tonelada de pulpa seca.

40 El tiempo de exposición del polímero soluble en agua a una pulpa pura después de la dosificación hasta la formación de lámina es, por ejemplo, de 0,5 segundos a 2 horas, preferiblemente de 1,0 segundos a 15 minutos, más preferiblemente de 2 a 20 segundos.

45 Además del polímero soluble en agua, se agrega pigmento inorgánico como carga a la pulpa. Pigmentos inorgánicos adecuados son todos los pigmentos habitualmente utilizables en la industria papelera a base de óxidos, silicatos y/o carbonatos metálicos, en particular de pigmentos del grupo que consiste en carbonato de calcio que está en forma de cal (GCC), mármol o carbonato de calcio precipitado (PCC), talco, caolín, bentonita, blanco satinado, sulfato de calcio, sulfato de bario y dióxido de titanio. También es posible usar mezclas de dos o más pigmentos.

50 De acuerdo con la invención, se usan pigmentos inorgánicos que tienen un tamaño medio de partícula (promedio en volumen) $\leq 10 \mu\text{m}$, preferiblemente de 0,3 a 5 μm , en particular de 0,5 a 2 μm . La determinación del tamaño de partícula promedio (promedio volumétrico) de los pigmentos inorgánicos y de las partículas de la composición en polvo se lleva a cabo generalmente en el contexto de este documento mediante el procedimiento de dispersión de luz cuasielástica (DIN-ISO 13320-1), por ejemplo con un Mastersizer 2000 de Malvern Instruments Ltd. ,

El pigmento inorgánico se dosifica preferiblemente después de la adición del polímero soluble en agua. La adición se lleva a cabo de acuerdo con una realización preferida en la etapa en la que la pulpa ya está presente como un material delgado, es decir, a una concentración de pulpa de 5 a 15 g/l.

Según una realización preferida adicional, el pigmento inorgánico se dosifica tanto en la materia fina como en la espesa, en donde la relación de las dos cantidades de adición (adición de materia espesa/adición de material delgado) es preferiblemente de 5/1 a 1/5.

5 Además del polímero soluble en agua, los auxiliares de papel convencionales pueden mezclarse opcionalmente con el material de papel, generalmente a una concentración de pulpa de 5 a 15 g/l. Los auxiliares de papel convencionales son, por ejemplo, agentes de encolado, agentes de resistencia en húmedo, adyuvantes de retención catiónicos o aniónicos basados en polímeros sintéticos, así como sistemas duales, agentes deshidratantes, otros agentes de resistencia en seco, abrillantadores ópticos, antiespumantes, biocidas y tintes de papel. Estos aditivos de papel convencionales se pueden usar en las cantidades habituales.

10 Como agente de encolado se mencionarán dímero de alquilcetona (AKD), anhídrido del ácido alquenilsuccínico (A-SA) y cola de resina.

15 Agentes de retención adecuados son, por ejemplo, micropartículas aniónicas (ácido silícico coloidal, bentonita), poli(acrilamidas aniónicas, poli(acrilamidas catiónicas, almidón catiónico, polietilenimina catiónica o polivinilamina catiónica. Además, es concebible cualquier combinación de los mismos, por ejemplo, sistemas duales que consisten en un polímero catiónico con una micropartícula aniónica o un polímero aniónico con una micropartícula catiónica. Para lograr una alta retención de carga, es aconsejable agregar ayudas de retención de este tipo, que pueden agregarse al material grueso, por ejemplo, pero también al material delgado.

20 Los agentes de resistencia en seco son agentes sintéticos de resistencia en seco tales como polivinilamina, polietilenimina, poli(acrilamida glioxilada (PAM), poli(acrilamidas anfóteras o agentes naturales de resistencia en seco tales como almidón.

25 En la máquina de papel, estos contenidos secos se establecen al pasar por la sección de prensado. En la sección de prensado, la tela no tejida húmeda se vierte sobre el fieltro de prensado mediante una ventosa (rodillo de succión o elemento de vacío estático). La tarea del fieltro de prensado es el transporte de la banda fibrosa mediante pinzamientos de diversas modificaciones. El contenido seco de la banda es, dependiendo del diseño de la sección de la prensa y la composición de la pulpa, hasta un máximo del 55 %. El contenido seco aumenta con la presión ejercida sobre la banda continua de papel en la prensa. La presión y, por lo tanto, el contenido seco de la banda de papel puede variarse en un rango relativamente grande en muchas máquinas de papel.

El polímero soluble en agua utilizado de acuerdo con la invención se puede obtener mediante la degradación de Hofmann de un polímero que contiene acrilamida y/o metacrilamida y opcionalmente un posterior entrecruzamiento.

30 Prepolímero

Estos polímeros que contienen acrilamida y/o metacrilamida, también denominados a continuación prepolímeros, se pueden obtener por copolimerización por radicales libres de una mezcla de monómeros que comprende acrilamida y/o metacrilamida.

35 Los monómeros acrilamida y metacrilamida se basan en la composición monomérica del prepolímero individualmente o como una mezcla en proporciones de 10 % molar a 100 % molar, preferiblemente en proporciones de 20 a 90 % molar, más preferiblemente en proporciones de 30 a 80 % molar en forma copolimerizada.

Preferiblemente, la mezcla de monómeros comprende la siguiente composición:

a) acrilamida y/o metacrilamida (Monómeros a)

40 b) opcionalmente uno o más monómeros monoetilénicamente insaturados cuya unidad estructural correspondiente en el polímero es estable bajo las condiciones de reacción de degradación de Hofmann y/o DADMAC (cloruro de dialildimetilamonio) (Monómero b),

c) opcionalmente uno o más compuestos que tienen dos o más radicales etilénicamente insaturados, y sus unidades estructurales correspondientes en el polímero son estables en las condiciones de reacción de degradación de Hofmann, en donde DADMAC no está incluido (monómeros c).

45 Monómeros monoetilénicamente insaturados cuyas unidades estructurales correspondientes en el polímero son estables en las condiciones de reacción de la degradación de Hofmann son, por ejemplo, nitrilos de ácidos mono- y dicarboxílicos α , β -etilénicamente insaturados, tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo, amidas de ácidos monocarboxílicos α , β -etilénicamente insaturados y su N-álquil y N,N-dialquil derivados, N-vinil lactamas, heterociclos que contienen nitrógeno, vinil aromáticos, C₂-C₈ monoolefinas, ácidos mono- y dicarboxílicos α , β -etilénicamente insaturados y sus sales, anhídridos de ácidos mono, dicarboxílicos α , β -etilénicamente insaturados, ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados y sus sales, ácidos fosfónicos etilénicamente insaturados y sus sales.

