

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 692 543**

51 Int. Cl.:

<b>D21H 17/34</b>	(2006.01)	<b>D21H 23/28</b>	(2006.01)
<b>D21H 17/37</b>	(2006.01)	<b>D21H 21/18</b>	(2006.01)
<b>D21H 17/40</b>	(2006.01)		
<b>D21H 17/41</b>	(2006.01)		
<b>D21H 17/42</b>	(2006.01)		
<b>D21H 17/43</b>	(2006.01)		
<b>D21H 17/44</b>	(2006.01)		
<b>D21H 17/67</b>	(2006.01)		
<b>D21H 21/06</b>	(2006.01)		
<b>D21H 21/20</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.06.2012 PCT/EP2012/061248**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **27.12.2012 WO12175392**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.06.2012 E 12728465 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.07.2018 EP 2723943**

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

30 Prioridad:

**21.06.2011 EP 11170740**

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

**04.12.2018**

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**

**ES 2 692 543 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 la deshidratación de una pasta de papel que contiene material de relleno, que contiene al menos un copolímero anfótero soluble en agua, con formación de pliegos en la sección de tamices y posterior prensado del papel en la sección de prensa.

10 El desarrollo de nuevos procedimientos para la fabricación de papel tiene lugar en distintos sitios en el procedimiento. Se consiguen papeles mejorados mediante nuevas materias primas o también procedimientos de dosificación modificados. Sin embargo también mediante máquinas para hacer papel cada vez más rápidas se plantean nuevos requerimientos al procedimiento de fabricación.

15 Un factor limitativo en el camino hacia un aumento adicional de la velocidad de máquinas para hacer papel es la resistencia de la estructura en húmedo inicial. Ésta limita la fuerza que puede aplicarse como máximo, que puede ejercerse sobre un pliego formado justamente en la máquina para hacer papel, que ha pasado la sección de tamices y la sección de prensa de la máquina y se transfiere a la sección de secado. Según esto debe retirarse el pliego de los cilindros de presión. Para poder garantizar de manera segura un funcionamiento sin destrucción de una máquina para hacer papel, debe ser en este punto la fuerza de extracción aplicada claramente más pequeña que la resistencia de la estructura en húmedo inicial del papel húmedo. Un aumento de la resistencia de la estructura en húmedo inicial permite la aplicación de fuerzas de extracción más altas y con ello un funcionamiento más rápido de la máquina para hacer papel, véase el documento EP-B-0 780 513.

20 Por resistencia de la estructura en húmedo inicial (en inglés: *initial wet web strength*) se entiende la resistencia de un papel húmedo que no se ha secado nunca. En este caso se trata de la resistencia de un papel húmedo, tal como se encuentra durante la fabricación de papel tras recorrer la sección de tamices y de prensa de la máquina para hacer papel.

25 En la sección de prensa se desagua el material no tejido de fibras húmedo por un aspirador extractor (cilindro aspirador o elemento estático de vacío parcial) sobre el fieltro prensa. El objetivo del fieltro prensa es el transporte de la banda de material fibroso mediante pellizcos de presión de distintas modificaciones. El contenido seco de la banda asciende en cada caso según el diseño de la sección de prensa y de la composición de la pasta de papel a hasta como máximo el 55 %. A este respecto aumenta el contenido seco con la presión ejercida en la prensa sobre la banda de papel que en tránsito. La presión y con ello el contenido seco de la banda de papel puede variarse en muchas máquinas para hacer papel a través de un intervalo relativamente grande.

30 Se sabe que la resistencia de la estructura en húmedo inicial puede aumentarse debido a que el contenido en sólidos del papel se eleva en el punto entre la sección de prensa y la sección de secado en el proceso de fabricación. Existe también la posibilidad de mejorar el contenido en sólidos en este punto del proceso mediante aditivos para el aumento de la deshidratación. Sin embargo se han puesto límites a esta posibilidad.

35 El documento WO 2009/156274 enseña el uso de copolímeros anfóteros que pueden obtenerse mediante copolimerización de amida de ácido N-vinilcarboxílico con comonómeros aniónicos así como posterior hidrólisis de la amida del ácido vinilcarboxílico como aditivo para pasta de papel para el aumento de la resistencia de la estructura en húmedo inicial del papel. El tratamiento se realiza por ejemplo en el materias grueso o en el material diluido en el proceso de fabricación de papel.

40 Los copolímeros anfóteros a base de acrilamida se conocen de manera múltiple como agentes de retención. El documento DE 1948994 describe copolímeros anfóteros a base de acrilamida con un valor K según Fikentscher de 200 a 250 como agente de deshidratación. Éstos tienen con ello un peso molecular habitual para agentes de retención en el intervalo de 500.000 a 10.000.000 Dalton y se dosifican habitualmente al material diluido.

45 Además se conoce por ejemplo el uso de copolímeros anfóteros a base de acrilamida para la solidificación. Su peso molecular se encuentra normalmente en el intervalo de 50.000 a 500.000 Dalton.

La invención se basa en el objetivo de aumentar, en la fabricación de papel, la resistencia de la estructura en húmedo inicial de la banda de papel aún húmeda antes de la transferencia a la sección de secado, para conseguir velocidades de máquina más altas en comparación con procedimientos conocidos en el proceso de fabricación de papel.

50 De acuerdo con esto se encontró un procedimiento para la fabricación de papel, cartulina y cartón que comprende la deshidratación de una pasta de papel que contiene material de relleno, que contiene al menos un copolímero anfótero soluble en agua, con formación de pliegos en la sección de tamices y posterior prensado del papel en la sección de prensa, en el que a una pasta de papel con una concentración de material fibroso en el intervalo de 20 a 40 g/l se dosifica el al menos un copolímero anfótero soluble en agua, a continuación se diluye la pasta de papel hasta obtener una concentración de material fibroso en el intervalo de 5 a 15 g/l, se deshidrata la pasta de papel

diluida con formación de un pliego y se prensa el pliego en la sección de prensa hasta obtener un contenido en sólidos de  $G(x)$  % en peso o superior y se calcula  $G(x)$  según

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

5 en el que  $x$  representa el valor numérico del contenido en material de relleno del papel, de la cartulina o del cartón secos (en % en peso) y  $G(x)$  representa el valor numérico del contenido en sólidos mínimo (en % en peso), hasta el que se prensa el pliego,

en el que el copolímero anfótero soluble en agua puede obtenerse mediante polimerización de una mezcla de

a) del 20 % al 60 % en mol de acrilamida, con respecto al número total de moles de los monómeros usados para la polimerización,

10 b) del 20 % al 60 % en mol, con respecto al número total de moles de los monómeros usados para la polimerización, al menos de un monómero catiónico,

15 c) del 20 % al 60 % en mol, con respecto al número total de moles de los monómeros usados para la polimerización, al menos de un monómero aniónico que se selecciona entre ácidos carboxílicos  $C_3$  a  $C_5$  monoetilénicamente insaturados, ácidos dicarboxílicos  $C_3$  a  $C_5$  monoetilénicamente insaturados, ácidos sulfónicos, ácidos fosfónicos y/o las sales de estos ácidos,

d) del 0 % al 30 % en mol, con respecto al número total de moles de los monómeros usados para la polimerización, de uno o varios monómeros monoetilénicamente insaturados que son distintos de los monómeros (a), (b) y (c) y

20 e) del 0 % al 5 % en mol con respecto al número total de moles de los monómeros usados para la polimerización, de uno o varios compuestos que presentan al menos dos dobles enlaces etilénicamente insaturados en la molécula,

en el que la cantidad de la diferencia de las proporciones del monómero catiónico y del monómero aniónico en % en mol, en cada caso con respecto al número total de moles de los monómeros usados para la polimerización, asciende como máximo al 10 % en mol,

25 en el que el copolímero anfótero soluble en agua se añade a la pasta de papel con una concentración de material fibroso en el intervalo de 20 a 40 g/l y antes de la adición de un material de relleno, en el que con un contenido en material de relleno de 15 o inferior se prensa hasta obtener un contenido en sólidos de al menos el 48 % en peso.

30 Por pasta de papel se entiende a continuación una mezcla de agua y material fibroso que contiene, dependiendo de la etapa del proceso de fabricación del papel, de la cartulina o del cartón, contiene aún el copolímero anfótero soluble en agua, material de relleno y eventualmente agentes auxiliares de papel.

Por contenido seco del papel se entiende el contenido en sólidos de papel, cartulina y material fibroso con el procedimiento de armario térmico, tal como se determina éste de acuerdo con la norma DIN EN ISO 638 DE.

35 En el contexto de esta solicitud se usa el término pigmento de manera sinónima al término material de relleno, dado que en la fabricación de papel se usan los pigmentos como material de relleno. Por material de relleno ha de entenderse a este respecto pigmento inorgánico, tal como es habitual en la fabricación de papel.

40 El procedimiento de acuerdo con la invención sirve para la fabricación de papel, cartulina y cartón que comprende la deshidratación de una pasta de papel que contiene material de relleno. El contenido en material de relleno ( $x$ ) del papel, de la cartulina y del cartón puede ascender a este respecto a del 5 % al 40 % en peso con respecto al papel, la cartulina o el cartón.

De acuerdo con una forma de realización preferente se prefiere un procedimiento para la fabricación de papel cuyo contenido en material de relleno asciende a del 20 % al 30 % en peso. Los papeles de este tipo son por ejemplo papeles libres de madera.

45 De acuerdo con otra forma de realización preferente se prefiere un procedimiento para la fabricación de papel cuyo contenido en material de relleno asciende a del 10 % al 20 % en peso. Los papeles de este tipo se usan sobre todo como papel de embalaje.

De acuerdo con otra forma de realización preferente se prefiere un procedimiento para la fabricación de papel cuyo contenido en material de relleno asciende a del 5 % al 15 % en peso. Los papeles de este tipo se usan sobre todo para la impresión de periódicos.

50 De acuerdo con otra forma de realización preferente se prefiere un procedimiento para la fabricación de papel cuyo contenido en material de relleno asciende preferentemente a del 25 % al 40 % en peso, por ejemplo papel SC.