Ejemplos de miembros de este grupo (b) son, por ejemplo, N-metil(met)acrilamida, N-etil(met)acrilamida, n-propil(met)acrilamida, N-(n-butil)(met)acrilamida, tert-butil(met)acrilamida, n-octil (met) acrilamida, 1,1,3,3-tetrametilbutil(met)acrilamida, etilhexil(met)acrilamida, N, N-dimetilacrilamida, N, N-dimetilmetacrilamida, N-

- vinilformamida, N-vinilacetamida, N-metil-N-vinilacetamida y mezclas de los mismos. También son adecuados como monómeros (b) 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-(diethylamino)etil]acrilamida, N-[2-(diethylamino)etil]metacrilamida y mezclas de los mismos.
- Los monómeros (b) adecuados también son N-vinil-lactamas y sus derivados pueden tener, por ejemplo, uno o más sustituyentes C₁-C₆-alquilo (como se define arriba).
- Estos incluyen 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 mezclas de los mismos.
- Otros monómeros (b) adecuados son N-vinilimidazoles y alquilvinilimidazoles, en particular metilvinilimidazoles tales como, por ejemplo, 1-vinil-2-metilimidazol, 3-vinilimidazol N-óxido, 2- y 4-vinilpiridina N-óxidos y también derivados de betaína y productos de cuaternización de los mismos monómeros.
- También es adecuado el cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC).
- Otros monómeros adicionales adecuados son 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.
- También son adecuados los monómeros que llevan al menos una función ácida, esto es, al menos un grupo de ácido sulfónico, grupo de ácido fosfónico o grupo de ácido carboxílico. También son adecuadas las sales de los compuestos mencionados anteriormente. A modo de ejemplo se pueden mencionar:
- ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido acrilamidometileno fosfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido vinilfosfónico, CH₂=CH-NH-CH₂-PO₃H, éster monometílico del ácido vinilfosfónico, ácido alilfosfónico, monometil alilfosfonato, ácido acrilamidometilpropilfosfónico.
- También son adecuados ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados que tienen de 3 a 8 átomos de carbono y las sales solubles en agua tales como sales de metales alcalinos, alcalinotérreos o de amonio de estos ácidos carboxílicos y los anhídridos carboxílicos monoetilénicamente insaturados en consideración. Este grupo de monómeros incluye, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido dimetacrílico, ácido etacrílico, ácido α -cloroacrílico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido mesacónico, ácido citracónico, ácido glutacónico, ácido aconítico, ácido metilmalónico, ácido alilacético, ácido vinilacético y ácido crotónico.
- Los monómeros que llevan grupos ácidos pueden estar presentes en forma no neutralizada, parcialmente neutralizada o completamente neutralizada, en los que uno o ambos protones de los ácidos fosfónicos pueden neutralizarse mediante bases adecuadas.
- Las bases adecuadas para la neutralización parcial o completa de los grupos ácidos de los monómeros son, por ejemplo, bases de metales alcalinos o alcalinotérreos, amoníaco, aminas y/o alcanolaminas. Ejemplos de estos son hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, hidrogenocarbonato de sodio, hidrogenocarbonato de potasio, hidróxido de magnesio, óxido de magnesio, hidróxido de calcio, óxido de calcio, trietanolamina, etanolamina y morfolina.
- Los monómeros de este grupo (b) se pueden usar solos o en una mezcla.
- Los monómeros monoetilénicamente insaturados preferidos cuyas unidades estructurales correspondientes son estables en las condiciones de reacción de degradación de Hofmann del polímero son, por ejemplo, nitrilos de ácidos mono- y dicarboxílicos α , β -etilénicamente insaturados, tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo, amidas de ácidos monocarboxílicos α , β -etilénicamente insaturados y sus N-alquilo y N, N-dialquil derivados, N-vinil lactamas y DADMAC.
- Los prepolímeros contienen preferiblemente al menos 5 % molar, preferiblemente al menos 10 % molar y preferiblemente como máximo 90 % molar, preferiblemente en la mayoría de 70 % molar y en una forma particularmente preferida como máximo 50 % molar de uno o más monómeros monoetilénicamente insaturados, la unidad estructural correspondiente en el polímero es estable en las condiciones de reacción de la degradación de Hofmann, (monómero b) copolimerizado, con base en los moles totales de monómeros (a y b).
- Además, los prepolímeros pueden usarse en cantidades de hasta 5 % en peso, preferiblemente hasta 3 % en peso, en particular hasta 1 % en peso, muy particularmente preferiblemente hasta 1 % en peso y al menos 0,0001 % en peso, en particular al menos 0,001 % en peso, con base en el peso total de los monómeros a y b usados para la polimerización, de compuestos que tienen dos o más radicales etilénicamente insaturados cuyas unidades

estructurales correspondientes en el polímero son estables en las condiciones de reacción de la degradación de Hofmann en forma copolimerizada, no incluyéndose el DADMAC (monómero c).

5 Tal modificación de los prepolímeros por copolimerización de compuestos que tienen dos o más radicales etilénicamente insaturados cuyas unidades estructurales correspondientes en el polímero son estables bajo las condiciones de reacción de la degradación de Hofmann se consigue, por ejemplo, con metilénbisacrilamida, trialilamina, cloruro de tetraalilamonio o N, N'-divinilpropilénurea.

La mezcla de monómeros utilizada para preparar el prepolímero tiene de forma particularmente preferible la siguiente composición:

30 hasta Acrilamida y/o metacrilamida (monómeros a) y
95 % molar

5 hasta 70 uno o más monómeros monoetilénicamente insaturados cuya unidad estructural correspondiente en el
% molar polímero es estable bajo las condiciones de reacción de la degradación de Hofmann y/o cloruro de dialildimetilamonio (monómero b)

10 y hasta 1,0 % en peso con base en el peso total de los monómeros a y b de uno o más compuestos que tienen dos o más radicales etilénicamente insaturados cuyas unidades estructurales correspondientes en el polímero son estables en las condiciones de reacción de la degradación de Hofmann.

En una realización preferida adicional, la mezcla de monómeros utilizada para preparar el prepolímero tiene la siguiente composición:

50 hasta Acrilamida y/o metacrilamida y
90 % molar

10 hasta uno o más monómeros monoetilénicamente insaturados cuya unidad estructural correspondiente en el
50 % molar polímero es estable bajo las condiciones de reacción de la degradación de Hofmann y/o cloruro de dialildimetilamonio (monómero b)

15 y hasta 1,0 % en peso con base en el peso total de los monómeros a y uno o más compuestos que tienen dos o más radicales etilénicamente insaturados cuyas unidades estructurales correspondientes en el polímero son estables en las condiciones de reacción de la degradación de Hofmann.

En particular, para la preparación del prepolímero, se prefiere una mezcla de monómeros de la siguiente composición:

60 hasta 80 % molar Acrilamida y/o metacrilamida (monómero a)

20 hasta 40 % molar Cloruro de dialildimetilamonio (monómero b)

20 y opcionalmente de 0,001 a 0,1 % en peso, con base en la cantidad total de monómero a y monómero b de uno o más compuestos seleccionados de metilénbisacrilamida, trialilamina, cloruro de tetraalilamonio, N, N'-divinilpropilénurea.

25 Los prepolímeros se pueden preparar mediante polimerización en solución, precipitación, suspensión, gel o emulsión. Se da preferencia a la polimerización en solución en medios acuosos. Los medios acuosos adecuados son agua y mezclas de agua y al menos un disolvente miscible en agua, por ejemplo, un alcohol tal como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, etc.

Las temperaturas de polimerización están preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 30 a 200 °C, más preferiblemente de 40 a 110 °C. La polimerización se lleva a cabo generalmente bajo presión atmosférica, pero también puede proceder a presión reducida o elevada. Un rango de presión adecuado es de 0,01 MPa a 1 MPa.

Los monómeros (b) que contienen grupos ácidos se usan preferiblemente en forma de sal.

30 Para preparar los polímeros, los monómeros se pueden polimerizar con la ayuda de iniciadores de radicales libres.

35 Como iniciadores para la polimerización por radicales, pueden usarse peroxo y/o azocompuestos usuales para este fin, por ejemplo, peroxodisulfatos de metal alcalino o de amonio, peróxido de diacetilo, peróxido de dibenzoilo, peróxido de succinilo, peróxido de di-tert-butilo, perbenzoato de tert-butilo, perpivalato de tert-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de tert-butilo, permalato de tert-butilo, hidroperóxido de cumeno, peroxidicarbamato de diisopropilo, peróxido de bis(o-toluilo), peróxido de didecanoilo, peróxido de dioctanoilo, peróxido de dilauroilo, perisobutirato de tert-butilo, peracetato de tert-butilo, peróxido de di-tert-amilo hidroperóxido de tert-butilo, azo-bis-isobutironitrilo,

dihidrocloruro de azo-bis (2-amidonopropano) o 2-2'-azobis (2-metil-butironitrilo). También son adecuadas mezclas de iniciadores o sistemas iniciadores rédox, por ejemplo, ácido ascórbico/sulfato ferroso/peroxodisulfato de sodio, hidroperóxido de tert-butilo/disulfito de sodio, hidroperóxido de tert-butilo/hidroximetanosulfonato de sodio, H₂O₂/CuI.