La pasta de papel acuosa que contiene de acuerdo con la invención al menos un polímero anfótero soluble en agua, material fibroso así como material de relleno se deshidrata en la sección de tamices con formación de un pliego y el pliego se prensa en la sección de prensa, es decir se deshidrata adicionalmente. La deshidratación en la sección de prensa se realiza a este respecto hasta obtener un contenido en sólidos mínimo, sin embargo también puede sobrepasar esto. Este límite inferior del contenido en sólidos hasta el cual debe prensarse, se designa a continuación también como contenido seco límite o también como contenido en sólidos mínimo  $G(x)$  y se refiere al pliego prensado que es una mezcla de pasta de papel y agua. Este contenido seco límite hasta el cual al menos se deshidrata, depende a este respecto de la cantidad de material de relleno. Así se calcula el contenido seco límite  $G(x)$  para un papel con un contenido en material de relleno del 30 % o bien del 15 % en peso según la fórmula

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

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

$$\text{o bien para } G(15) = 48 + (15 - 15) \cdot 0,4 = 48.$$

Con otras palabras, en la fabricación de papel con un contenido en material de relleno del 30 % en peso se prensa de acuerdo con la invención en la sección de prensa hasta obtener un contenido en sólidos de al menos el 54 % en peso para obtener papel con buena resistencia de la estructura en húmedo inicial.

Por el contrario, en la fabricación de papel con un contenido en material de relleno de 15 o inferior se prensa de acuerdo con la invención en la sección de prensa hasta obtener un contenido en sólidos de al menos el 48 % en peso para obtener papel con buena resistencia de la estructura en húmedo inicial.

De acuerdo con una forma de realización de la invención, para la fabricación de papel, cartulina y cartón con un contenido en material de relleno de 17 a 32 se prensa en la sección de prensa hasta obtener al menos un contenido en sólidos en el intervalo de 49 a 55.

De acuerdo con la invención, para la fabricación de papel, cartulina y cartón con un contenido en material de relleno de 15 o inferior se prensa en la sección de prensa hasta obtener al menos un contenido en sólidos del 48 % en peso.

El tratamiento de las fibras se realiza de acuerdo con la invención mediante dosificación del copolímero anfótero a la pasta de papel con una concentración de material fibroso en el intervalo de 20 a 40 g/l. Por una concentración de material fibroso de 20 a 40 g/l (corresponde a una concentración de material fibroso del 2 % al 4 % en peso con respecto al material fibroso acuoso) se entiende en la fabricación de papel habitualmente el material grueso. Éste se diferencia del material delgado, por el que ha de entenderse a continuación una concentración de material fibroso en el intervalo de 5 a 15 g/l. A continuación del tratamiento con copolímero anfótero se diluye la pasta de papel con agua hasta obtener una concentración de material fibroso en el intervalo de 5 a 15 g/l.

De acuerdo con la invención pueden usarse como material fibroso fibras nativas y/o recuperadas. Pueden usarse todas las fibras usadas habitualmente en la industria del papel de maderas resinosas y de árboles frondosos, por ejemplo pasta de madera, pasta química de celulosa blanqueada y no blanqueada así como materiales fibrosos de todos las plantas anuales. A la pasta de manera pertenecen por ejemplo pasta mecánica de madera, pasta termomecánica (TMP), pasta quimiotermomecánica (CTMP), pasta mecánica presurizada, pasta semiquímica, pasta química de celulosa de alto rendimiento y pulpa mecánica de refinador (RMP). Como pasta química de celulosa se tienen en consideración por ejemplo pastas químicas de celulosa al sulfato, al sulfito y a la sosa. Preferentemente se usa pasta química de celulosa no blanqueada que se designa también como pasta kraft no blanqueada. Las plantas anuales adecuadas para la fabricación de materiales fibrosos son por ejemplo arroz, trigo, remolacha azucarera y kenaf. Para la fabricación de las pulpas puede usarse también papel reciclado que se usa o bien solo o en mezcla con otros materiales fibrosos. El papel reciclado puede proceder por ejemplo de un proceso Deinking. Sin embargo no es necesario que el papel reciclado que va a usarse se someta a un proceso de este tipo. Además puede partirse también de mezclas de fibras de una materia prima y productos defectuosos estucados reconducidos.

En el caso de pasta química de celulosa blanqueada o no blanqueada puede usarse un material fibroso con un grado de molienda de 20 a 30 SR. Por regla general se un material fibroso con un grado de molienda de aprox. 30 SR, que se muele durante la preparación de la pulpa. Preferentemente se usa material fibroso que presenta un grado de molienda de  $\leq 30$  SR.

El tratamiento del material fibroso con el polímero anfótero soluble en agua se realiza en suspensión acuosa, preferentemente en ausencia de otros productos químicos del proceso que se usan habitualmente en la fabricación de papel. Éste se realiza en el proceso de fabricación de papel añadiéndose a una pasta de papel acuosa con una concentración de material fibroso de 20 a 40 g/l al menos un copolímero anfótero soluble en agua. Se prefiere especialmente una variante del procedimiento en la que se añade un copolímero anfótero a la pasta de papel acuosa en un momento que se encuentra antes de la adición del material de relleno. De manera muy especialmente preferente se realiza la adición tras la adición del solidificador seco, por ejemplo del almidón.

Los copolímeros anfóteros solubles en agua se añaden preferentemente en una cantidad del 0,05 % al 5,00 % en peso, con respecto a material fibroso (sólido).

5 Las cantidades de aplicación típicas son por ejemplo de 0,5 a 50 kg, preferentemente de 0,6 a 10 kg al menos de un copolímero anfótero soluble en agua, por tonelada de un material fibroso seco. De manera especialmente preferente asciende la cantidad usada de copolímero anfótero a de 0,6 a 3 kg de polímero (sólido), por tonelada de material fibroso seco.

El tiempo de actuación del copolímero anfótero sobre un material fibroso puro o bien pasta de papel pura tras la dosificación hasta la formación de pliegos asciende por ejemplo a de 0,5 segundos a 2 segundos, preferentemente a de 1,0 segundos a 15 minutos, de manera especialmente preferente a de 2 a 20 segundos.

10 Adicionalmente al polímero anfótero se añade al material fibroso pigmento inorgánico como material de relleno. Como pigmentos inorgánicos se tienen en cuenta todos los pigmentos que pueden usarse habitualmente en la industria del papel a base de óxidos metálicos, silicatos y/o carbonatos, en particular de pigmentos del grupo que está constituido por carbonato de calcio, que puede usarse en forma de cal molida (GCC), creta, mármol o carbonato de calcio precipitado (PCC), talco, caolín, bentonita, blanco satén, sulfato de calcio, sulfato de bario y dióxido de titanio. Pueden usarse también mezclas de dos o varios pigmentos.

15 De acuerdo con la invención se usan pigmentos inorgánicos con un tamaño de partícula promedio (promedio en Z)  $\leq 10 \mu\text{m}$ , preferentemente de 0,3 a  $5 \mu\text{m}$ , en particular de a 0,5 a  $2 \mu\text{m}$ . La determinación del tamaño de partícula promedio (promedio en número) de los pigmentos inorgánicos así como de las partículas de la composición de polvo se realiza en el contexto de este documento generalmente tras el procedimiento de la dispersión de luz cuasielástica (norma DIN-ISO 13320-1) por ejemplo con un Mastersizer 2000 de la empresa Malvern Instruments Ltd..

20 El pigmento inorgánico se dosifica tras la adición del copolímero anfótero soluble en agua. A este respecto se realiza la adición de acuerdo con una forma de realización preferente en la etapa en la que el material fibroso se encuentra ya como material delgado, es decir con una concentración de material fibroso de 5 a 15 g/l.

25 De acuerdo con otra forma de realización preferente se dosifica el pigmento inorgánico tanto en el material delgado como también en el material grueso, en el que la relación de las dos cantidades de adición (adición de material grueso/adición de material delgado) asciende preferentemente a de 5/1 a 1/5.

30 Adicionalmente a los copolímeros anfóteros pueden añadirse a la pasta de papel, por regla con una concentración de material fibroso de 5 a 15 g/l, eventualmente agentes auxiliares de papel habituales. Los agentes auxiliares de papel convencionales son por ejemplo agentes de encolado, agentes de resistencia en húmedo, agentes de retención catiónicos o aniónicos a base de polímeros sintéticos así como sistemas duales, agentes de deshidratación, otros agentes solidificadores en seco, blanqueadores ópticos, agentes desespumantes, biocidas y colorantes de papel. Estos aditivos de papel convencionales pueden usarse en las cantidades habituales.

35 Como agentes de encolado pueden mencionarse dímeros de cadena alquílica (AKD), anhídridos de ácido alquenilsuccínico (A-SA) y cola de resina.

40 Como agentes de retención se tienen en cuenta por ejemplo micropartículas aniónicas (ácido silícico coloidal, bentonita), poliácridamidas aniónicas, poliácridamidas catiónicas, almidón catiónico, polietilenimina catiónica o polivinilamina catiónica. Además son concebibles combinaciones discrecionales de los mismos, por ejemplo sistemas duales que están constituidos por un polímero catiónico con una micropartícula aniónica o un polímero aniónico con una micropartícula catiónica. Para conseguir una alta retención de material de relleno, se recomienda la adición de agentes de retención de este tipo que pueden añadirse, por ejemplo, al material grueso sin embargo también al material delgado.

Por agentes solidificadores en seco ha de entenderse agentes solidificadores en seco sintéticos tal como polivinilamina, polietilenimina, poliácridamida glioxilada (PAM) o agentes solidificadores en seco naturales tal como almidón.

45 En la máquina para hacer papel se ajustan estos contenidos secos durante el recorrido de la sección de prensa. En la sección de prensa se desagua el material no tejido de fibras húmedo por un aspirador extractor (cilindro aspirador o elemento estático de vacío parcial) sobre el fieltro prensa. El objetivo del fieltro prensa es el transporte de la banda de material fibroso mediante pellizcos de presión de distintas modificaciones. El contenido seco de la banda asciende en cada caso según el diseño de la sección de prensa y de la composición de la pasta de papel a hasta 50 como máximo el 55 %. A este respecto aumenta el contenido seco con la presión ejercida en la prensa sobre la banda de papel que recorre. La presión y con ello el contenido seco de la banda de papel puede variarse en muchas máquinas para hacer papel a través de un intervalo relativamente grande.