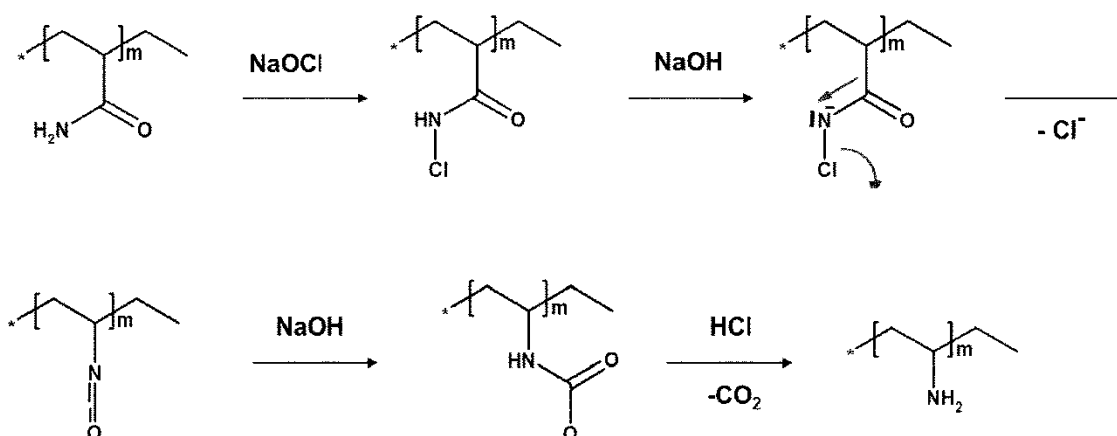
Para ajustar el peso molecular, la polimerización puede llevarse a cabo en presencia de al menos un regulador. Como regulador, pueden usarse compuestos usuales conocidos en la técnica, tales como, por ejemplo, compuestos de azufre, ejemplo, mercaptoetanol, 2-etilhexil tioglicolato, ácido tioglicólico, hipofosfito de sodio, ácido fórmico o dodecilmercaptano y tribromclorometano u otros compuestos que actúan regulando el peso molecular de los polímeros obtenidos.

El peso molecular del prepolímero soluble en agua es, por ejemplo, al menos 50000, preferiblemente al menos 100000 daltons y en particular al menos 500000 daltons. Los pesos moleculares del prepolímero son entonces, por ejemplo, 50000 a 10 millones, preferiblemente 100000 a 5 millones (según lo determinado por dispersión de luz). Este rango de masa molar corresponde, por ejemplo, a valores de K de 50 a 300, preferiblemente de 70 a 250 (determinados según H. Fikentscher en solución de sal común acuosa al 5 % a 25 °C y una concentración de polímero de 0,1 % en peso).

15 Degradación de Hofmann

La degradación de Hofmann (también denominada reordenamiento de Hofmann) es entendida por los expertos en la técnica como la degradación de las amidas de ácidos primarios a aminas con la pérdida de un átomo de carbono (Römpp Online, versión 3.12). En la degradación de Hofmann, los grupos amida del prepolímero se hacen reaccionar con hipohalogenuros en condiciones alcalinas y luego los carbamatos formados se descarboxilan por acidificación para dar grupos amino.

20



Tales polímeros son conocidos, por ejemplo, por los documentos EP-A-0 377 313 y WO-A-2006/075115. La preparación de polímeros que contienen grupos vinilamina se describe, por ejemplo, en la patente de los Estados Unidos WO-A-2006/075115, página 4, línea 25 a página 10, línea 22 y en los ejemplos en las páginas 13 y 14, cuyo contenido se incorpora expresamente como referencia.

25

La degradación de Hofmann se lleva a cabo preferiblemente en solución acuosa. Se usan 0,1 a 2,0, preferiblemente 0,8 a 1,1, particularmente preferiblemente 1,0 equivalentes molares de hipohalogenuro por equivalente molar de grupo amida. La base fuerte se usa en cantidades de 1,0 a 4,0 equivalentes molares por equivalente molar de grupo amida, preferiblemente de 1,5 a 3,0 equivalentes molares, más preferiblemente de 2,0 a 2,5 equivalentes molares.

Por ejemplo, se usan hipoclorito de sodio (NaOCl) e hipobromito de sodio (NaOBr) como hipohalogenuros, prefiriéndose NaOCl. Se usan hidróxidos alcalinos, hidróxidos alcalinotérreos y óxidos alcalinotérreos como la base fuerte.

30

La degradación de Hofmann del polímero se produce, por ejemplo, en el intervalo de temperatura de -15 a 90 °C, preferiblemente -5 a 40 °C, opcionalmente en presencia de sales de amonio cuaternario como estabilizador para prevenir la reacción secundaria de los grupos amino resultantes con los grupos amida del polímero de partida. Una vez completada la reacción con hidróxido de metal alcalino/hipoclorito de metal alcalino, la solución de reacción acuosa se pasa a un reactor en el que se introduce un ácido para la descarboxilación del producto de reacción. El pH del producto de reacción que contiene unidades de vinilamina se ajusta a un valor de 2 a 7.

35

El polímero soluble en agua obtenido por la degradación de Hofmann de un polímero que contiene acrilamida y/o metacrilamida se puede usar en el procedimiento de acuerdo con la invención.

40

De acuerdo con una variante adicional, el polímero obtenido mediante la degradación de Hofmann de un polímero que contiene acrilamida y/o metacrilamida se entrecruza adicionalmente.

Entrecruzamiento adicional

5 Para aumentar el peso molecular del polímero degradado de Hofmann y para conseguir estructuras de polímero ramificadas, el polímero degradado de Hofmann puede someterse a reacción posterior con agentes de entrecruzamiento. Los agentes de entrecruzamiento son compuestos que portan al menos dos grupos reactivos que pueden reaccionar con los grupos amino primarios del producto de Hofmann.

10 Como agentes de entrecruzamiento entran en consideración, por ejemplo, epóxidos multifuncionales tales como éteres bisglicídicos de óxidos de oligo o polietileno u otros alcoholes multifuncionales tales como glicerol o azúcares, ésteres de ácidos carboxílicos multifuncionales, isocianatos multifuncionales, ésteres de ácidos acrílicos o metacrílicos polifuncionales, amidas multifuncionales de ácido acrílico o metacrílico, epiclorohidrina, haluros de ácidos multifuncionales, nitrilos multifuncionales, éteres de α , ω -clorohidrina de óxidos de oligómero o polietileno u otros alcoholes multifuncionales tales como glicerol o azúcares, divinilsulfona, anhídrido maleico o ω -halógeno-cloruro de halógeno-carbono, haloalcanos multifuncionales, en particular α , ω -dicloroalcanos y carbonatos tales como carbonato de etileno o carbonato de propileno. Otros agentes de entrecruzamiento están en WO-A-97/25367, páginas 8 a 16.

15 Los agentes de entrecruzamiento preferidos son epóxidos multifuncionales tales como bisglicidil éteres de óxido de oligo o polietileno u otros alcoholes multifuncionales tales como glicerol o azúcares.

Los agentes de entrecruzamiento se usan opcionalmente en cantidades de hasta 5,0 % en peso, preferiblemente de 20 ppm a 2 % en peso, con base en el polímero obtenido por la degradación de Hofmann.

20 El procedimiento de acuerdo con la invención permite una operación sin desgarros en la máquina de papel. El resultado en la banda de papel de procedimiento o en la lámina de papel muestra una resistencia estructural en húmedo significativamente aumentada.