55 Los copolímeros anfóteros solubles en agua usados en el procedimiento de acuerdo con la invención contienen al menos el 20 % en mol, en forma preferente al menos el 25 % en mol y en forma especialmente preferente al menos el 30 % en mol y como máximo el 60 % en mol, preferentemente como máximo el 55 % en mol y en forma

especialmente preferente como máximo el 50 % en mol de acrilamida (monómero a) introducida de manera polimerizada, con respecto al número total de moles de los monómeros.

5 Los copolímeros anfóteros solubles en agua usados en el procedimiento de acuerdo con la invención contienen además al menos el 20 % en mol, preferentemente al menos el 25 % en mol y como máximo el 60 % en mol, preferentemente como máximo el 55 % en mol y en forma especialmente preferente como máximo el 50 % en mol de un monómero catiónico (monómero b) introducido de manera polimerizada, con respecto al número total de moles de los monómeros.

10 Además, los copolímeros anfóteros solubles en agua contienen al menos el 20 % en mol, preferentemente al menos el 25 % en mol, preferentemente y como máximo el 60 % en mol, preferentemente como máximo el 55 % en mol y en forma especialmente preferente como máximo el 50 % en mol de un monómero aniónico (monómero c), que se selecciona del grupo que está constituido por ácidos monocarboxílicos C<sub>3</sub> a C<sub>5</sub> monoetilénicamente insaturados, ácidos dicarboxílicos C<sub>3</sub> a C<sub>5</sub> monoetilénicamente insaturados, ácidos sulfónicos, ácidos fosfónicos y/o las sales de estos ácidos, introducido de manera polimerizada, con respecto al número total de moles de los monómeros.

15 Además, los copolímeros anfóteros solubles en agua pueden contener hasta el 30 % en mol, preferentemente hasta el 20 % en mol, en particular hasta el 15 % en mol, de manera especialmente preferente del 0 % al 10 % en mol de uno o varios monómeros monoetilénicamente insaturados (monómero d) que son distintos de los monómeros a), b) y c), introducidos de manera polimerizada, con respecto al número total de moles de los monómeros.

20 Además, los copolímeros anfóteros solubles en agua pueden contener hasta el 5 % en mol, preferentemente hasta el 3 % en mol, en particular hasta el 1 % en mol, de manera especialmente preferente el 0,5 % en mol de uno o varios monómeros etilénicamente insaturados (monómero e) que presentan al menos dos enlaces etilénicamente insaturados en la molécula, introducidos de manera polimerizada, con respecto al número total de moles de los monómeros usados para la polimerización.

25 De acuerdo con la invención se selecciona la cantidad de monómero catiónico y aniónico de modo que la cantidad de la diferencia de las proporciones del monómero catiónico y del monómero aniónico en % en mol, en cada caso con respecto al número total de moles de los monómeros usados para la polimerización, ascienda como máximo al 10 % en mol.

Los polímeros anfóteros que se producen a partir de esto están cargados con pH 7 y 20 °C predominantemente de manera neutra.

30 En el contexto de la presente invención, la expresión alquilo comprende grupos alquilo de cadena lineal y ramificados. Los grupos alquilo adecuados son por ejemplo grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> y de manera especialmente preferente grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. A esto pertenecen en particular metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, 2-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, 2-pentilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,2-dimetilpropilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 2-hexilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 1,1-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1-etil-2-metilpropilo, etc.

35 A continuación se designan compuestos que pueden derivarse de ácido acrílico y ácido metacrílico parcialmente de manera abreviada mediante la inserción de la sílaba "(met)" en el compuesto derivado del ácido acrílico.

Dependiendo del tipo de los grupos que pueden disociarse se diferencian monómeros catiónicos y aniónicos. Se considera a este respecto la carga del monómero insaturado.

40 Por monómeros catiónicos ha de entenderse a continuación monómeros que contienen grupos básicos, que están cuaternizados o están protonados o bien pueden protonarse.

Por monómeros aniónicos ha de entenderse a continuación monómeros con grupos ácido, es decir restos con protón que puede disociarse o disociado.

45 Los monómeros catiónicos preferentes se seleccionan entre ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados con aminoalcoholes, preferentemente aminoalcoholes C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>, amidas de ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados con diaminas, así como los derivados N-monoalquilados C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> o N-dialquilados C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> de los ésteres o bien amidas.

50 Como componente ácido de estos ésteres son adecuados por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido crotónico, anhídrido maleico, maleato de monobutilo y mezclas de los mismos. Preferentemente se usan ácido acrílico, ácido metacrílico y sus mezclas. A este respecto 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.

Además son adecuados como monómeros (b) adicionales 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.

- 5 De los monómeros mencionados anteriormente son adecuados igualmente los respectivos compuestos cuaternarios. Los compuestos cuaternarios de los monómeros se obtienen haciéndose 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 alquilepóxidos.

- 10 Además son adecuados como monómeros (b) N-vinilimidazoles y alquivilimidazoles, en particular metilvinilimidazoles tal como por ejemplo 1-vinil-2-metilimidazol, 3-vinilimidazol-N-óxido, 2- y 4-vinilpiridin-N-óxidos así como derivados betaínicos y productos de cuaternización de estos monómeros.

- 15 Como monómeros aniónicos etilénicamente insaturados (c) se tienen en consideración por ejemplo ácidos carboxílicos C<sub>3</sub> a C<sub>5</sub> monoetilénicamente insaturados tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido crotónico, ácido alilacético y ácido vinilacético, ácidos dicarboxílicos C<sub>3</sub> a C<sub>5</sub> monoetilénicamente insaturados tal como ácido maleico, ácido itacónico, ácido fumárico, ácido mesacónico, ácido citracónico y ácido metilénmalónico, ácidos sulfónicos tal como ácido vinilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido acrilamidometilpropansulfónico, ácido alilsulfónico y ácido metalilsulfónico, ácidos fosfónicos tales como ácido vinilfosfónico y/o las sales de estos ácidos en particular las sales de metal alcalino, de metal alcalinotérreo y/o de amonio de estos ácidos. Para la neutralización se usan por ejemplo bases de metal alcalino o de metal alcalinotérreo, amoniaco, aminas y/o alcanolaminas. Ejemplos de esto son solución de hidróxido de sodio, solución de hidróxido de potasio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, hidrogenocarbonato de sodio, óxido de magnesio, hidróxido de calcio, óxido de calcio, trietanolamina, etanolamina, morfolina, dietilentriamina o tetraetilenpentamina.

- 25 A los monómeros aniónicos usados preferentemente pertenecen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido itacónico y ácido acrilamido-2-metilpropansulfónico. Se prefieren especialmente polímeros a base de ácido acrílico.

- 30 Los copolímeros pueden contener para la modificación eventualmente al menos otro monómero del grupo (d) en forma polimerizada, que no se encuentra en ninguno de los monómeros (a), (b) y (c), sino que es un monómero monoetilénicamente insaturado distinto de éstos. A modo de ejemplo se mencionan como monómeros (d) nitrilos de ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados, tal como por ejemplo acrilonitrilo y metacrilonitrilo.

- Además, los monómeros adecuados del grupo (d) son:  
 ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados con alcanoles C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> monovalentes, alcanodiolos C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub> y ésteres de alcohol vinílico y alcohol alílico con ácidos monocarboxílicos C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, N-vinilamidas, metacrilamida así como acrilamidas y metacrilamidas N-mono- y disustituidas, N-vinillactamas, lactonas con dobles enlaces  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados, compuestos aromáticos de vinilo, haluros de vinilo, haluros de vinilideno, monoolefinas C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> y mezclas de los mismos.

- 40 Ejemplos de representantes de este grupo (d) son 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 terc-butilo, etacrilato de terc-butilo, (met)acrilato de n-octilo, (met)acrilato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, (met)acrilato de etilhexilo, 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, 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, (met)acrilato de 2-hidroxi-etilo, etacrilato 2-hidroxi-etilo, (met)acrilato de 2-hidroxi-propilo, (met)acrilato de 3-hidroxi-propilo, (met)acrilato de 3-hidroxi-butilo, (met)acrilato de 4-hidroxi-butilo, (met)acrilato de 6-hidroxi-hexilo y mezclas de los mismos.

- Los monómeros (d) adecuados son además N-vinillactamas y sus derivados que pueden presentar por ejemplo uno o varios sustituyentes de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> (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.

- 50 Los monómeros (d) adicionales adecuados son además etileno, propileno, isobutileno, butadieno, estireno,  $\alpha$ -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 (d) mencionados anteriormente pueden usarse individualmente o en forma de mezclas discretionales.

- 55 Otra modificación de los copolímeros es posible debido a que se usa en la copolimerización monómeros (e) que contienen al menos dos dobles enlaces en la molécula, por ejemplo trialilamina, cloruro de tetraalilamonio, metilénbisacrilamida, diacrilato de glicol, dimetacrilato de glicol, triacrilato de glicerol, trialiléter de pentaeritrol,