Los siguientes ejemplos están destinados a explicar la presente invención con más detalle. Los porcentajes en los ejemplos son en peso a menos que se especifique lo contrario.

Ejemplos

25 La preparación de los polímeros tiene lugar en los tres pasos sucesivos:

- a) preparación del prepolímero
 - b) degradación de Hofmann del prepolímero
- y opcionalmente un entrecruzamiento posterior.

Preparación del polímero I

30 a) Preparación del prepolímero I (70 % molar de acrilamida y 30 % molar de DADMAC (cloruro de dialildimetilamonio)-no ramificado)

35 Un aparato de vidrio de 2 l con agitador de ancla, condensador de reflujo, termómetro interno y tubo de entrada de nitrógeno se cargó con 295,5 g de agua destilada, 189,6 g de una solución acuosa de DADMAC al 65 % en peso y 1,0 g de ácido fosfórico al 75 % en peso. Con la adición de 0,4 g de hidróxido de sodio, el pH se ajustó a 3. Introduciendo nitrógeno, se desoxigenó el contenido mientras se calentaba a la temperatura de polimerización de 75 °C. Al mismo tiempo, se introdujeron las siguientes alimentaciones:

Alimentación 1: Mezcla de 253,0 g de una solución de acrilamida al 50 % en peso, 60,0 g de agua destilada y 0,9 g de hidróxido de sodio

Alimentación 2: 100g de una solución acuosa de bisulfito al 0,6 % en peso

Alimentación 3: 100g de una solución acuosa de persulfato de sodio al 0,88 % en peso

40 Las tres alimentaciones se iniciaron al mismo tiempo. La alimentación 1 se midió en un período de 2 horas mientras que las alimentaciones 2 y 3 se midieron en un período de 5 horas. Posteriormente, la temperatura de la mezcla se elevó a 85 °C. Después del final de las alimentaciones 2 y 3, el contenido se mantuvo a 85 °C durante una hora adicional y luego se enfrió.

Se obtuvo una solución de prepolímero transparente y viscosa que tenía un contenido de sólidos de 25,6 % en peso y una viscosidad de 50000 mPas (viscosidad Brookfield LV, husillo 4, 6 rpm, RT).

b) Degradación de Hofmann del prepolímero

250,0 g del prepolímero I obtenido en a) se cargaron inicialmente en un matraz de tres cuellos con termómetro interno y agitador de paletas y se enfriaron a 8 °C con agitación constante, con la ayuda de una mezcla de hielo/sal.

5 Se preparó la siguiente alimentación: 234,5 g de una solución acuosa de NaOCl al 14,1 % en peso y 20,5 g de agua destilada se colocaron en un vaso de precipitados y se enfriaron a 5 °C usando un baño de hielo. Con agitación constante, se añadieron lentamente gota a gota 71,1 g de una solución de hidróxido de sodio al 50 % en peso, de modo que la temperatura pudiera mantenerse por debajo de 10 °C.

10 Esta alimentación se añadió gota a gota desde un embudo de goteo enfriado (<10 °C), durante 80 minutos, a la muestra de prepolímero enfriada, de modo que la temperatura durante la adición se mantuvo en el intervalo de 8-10 °C. Posteriormente, la mezcla de reacción se calentó a 20 °C en 10 minutos y se mantuvo a 20 °C durante 30 minutos. Posteriormente, se añadieron 558,1 g de esta mezcla gota a gota con agitación constante a 135 g de ácido clorhídrico al 37 %, observándose una fuerte liberación de gas. Finalmente, el pH de la solución resultante se ajustó a pH 3,5 con 10,0 g de solución de hidróxido de sodio al 25 % en peso.

15 Se obtuvo una solución clara y ligeramente viscosa de polímero I que tenía un contenido de polímero de 8,6 % en peso y una viscosidad de 39 mPas (viscosidad Brookfield LV, husillo 1, 60 rpm, RT).

Preparación del polímero II (entrecruzamiento posterior)

20 309,8 g del polímero I se colocaron en un matraz de tres cuellos de 500 ml con agitador de paletas y se ajustaron a pH 8,5 por adición de 6,8 g de una solución de hidróxido de sodio al 50 % en peso. La mezcla se calentó entonces a 45°C y se añadieron 0,29 g de Grillbond G 1701 (EMS). Después de agitar durante 30 minutos a 45°C, la temperatura se elevó a 55°C y la mezcla se mantuvo a 55°C durante 2 horas. Dentro de este tiempo, se observó un aumento en la viscosidad. Al final de las 2 horas, la reacción se enfrió a temperatura ambiente y el pH se ajustó a pH 3,0 mediante la adición de 8,0 g de ácido clorhídrico al 37 %.

Se obtuvo una solución clara y ligeramente viscosa de polímero II que tenía un contenido de polímero de 8,2 % en peso, una viscosidad de 190 mPas (viscosidad Brookfield LV, husillo 2, 60 rpm, RT).

25 Preparación del polímero III

a) Preparación del prepolímero III (70 % molar de acrilamida y 30 % molar de DADMAC, trialilamina como monómero c)

30 Se colocaron 155,8 g de agua destilada, 189,6 g de una solución acuosa al 65 % en peso de DADMAC y 1,0 g de ácido fosfórico al 75 % en peso en un aparato de vidrio de 2 l con agitador de ancla, condensador de reflujo, termómetro interno y tubo de entrada de nitrógeno. Añadiendo 0,4 g de NaOH, el pH se ajustó a 3. Introduciendo nitrógeno, el contenido se desoxigenó mientras se calentaba a la temperatura de polimerización de 75 °C.

Se proporcionaron las siguientes alimentaciones:

Alimentación 1: 0,5 g La trialilamina se disolvió en 160,0 g de agua destilada con la adición de 0,75 g de ácido fosfórico al 75 % en peso. Posteriormente, se añadieron 253,0 g de una solución de acrilamida al 50 % en peso y el pH se ajustó por medio de 0,4 g de solución de hidróxido de sodio al 25 % en peso a 4,0.

Alimentación 2: 120 g de una solución acuosa de bisulfito al 0,6 % en peso

Alimentación 3: 120,6 g de una solución acuosa de persulfato de sodio al 0,88 % en peso

35 Las 3 alimentaciones se iniciaron al mismo tiempo. La alimentación 1 se añadió en 3 horas mientras que las alimentaciones 2 y 3 se alimentaron en 6 horas. Después del final de la adición de la alimentación 2, la temperatura se aumentó a 85°C y se mantuvo durante otra hora a esta temperatura y luego se enfrió.

Se obtuvo una solución de prepolímero transparente y viscosa que tenía un contenido de sólidos del 25,5 % y una viscosidad de 15.800 mPas (viscosidad Brookfield LV, husillo 4, 6 rpm, RT).

b) Degradación de Hofmann del prepolímero III

40 250,0 g del prepolímero III de acuerdo con a) se colocaron en un matraz de tres bocas con agitador de paletas y termómetro interno y se enfriaron con agitación constante con la ayuda de una mezcla de hielo/sal a 8 °C.

Al mismo tiempo, se preparó la siguiente alimentación: con ese fin, se colocaron en un vaso de precipitados 234,5 de una solución acuosa de NaOCl al 14,1 % en peso y 20,5 g de agua destilada y se enfriaron a 5 °C mediante un baño de hielo. Mientras se agitaba continuamente, se añadieron gota a gota 71,1 g de una solución de hidróxido de sodio al 50 % en peso, de modo que la temperatura pudiera mantenerse <10 °C.