- 5 polialquilenglicoles o polioles al menos diesterificados con ácido acrílico y/o ácido metacrílico tal como pentaeritritol, sorbitol o glucosa. Igualmente son adecuados alil y viniléteres de polialquilenglicoles o polioles tal como pentaeritritol, sorbitol o glucosa. En el caso de que se use al menos un monómero del grupo (d) en la copolimerización, entonces ascienden las cantidades aplicadas a hasta el 2 % en mol, por ejemplo del 0,001 % al 1 % en mol.
- De acuerdo con una forma de realización preferente se copolímeros que pueden obtenerse mediante polimerización de
- 10 a) del 20 % al 50 % en mol de acrilamida, con respecto al número total de moles de los monómeros usados para la polimerización,
- b) del 25 % al 40 % en mol, con respecto al número total de moles de los monómeros usados para la polimerización, al menos de un monómero catiónico,
- 15 c) del 25 % al 40 % en mol, con respecto al número total de moles de los monómeros usados para la polimerización, al menos de un monómero aniónico que se selecciona entre ácidos carboxílicos C<sub>3</sub> a C<sub>5</sub> monoetilénicamente insaturados, ácidos dicarboxílicos C<sub>3</sub> a C<sub>5</sub> monoetilénicamente insaturados, ácidos sulfónicos, ácidos fosfónicos y/o las sales de estos ácidos,
- d) del 0 % al 30 % en mol, con respecto al número total de moles de los monómeros usados para la polimerización, de uno o varios monómeros monoetilénicamente insaturados que son distintos de los monómeros (a), (b) y (c) y
- 20 e) del 0 % al 5 % en mol con respecto al número total de moles de los monómeros usados para la polimerización, de uno o varios compuestos que presentan al menos dos dobles enlaces etilénicamente insaturados en la molécula,
- en la que la cantidad de la diferencia de las proporciones del monómero catiónico y del monómero aniónico en % en mol, en cada caso con respecto al número de moles total de los monómeros usados para la polimerización, asciende como máximo al 10 % en mol.
- 25 La preparación de los copolímeros anfóteros solubles en agua se realiza según procedimientos habituales conocidos por el experto. La preparación de los copolímeros anfóteros solubles en agua puede realizarse mediante polimerización en solución, en precipitación, en suspensión o en emulsión. Se prefiere la polimerización en solución en medios acuosos. Los medios acuosos adecuados son agua y mezclas de agua y al menos un disolvente miscible con agua, por ejemplo un alcohol, tal como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol etc.
- 30 Las temperaturas de polimerización se encuentran preferentemente en un intervalo de aproximadamente 30 a 200 °C, de manera especialmente preferente de 40 a 110 °C. La polimerización puede desarrollarse bajo presión atmosférica sin embargo también con presión reducida o elevada. Un intervalo de presión adecuado se encuentra entre 10 kPa y 500 kPa.
- 35 Los monómeros aniónicos (c) se usan preferentemente en la forma de sal. El valor de pH se ajusta para la copolimerización preferentemente hasta un valor en el intervalo de 3 a 8. Mediante uso de un tampón habitual o mediante medición del valor de pH y correspondiente adición de ácido o base puede mantenerse constante el valor de pH durante la polimerización.
- Para la preparación de los copolímeros pueden polimerizarse los monómeros con ayuda de iniciadores que forman radicales.
- 40 Como iniciadores para la polimerización por radicales pueden usarse los peroxocompuestos y/o compuestos azoicos habituales para ello, por ejemplo peroxodisulfatos alcalinos o de amonio, peróxido de diacetilo, peróxido de dibenzoílo, peróxido de succinilo, peróxido de di-terc-butilo, perbenzoato de terc-butilo, perpivalato de terc-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, permaleinato de terc-butilo, hidroperóxido de cumeno, peroxidicarbamato de diisopropilo, peróxido de bis-(o-toluoílo), peróxido de didecanoílo, peróxido de dioctanoílo, peróxido de dilauroílo,
- 45 perisobutirato de terc-butilo, peracetato de terc-butilo, peróxido de di-terc-amilo, hidroperóxido de terc-butilo, azo-bis-isobutironitrilo, diclorhidrato de azo-bis-(2-amidonopropano) o 2-2'-azo-bis-(2-metil-butironitrilo). Son adecuadas también mezclas de iniciadores o sistemas de iniciadores Redox, tal como por ejemplo ácido ascórbico/sulfato de hierro(II)/peroxodisulfato de sodio, hidroperóxido de terc-butilo/disulfito de sodio, hidroperóxido de terc-butilo/hidroximetansulfonato de sodio, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Cul así como peroxodisulfato de sodio o de amonio/disulfito de sodio.
- 50 Para el ajuste del peso molecular puede realizarse la polimerización en presencia al menos de un agente regulador. Como agente regulador pueden usarse los compuestos habituales conocidos por el experto, tal como por ejemplo compuestos de azufre, por ejemplo mercaptoetanol, tioglicolato de 2-etilhexilo, ácido tioglicólico, hipofosfito de sodio, ácido fórmico o dodecilmercaptano así como tribromoclorometano u otros compuestos que actúan de manera reguladora sobre el peso molecular de los polímeros obtenidos.



5 La masa molar de los copolímeros anfóteros solubles en agua asciende por ejemplo a al menos 10.000, preferentemente a al menos 100.000 Dalton y en particular al menos 250.000 Dalton. Las masas molares de los copolímeros ascienden entonces por ejemplo a de 10.000 a 10 millones, preferentemente de 100.000 a 5 millones (por ejemplo determinadas mediante dispersión de luz). Este intervalo de masas molares corresponde por ejemplo a valores K de 5 a 300, preferentemente de 10 a 200 (determinadas según H. Fikentscher en solución acuosa al 5 % de cloruro de sodio a 25 °C y una concentración de polímero del 0,1 % en peso).

Los copolímeros anfóteros solubles en agua pueden llevar una carga de exceso aniónica o una carga de exceso catiónica o pueden ser también eléctricamente neutros, cuando se encuentran igualmente muchos grupos aniónicos y catiónicos en el copolímero.