- 5 Esta alimentación se añadió gota a gota desde un embudo de goteo enfriado (<10°C) durante 80 minutos hasta que se pudo mantener la temperatura original, durante la adición en el intervalo de 8-10°C. Posteriormente, la mezcla de reacción se calentó a 20°C en 10 min y se mantuvo a 20°C durante 60 min. Posteriormente, se añadieron 566,2 g de esta mezcla gota a gota con agitación constante a 135 g de ácido clorhídrico al 37 %, observándose una fuerte liberación de gas. Finalmente, el pH de la solución resultante se ajustó a pH 3,5 con 12,2 g de solución de hidróxido de sodio al 25 % en peso.

Se obtuvo una solución clara y ligeramente viscosa de polímero III que tenía un contenido de polímero de 8,6 % en peso y una viscosidad de 23 mPas (viscosidad Brookfield LV, husillo 1,60 rpm, RT).

Polímero IV (entrecruzamiento posterior)

- 15 301,8 g del polímero III se colocaron en un matraz de tres cuellos de 500 ml con agitador de paletas y se ajustaron mediante la adición de 6,2 g de una solución de hidróxido de sodio al 50 % en peso a pH 8,5. La mezcla se calentó entonces a 45°C y se añadieron 0,43 g de Grillbond G 1701 (EMS). Después de agitar durante 30 minutos a 45°C, la temperatura se elevó a 55°C y el contenido se mantuvo durante 3 horas a 55°C. Durante este tiempo, se observó un aumento en la viscosidad. Al final de las 3 horas, la reacción se enfrió a temperatura ambiente y el pH se ajustó a 3,0 mediante la adición de 7,4 g de ácido clorhídrico al 37 %.

- 20 Se obtuvo una solución clara y ligeramente viscosa de polímero IV que tenía un contenido de polímero de 8,2 %, una viscosidad de 419 mPas (viscosidad Brookfield LV, husillo 2, 60 rpm, RT).

Preparación del polímero V

a) Preparación del prepolímero V (70 % molar de acrilamida y 30 % molar de DADMAC, trialilamina como monómero c)

- 25 Se colocaron 155,8 g de agua destilada, 189,6 g de una solución acuosa al 65 % en peso de DADMAC y 1,0 g de ácido fosfórico al 75 % en peso en un aparato de vidrio de 2 l con agitador de ancla, condensador de reflujo, termómetro interno y tubo de entrada de nitrógeno. Añadiendo 0,4 g de NaOH, el pH se ajustó a 3. Introduciendo nitrógeno, el contenido se desoxigenó mientras se calentaba a la temperatura de polimerización de 75 °C. Al mismo tiempo, se produjeron las siguientes alimentaciones:

Alimentación 1: 0,25 g de trialilamina se disolvieron en 160,0 g de agua destilada con la adición de 0,75 g de ácido fosfórico al 75 % en peso. Posteriormente, se añadieron 253,0 g de una solución de acrilamida al 50 % en peso y el pH se ajustó por medio de 0,6 g de solución de hidróxido de sodio al 25 % en peso a 4,0.

Alimentación 2: 120 g de una solución acuosa de bisulfito al 0,6 % en peso

Alimentación 3: 120,6 g de una solución acuosa de persulfato de sodio al 0,88 % en peso

- 30 Las 3 alimentaciones se iniciaron sincrónicamente. La alimentación 1 se añadió en 3 horas mientras que las alimentaciones 2 y 3 se alimentaron en 6 horas. Después del final de la alimentación 2, la temperatura se elevó a 85 °C. Después del final de las alimentaciones 2 y 3, el contenido se mantuvo a 85 °C durante una hora adicional y luego se enfrió. Se obtuvo una solución de prepolímero transparente y viscosa que tenía un contenido de sólidos del 25,5 % y una viscosidad de 12.400 mPas (viscosidad Brookfield LV, husillo 4, 6 rpm, RT).

- 35 b) degradación de Hofmann del prepolímero

250,0 g del prepolímero V de acuerdo con a) se colocaron en un matraz de tres bocas con agitador de paletas y termómetro interno y se enfriaron con agitación constante con la ayuda de una mezcla de hielo/sal a 8 °C.

Al mismo tiempo, se produjo la siguiente alimentación:

- 40 Se introdujeron 234,5 de una solución acuosa de NaOCl al 14,1 % en peso y 20,5 g de agua destilada en un vaso de precipitados y se enfriaron a 5 °C mediante un baño de hielo. Mientras se agitaba continuamente, se añadieron lentamente gota a gota 71,1 g de una solución de NaOH al 50 % en peso, de modo que la temperatura pudiera mantenerse <10 °C.

Esta alimentación se añadió gota a gota desde un embudo de goteo enfriado (<10°C) durante 80 minutos hasta que se pudo mantener la temperatura original durante la adición en el intervalo de 8-10°C. Posteriormente, la mezcla de reacción se calentó a 20°C en 10 min y se mantuvo a 20°C durante 60 min. Posteriormente, se añadieron 566,2 g de esta mezcla gota a gota con agitación constante a 135 g de ácido clorhídrico al 37 %, observándose una fuerte liberación de gas. Finalmente, el pH de la solución resultante se ajustó a pH 3,5 con 16,0 g de solución de hidróxido de sodio al 25 % en peso.

Se obtuvo una solución clara y ligeramente viscosa de polímero V que tenía un contenido de polímero de 8,5 %, una viscosidad de 22 mPas (viscosidad Brookfield LV, husillo 1, 60 rpm, RT).

Polímero VI (entrecruzamiento posterior)

10 314,4 g del polímero V se colocaron en un matraz de tres bocas de 500 ml con agitador de paletas y se ajustaron mediante la adición de 6,4 g de una solución de hidróxido de sodio al 50 % en peso a pH 8,5. La mezcla se calentó después a 45°C y se añadieron 0,44 g de Grillbond G 1701 (EMS). Después de agitar durante 30 minutos a 45°C, la temperatura se elevó a 55°C y la aproximación durante 3 horas a 55°C. Dentro de este tiempo, se observó un aumento en la viscosidad. Al final de las 3 horas, la reacción se enfrió a temperatura ambiente y el pH se ajustó a 3,0 mediante la adición de 7,6 g de ácido clorhídrico al 37 %.

Se obtuvo una solución clara y ligeramente viscosa de polímero VI que tenía un contenido de polímero de 8,1 %, una viscosidad de 190 mPas (viscosidad Brookfield LV, husillo 2, 60 rpm, RT).

Polímero VII (85 % molar de acrilamida y 15 % molar de ácido acrílico)

De acuerdo con JP63042998 (véase tabla en la página 624) el producto Hofmann C-4 fue reajustado.

20 Polímero VIII (no según la invención) (el ejemplo comparativo corresponde al polímero I de la solicitud EP nº 11170740.2)

En un matraz de 2 l con 5 cuellos equipado con un agitador de ancla, un termómetro, un condensador descendente y una entrada de nitrógeno, se introdujeron 400 g de agua desionizada. Además, se proporcionaron las siguientes alimentaciones:

Alimentación 1: En un vaso de precipitados, se mezclaron los siguientes componentes:

250 g de agua desionizada

95,6 g de solución acuosa de acrilamida al 50 % en peso

121,9 g de solución acuosa al 80 % en peso de cloruro de acrililoxietiltrimetilamonio

148,1 g 32 % en peso, solución acuosa de acrilato de sodio

0,2 g de solución acuosa al 1 % en peso de ácido dietilentriaminopentaacético El pH se ajustó a 4,1 por adición de aproximadamente 32 g de ácido clorhídrico al 37 %

Alimentación 2: 60,0 g de una solución acuosa al 1 % en peso de dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2-amida-inopropano)

Alimentación 3: 16,5 g de una solución acuosa al 1 % en peso de di hidrocloruro de 2,2'-azobis(2-amida-inopropano)

25 El contenido se calentó a 63°C y la presión se redujo por medio de una bomba de chorro de agua hasta el momento en que el agua entró en ebullición. Las alimentaciones 1 y 2 se iniciaron simultáneamente, la alimentación 1 durante 2 horas y la alimentación 2 durante 3 horas a una temperatura interna constante para el contenido. Después del final de la alimentación 2, la reacción se mantuvo durante otra hora a 63°C, luego se calentó a 72°C y se redujo correspondientemente el vacío. La mezcla de reacción se mantuvo a 72°C durante 2 horas más, luego se añadió la alimentación 3 de una sola vez y se polimerizó posteriormente a 72°C durante 2 horas más. Luego se liberó el vacío, el contenido se diluyó con 500 g de agua desionizada y se enfrió a temperatura ambiente. Durante toda la polimerización, se destilaron 208 g de agua.

35 Se obtuvo una solución transparente, incolora y viscosa de polímero VIII que tiene la composición de 40 % molar de acrilamida, 30 % molar de cloruro de acrililoxietiltrimetilamonio y 30 % molar de acrilato de sodio.

ES 2 690 592 T3

Contenido de cuerpos sólidos: 14,5 % en peso

viscosidad: 10 600 mPas (Brookfield, husillo 7, 50 rpm, temperatura ambiente)

valor de K 120 (0,1 % solución del polímero en una solución salina acuosa al 5 % en peso)

Polímero IX (no según la invención): (El ejemplo comparativo corresponde al polímero II de la solicitud EP nº 11170740.2)

5 En un matraz de 2 l con 5 cuellos equipado con un agitador de ancla, un termómetro, un condensador descendente y una entrada de nitrógeno, se introdujeron 400 g de agua desionizada. Además, se proporcionaron las siguientes alimentaciones:

Alimentación 1: En un vaso de precipitados, se mezclaron los siguientes componentes:

250 g de agua desionizada

119,5 g de solución acuosa de acrilamida al 50 % en peso

113,8 g de solución acuosa al 80 % en peso de cloruro de acrilóiloxietiltrimetilamonio

108,6 g 32 % en peso, solución acuosa de acrilato de sodio

0,2 g de solución acuosa al 1 % en peso de ácido dietilentriaminopentaacético. La adición de aproximadamente 38 g de ácido clorhídrico al 37 % ajustó el pH a 4,1

Alimentación 2: 63,5 g de una solución acuosa al 1 % de dihidrocloruro de 2,2'-azobis (2-amida inopropano)

Alimentación 3: 17,0 g de una solución acuosa al 1 % de dihidrocloruro de 2,2'-azobis (2-amida inopropano)

10 El contenido se calentó a 66°C y la presión se redujo por medio de una bomba de chorro de agua hasta el momento en que el agua llegó a ebullición. Las alimentaciones 1 y 2 se iniciaron simultáneamente, la alimentación 1 durante 2 horas y la alimentación 2 durante 3 horas a una temperatura interna constante para el contenido. Después del final de la alimentación 2, la reacción se mantuvo durante una hora más a 66°C, luego se calentó a 78°C y se redujo correspondientemente el vacío. La mezcla de reacción se mantuvo durante otras 2 horas a 78°C, luego se añadió la alimentación 3 de una vez y se polimerizó adicionalmente a 78°C durante 2 horas. Luego se liberó el vacío, el contenido se diluyó con 500 g de agua desionizada y se enfrió a temperatura ambiente. Durante toda la polimerización, se destilaron 200 g de agua.

15 Se obtuvo una solución transparente, incolora y viscosa del polímero IX que tiene la composición de 50 % molar de acrilamida, 28 % molar de cloruro de acrilóiloxietiltrimetilamonio y 22 % molar de acrilato de sodio.

Contenido de cuerpos sólidos: 14,1 % en peso

viscosidad: 42000 mPas (Brookfield, husillo 7, 50 rpm, temperatura ambiente)

valor de K 125 (solución al 0,1 % del polímero en una solución salina acuosa al 5 %)

Polímero X (no según la invención) (corresponde al polímero III de la solicitud EP nº 11170740.2)

En un matraz de 2 l con 5 cuellos equipado con un agitador de ancla, un termómetro, un condensador descendente y una entrada de nitrógeno, se introdujeron 400 g de agua desionizada. Además, se proporcionaron las siguientes alimentaciones:

Alimentación 1: En un vaso de precipitados, se mezclaron los siguientes componentes:

250 g de agua desionizada

ES 2 690 592 T3

71,7 g de solución acuosa de acrilamida al 50 % en peso

130,1 g de solución acuosa al 80 % en peso de cloruro de acrilolioxietiltrimetilamonio

187,8 g 32 % en peso, solución acuosa de acrilato de sodio

0,2 g de solución acuosa al 1 % en peso de ácido dietilentriaminopentaacético El pH se ajustó a 4,1 mediante la adición de aproximadamente 34 g de ácido clorhídrico al 37 %

Alimentación 2: 60,3 g de una solución acuosa al 1 % en peso de di hidrocloreuro de 2,2'-azobis (2-amida-inopropano)

Alimentación 3: 16,0 g de una solución acuosa al 1 % en peso de di hidrocloreuro de 2,2'-azobis (2-amida-inopropano)

5 El contenido se calentó a 63°C y la presión se redujo por medio de una bomba de chorro de agua hasta el momento en que el agua llegó a ebullición. Las alimentaciones 1 y 2 se iniciaron simultáneamente, la alimentación 1 durante 2 horas y la alimentación 2 durante 3 horas a una temperatura interna constante para el contenido. Después del final de la alimentación 2, la reacción se mantuvo durante otra hora a 63°C, luego se calentó a 72°C y se redujo correspondientemente el vacío. La mezcla de reacción se mantuvo a 72°C durante 2 horas más, luego se añadió la alimentación 3 de una sola vez y se polimerizó posteriormente a 72°C durante 2 horas más. Luego se liberó el vacío, el contenido se diluyó con 500 g de agua desionizada y se enfrió a temperatura ambiente. Durante toda la polimerización, se destilaron 200 g de agua.

10 Se obtuvo una solución transparente, incolora y viscosa del polímero X que tiene la composición de 30 % molar de acrilamida, 32 % molar de cloruro de acrilolioxietiltrimetilamonio y 38 % molar de acrilato de sodio.

Contenido de cuerpos sólidos: 14,8 % en peso

viscosidad: 12 000 mPas (Brookfield, husillo 7, 50 rpm, temperatura ambiente)

valor de K 117 (0,1 % solución del polímero en una solución salina acuosa al 5 % en peso)

Prueba de los polímeros I a X descritos anteriormente para aumentar la resistencia inicial en húmedo del papel

Para simular el procedimiento de formación de la lámina a escala de laboratorio, la concentración de pulpa del material fino en los ejemplos debe establecerse en 3,5 g/l.

Pretratamiento de la suspensión de pulpa

15 Abedul blanqueado con sulfato libre de grumos se llevó a una concentración de pulpa del 4 % en el triturador de laboratorio hasta que se alcanzó una pureza de 30 ° SR. A continuación, se añadió un abrillantador óptico (Blankophor® PSG) y un almidón catiónico completamente digerido (HiCat® 5163 A) al material y se dejó actuar durante 5 minutos. La digestión del almidón catiónico se llevó a cabo previamente como una suspensión espesa de almidón al 10 % en un horno de chorro a 130 °C y un tiempo de residencia de 1 minuto. La cantidad medida del
20 abrillantador óptico era del 0,5 % en peso de los productos comerciales, basado en el contenido de sólidos de la suspensión de pulpa. La dosificación de almidón catiónico fue 0,8 % de almidón (sólido), basado en el contenido de sólidos de la suspensión de pulpa. El contenido de pulpa de la suspensión de pulpa después de la adición de almidón y abrillantador óptico fue del 3,5 % (35 g/l).

Ejemplos 1 a 7

25 Se llenaron siete vasos con 50 g de la suspensión de pulpa pretratada descrita anteriormente. Se dosificaron 1,75 g de una solución acuosa al 1 % en peso de uno de los polímeros I a VII descritos anteriormente en cada uno de los vasos con ligera agitación de la suspensión de pulpa (correspondiente a 1 % de polímero (sólido) con respecto a la pulpa (sólida)). Posteriormente, las suspensiones de pulpa se diluyeron por adición de agua a una concentración de pulpa de 0,35 % cada una. A continuación, se añadió una suspensión espesa de pigmento de carbonato al 20 % en peso (PCC, Syncarb F474 de Omya). La cantidad añadida de la suspensión de pigmento (correspondiente a la
30 suspensión de carga) se ajustó en varios experimentos preliminares de modo que el contenido de pigmento en las láminas de laboratorio formadas posteriormente fue aproximadamente del 20 %. Las suspensiones de pulpa se procesaron dos minutos después de la adición del pigmento en un formador de láminas Rapid-Köthen según ISO 5269/2 hasta láminas de un peso base de 100 g/m². Las láminas húmedas se quitaron del marco de la pantalla y se
35 colocaron entre dos fieltros absorbentes. El conjunto que consiste en fieltros de absorción y el papel húmedo se

presionó entonces en una prensa estática a una presión de presión de 0,6 MPa. Se presionó en cada caso hasta un contenido de sólidos del 50 % en peso de las láminas húmedas.

Ejemplos 8, 9 y 10 (no de acuerdo con la invención)

5 Se llenaron tres vasos cada uno con 50 g de la suspensión de pulpa pretratada descrita anteriormente. Se dosificaron 1,75 g de una solución acuosa al 1 % en peso de uno de los polímeros I-III descritos anteriormente en cada uno de los vasos con ligera agitación de la suspensión de pulpa (correspondiente a 1 % de polímero (sólido) con respecto a la pulpa (sólida)). Posteriormente, las suspensiones de pulpa se diluyeron por adición de agua a una concentración de pulpa de 0,35 % cada una. A continuación, se añadió una suspensión espesa de pigmento de carbonato al 20 % en peso (PCC, Syncarb F474 de Omya). La cantidad añadida de la suspensión de pigmento se ajustó en varios experimentos preliminares de modo que el contenido de pigmento en las láminas de laboratorio formadas posteriormente fue de aproximadamente el 20 %. Las suspensiones de pulpa se procesaron dos minutos después de la adición del pigmento en un formador de láminas Rapid-Köthen según ISO 5269/2 hasta láminas de un peso base de 100 g/m². Las láminas húmedas se quitaron del marco de la pantalla y se colocaron entre dos fieltros absorbentes. El conjunto que consiste en fieltros de absorción y el papel húmedo se presionó entonces en una prensa estática a una presión de presión de 0,6 MPa. Ajustando el tiempo de residencia dentro de la disposición de prensa, en cada caso se presionó hasta un contenido de sólidos de las láminas húmedas, que se muestra en la Tabla 1.

Ejemplos 11, 12 y 13

20 Se llenaron tres vasos cada uno con 50 g de la suspensión de pulpa pretratada descrita anteriormente. Se dosificaron 1,75 g de una solución acuosa al 1 % en peso de uno de los polímeros VIII a X descritos anteriormente en cada uno de los vasos con agitación suave de la suspensión de pulpa, (correspondiente a 1 % de polímero (sólido) con respecto a la pulpa (sólida)). Posteriormente, las suspensiones de pulpa se diluyeron por adición de agua a una concentración de pulpa de 0,35 % cada una. A continuación, se añadió una suspensión espesa de pigmento de carbonato al 20 % en peso (PCC, Syncarb F474 de Omya). La cantidad añadida de la suspensión de pigmento (correspondiente a la suspensión de carga) se ajustó en varios experimentos preliminares de modo que el contenido de pigmento en las láminas de laboratorio formadas posteriormente fue aproximadamente del 20 %. Las suspensiones de pulpa se procesaron dos minutos después de la adición del pigmento en un formador de láminas Rapid-Köthen según ISO 5269/2 hasta láminas de un peso base de 100 g/m². Las láminas húmedas se quitaron del marco de la pantalla y se colocaron entre dos fieltros absorbentes. El conjunto que consiste en fieltros de absorción y el papel húmedo se presionó entonces en una prensa estática a una presión de presión de 0,6 MPa. Se presionó en cada caso hasta un contenido de sólidos del 50 % en peso de las láminas húmedas.

Ejemplos 14, 15 y 16 (no de acuerdo con la invención - dosificación en el material delgado)

Se diluyeron tres vasos con 50 g de la suspensión de pulpa pretratada (material grueso) a una concentración de pulpa de 0,35 % (equivalente a 3,5 g/l) mediante la adición de 450 g de agua.

35 A cada 500 g de la suspensión de pulpa diluida (delgada) se añadieron 1,75 g de una solución acuosa al 1 % en peso de polímero I, II o III (equivalente a 1 % en peso de polímero (sólido) con base en pulpa (sólido)).

A continuación, en cada caso se añadió a la mezcla una suspensión espesa de pigmento de carbonato al 20 % en peso (PCC, Syncarb F474 de Omya). La cantidad añadida de la suspensión de pigmento se ajustó en varios experimentos preliminares de modo que el contenido de pigmento en las láminas de laboratorio formadas posteriormente fue de aproximadamente el 20 %.

45 La suspensión de pulpa se procesó dos minutos después de la adición del pigmento en un formador de láminas Rapid-Köthen de acuerdo con ISO 5269/2 hasta láminas de un peso base de 100 g/m². Las láminas húmedas se quitaron del marco de la pantalla y se colocaron entre dos fieltros absorbentes. El conjunto que consiste en fieltros de absorción y el papel húmedo se presionó entonces en una prensa estática a una presión de presión de 0,6 MPa. Ajustando el tiempo de referencia de los papeles dentro de la disposición de prensa, en cada caso se presionó hasta un contenido de sólidos del 50 % en peso de las láminas húmedas.

Ejemplos 17, 18 (referencia)

50 Se llenaron tres vasos cada uno con 50 g de la suspensión de pulpa pretratada descrita anteriormente. Posteriormente, las suspensiones de pulpa se diluyeron por adición de agua a una concentración de pulpa de 0,35 % cada una. A continuación, se añadió una suspensión espesa de pigmento de carbonato al 20 % en peso (PCC, Syncarb F474 de Omya). La cantidad añadida de la suspensión de pigmento (correspondiente a la suspensión de carga) se ajustó en varios experimentos preliminares de modo que el contenido de pigmento en las láminas de laboratorio formadas posteriormente fue aproximadamente del 20 %. Las suspensiones de pulpa se procesaron dos minutos después de la adición del pigmento en un formador de láminas Rapid-Köthen según ISO 5269/2 hasta láminas de un peso base de 100 g/m². Las láminas húmedas se quitaron del marco de la pantalla y se colocaron entre dos fieltros absorbentes. El conjunto que consiste en fieltros de absorción y el papel húmedo se presionó

entonces en una prensa estática a una presión de presión de 0,6 MPa. Al variar el tiempo de contacto, se produjeron láminas con diferente contenido seco (ver Tabla 1).

Prueba de aplicación: determinación de la resistencia inicial de la textura húmeda

- 5 La resistencia en húmedo y la resistencia en húmedo inicial del papel se deben distinguir de la resistencia inicial de la textura húmeda porque ambas propiedades se miden en papeles que se vuelven a humedecer hasta un contenido de agua definido después del secado. La resistencia en húmedo inicial es un parámetro importante en la evaluación de los papeles no permanentes de resistencia en húmedo. Un papel seco y luego rehumedecido tiene una resistencia en húmedo muy diferente a la del papel mojado que está presente justo después de pasar a través del tamiz y la sección de prensado de una máquina de papel.
- 10 La determinación de la resistencia inicial de la textura húmeda en el papel húmedo tiene lugar en cada caso de acuerdo con el procedimiento de Voith (cf. M. Schwarz y K. Bechtel "Initiale Gefügefestigkeit bei der Blattbildung", en Wochenblatt für Papierfabrikation 131, páginas 950 - 957 (2003) núm. 16. Para este propósito, las láminas húmedas se drenaron después de presionar en la prensa estática sobre un soporte de plástico y transferirlas a una almohadilla de corte. Posteriormente, las tiras de muestra se cortaron con una longitud y un ancho definidos de la lámina. Bajo presión constante, se prensaron hasta que se alcanzó el contenido seco deseado. Para la investigación de las láminas de papel obtenidas de acuerdo con los ejemplos dados anteriormente, en cada caso se establecieron cuatro contenidos secos en el rango entre 42 % y 58 %. A partir de estos valores, la resistencia inicial a la textura húmeda al 50 % de contenido seco se determinó usando un procedimiento de ajuste descrito en la referencia anterior. La medición real de la resistencia estructural inicial en húmedo se realizó en una máquina de ensayo de tracción vertical con un dispositivo de sujeción especial. La fuerza determinada en la máquina de tracción se convirtió en el índice independiente de masa de área, denominado índice INF. Para una descripción detallada del dispositivo de sujeción, el procedimiento de medición, la determinación del contenido seco en el papel y el procesamiento de datos, se puede usar la referencia mencionada anteriormente.
- 20

Los resultados de las pruebas se muestran en la Tabla 1

- 25 Tabla 1: Resultados de la prueba de rendimiento para la fabricación de papel con un contenido de carga del 20 % en peso. De acuerdo con el cálculo del límite de contenido seco $G(x) = G(20)$, de acuerdo con la invención, se debe presionar hasta un contenido de sólidos de al menos 50 % en peso:

$$G(20) = 48 + (20-15) 0,4 = 50$$

ejemplo	polímero	Índice [Nm/g]	INF	Contenido de sólidos hasta el cual se presionó [%]
1	I	3,9	50,3	
2	II	3,5	50,5	
3	III	3,3	50,2	
4	IV	3,4	50,9	
5	V	3,5	51,2	
6	VI	3,6	50,6	
7	VII	3,2	51,3	
8 no según la invención	I	1,8	48,6	
9 no según la invención	II	1,9	49,1	
10 no según la invención	III	2,1	49,2	
11 no según la invención	VIII	3,3	50,3	
12 no según la invención	IX	3,1	50,5	
13 no según la invención	X	2,9	50,2	
14 (Dosificación en material delgado) no según la invención	I	1,8	50,2	
15 (Dosificación en material delgado) no según la invención	II	1,5	50,0	
16 (Dosificación en material delgado) no según	III	1,7	51,2	

ES 2 690 592 T3

G (20) = 48 + (20-15) 0,4 = 50				
ejemplo	polímero	Índice [Nm/g]	INF	Contenido de sólidos hasta el cual se presionó [%]
la invención				
17 referencia		1,1		48,4
18 referencia		1,4		50,6

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la fabricación de papel, cartulina y cartón que comprende drenar un material de papel que contiene una carga y que contiene al menos un polímero soluble en agua, con formación de lámina en la sección de tamiz, y luego presionar el papel en la sección de prensado, en donde a un material de papel que tiene una concentración de fibra en el intervalo de 20 a 40 g/l se le añade al menos un polímero soluble en agua, luego el material de papel se diluye a una concentración de fibra en el rango de 5 a 15 g/l, el material de papel diluido es drenado para formar una lámina y la lámina se prensa en la sección de prensado hasta un contenido de sólidos G(x) % en peso o mayor y G(x) se calcula de acuerdo con

$$G(x) = 48 + (x - 15) \cdot 0,4$$

- 10 donde x es el valor numérico del contenido de carga del papel, de la cartulina o del cartón secos (en % en peso) y G(x) es el valor numérico del contenido sólidos mínimo (en % en peso) al que se prensa la lámina,
- en el que el polímero soluble en agua se puede obtener por degradación de Hofmann de un polímero que contiene acrilamida y/o metacrilamida y dado el caso una posterior reticulación, con la condición de que, para un contenido de carga del 15 % en peso o menos, se presione en la sección de prensado hasta al menos un contenido de sólidos del 48 % en peso, en el que el polímero soluble en agua se añade al papel con una concentración de fibra en el rango de 20 a 40 g/l y antes de agregar una carga.
- 15 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el material de papel como material de fibra comprende exclusivamente un material de fibra que tiene una pureza de $\leq 30^\circ$ SR.
3. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado porque** el polímero soluble en agua se agrega en una cantidad del 0,05 al 5,00 % en peso, con respecto al material de fibra.
- 20 4. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el polímero que contiene acrilamida y/o metacrilamida se puede obtener polimerizando por radicales libres una mezcla de monómeros que comprende
- a) acrilamida y/o metacrilamida,
- 25 b) opcionalmente uno o más monómeros monoetilénicamente insaturados cuya unidad estructural correspondiente en el polímero es estable bajo las condiciones de reacción de degradación de Hofmann, y/o cloruro de dialildimetilamonio,
- c) opcionalmente uno o más compuestos que tienen dos o más unidades estructurales etilénicamente insaturadas, y cuyas unidades estructurales correspondientes en el polímero son estables en las condiciones de reacción de la degradación de Hofmann.
- 30 5. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el polímero que contiene acrilamida y/o metacrilamida se puede obtener polimerizando por radicales libres una mezcla de monómeros que consiste en
- 50 a 90 % de acrilamida y/o metacrilamida, y molar
- 10 a 50 de uno o más monómeros monoetilénicamente insaturados cuya unidad estructural correspondiente en molar % el polímero es estable bajo las condiciones de reacción de degradación de Hofmann, y/o cloruro de dialildimetilamonio,
- y también hasta el 1,0 % en peso, referido al peso total de los monómeros a y b, de uno o más compuestos que tienen dos o más unidades restos etilénicamente insaturados, cuyas unidades estructurales correspondientes en el polímero son estables en las condiciones de reacción de la degradación de Hofmann.
- 35 6. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el polímero que contiene acrilamida y/o metacrilamida se puede obtener polimerizando por radicales libres una mezcla de monómeros que consiste en:
- 40 60 a 80 % molar de acrilamida y/o metacrilamida (monómero a)
- 20 a 40 % molar de cloruro de dialildimetilamonio (monómero b)

y también opcionalmente del 0,001 al 0,1 % en peso, basado en la cantidad total de monómero a y monómero b, de uno o más compuestos seleccionados de metilenbisacrilamidas, trialilamina, cloruro de tetratrilamonio, N, N'-divinilpropilenurea.

5 7. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el polímero soluble en agua se puede obtener por degradación de Hofmann de un polímero que contiene acrilamida y/o metacrilamida y subsiguiente reticulación con un agente de reticulación seleccionado de epóxidos multifuncionales, ésteres carboxílicos multifuncionales, isocianatos multifuncionales, ésteres acrílicos o metacrílicos multifuncionales, amidas multifuncionales acrílicas o metacrílicas, epiclorohidrina, haluros de ácido multifuncionales, nitrilos multifuncionales, éteres α,ω -clorohidrina de óxidos de oligo o polietileno o de otros alcoholes multifuncionales, 10 divinilsulfona, anhídrido maleico o cloruros de ω -halocarbonilo, haloalcanos y carbonatos multifuncionales.

8. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 para la fabricación de papel, cartulina y cartón que tienen un contenido de carga de 17 a 32, procedimiento **que comprende** presionar en la sección de prensado hasta al menos un contenido de sólidos en el intervalo de 49 a 55.