10 El procedimiento de acuerdo con la invención permite un funcionamiento libre de destrozamiento de la máquina para hacer papel. La banda de papel o bien el pliego de papel producidos en el procedimiento muestra una resistencia de la estructura en húmedo claramente elevada.

Los siguientes ejemplos explicarán en más detalle la presente invención. Las indicaciones de porcentaje en los ejemplos son porcentaje en peso, siempre que no se indique lo contrario.

### 15 Ejemplos

Preparación de los copolímeros

Ejemplo P1: Preparación de polímero I

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

25	Alimentación 1:	En un vaso de precipitados se mezclaron los siguientes componentes: 250 g de agua desionizada, 95,6 g de solución acuosa al 50 % en peso de acrilamida 121,9 g de solución acuosa al 80 % en peso de cloruro de acrililoxietiltrimetilamonio 148,1 g de solución acuosa al 32 % en peso de acrilato de sodio 0,2 g de solución acuosa al 1 % en peso de ácido dietilentriaminopentaacético Mediante la adición de aprox. 32 g de un ácido clorhídrico al 37 % se ajustó el pH hasta 4,1
30	Alimentación 2:	60,0 g de una solución acuosa al 1 % de diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano)
30	Alimentación 3:	16,5 g de una solución acuosa al 1 % de diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano)

35 El recipiente se calentó hasta 63 °C y la presión se redujo por medio de una bomba de chorro de agua tanto que el agua justamente comenzó a bullir. Las alimentaciones 1 y 2 se iniciaron al mismo tiempo, la alimentación 1 se añadió en 2 horas y la alimentación 2 se añadió en 3 horas a temperatura interna constante al recipiente. Tras el final de la alimentación 2 se mantuvo la reacción durante otra hora a 63 °C, a continuación se calentó hasta 72 °C y de manera correspondiente se redujo el vacío. La mezcla de reacción se mantuvo durante otras 2 horas a 72 °C, entonces se añadió la alimentación 3 de una vez y se polimerizó posteriormente durante otras 2 horas a 72 °C. A continuación se anuló el vacío, la mezcla de reacción se diluyó con 500 g de agua desionizada y se enfrió hasta temperatura ambiente. Durante toda la polimerización se separaron por destilación 208 g de agua.

40 Se obtuvo una solución transparente, incolora, viscosa de un polímero con la composición del 40 % en mol de acrilamida, el 30 % en mol de cloruro de acrililoxietiltrimetilamonio y el 30 % en mol de acrilato de sodio.

45	Contenido en sólidos:	14,5 % en peso
	Viscosidad:	10.600 mPas (Brookfield, husillo 7, 50 rpm, temperatura ambiente)
	Valor K	120 (solución al 0,1 % del polímero en una solución acuosa al 5 % en peso de cloruro de sodio)

45 Ejemplo P2: Preparación del polímero II

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

50	Alimentación 1:	En un vaso de precipitados se mezclaron los siguientes componentes: 250 g de agua desionizada 119,5 g de solución acuosa al 50 % en peso de acrilamida 113,8 g de solución acuosa al 80 % en peso de cloruro de acrililoxietiltrimetilamonio 108,6 g de solución acuosa al 32 % en peso de acrilato de sodio 0,2 g de solución acuosa al 1 % en peso de ácido dietilentriaminopentaacético
----	-----------------	--

## ES 2 692 543 T3

Mediante la adición de aprox. 38 g de un ácido clorhídrico al 37 % se ajustó el pH hasta 4,1

Alimentación 2: 63,5 g de una solución acuosa al 1 % de diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano)  
Alimentación 3: 17,0 g de una solución acuosa al 1 % de diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano)

5 El recipiente se calentó hasta 66 °C y la presión se redujo por medio de una bomba de chorro de agua tanto que el agua justamente comenzó a bullir. Las alimentaciones 1 y 2 se iniciaron al mismo tiempo, la alimentación 1 se añadió en 2 horas y la alimentación 2 se añadió en 3 horas a temperatura interna constante al recipiente. Tras el final de la alimentación 2 se mantuvo la reacción durante otra hora a 66 °C, a continuación se calentó hasta 78 °C y de manera correspondiente se redujo el vacío. La mezcla de reacción se mantuvo durante otras 2 horas a 78 °C, entonces se añadió la alimentación 3 de una vez y se polimerizó posteriormente durante otras 2 horas a 78 °C. A  
10 continuación se anuló el vacío, la mezcla de reacción se diluyó con 500 g de agua desionizada y se enfrió hasta temperatura ambiente. Durante toda la polimerización se separaron por destilación 200 g de agua.

Se obtuvo una solución transparente, incolora, viscosa de un polímero con la composición del 50 % en mol de acrilamida, el 28 % en mol de cloruro de acrilóiloxietiltrimetilamonio y el 22 % en mol de acrilato de sodio.

15 Contenido en sólidos: 14,1 % en peso  
Viscosidad: 42 000 mPas (Brookfield, husillo 7, 50 rpm, temperatura ambiente)  
Valor K 125 (solución al 0,1 % del polímero en una solución acuosa al 5 % de cloruro de sodio)

### Ejemplo P3: Preparación del polímero III

20 En un matraz de 5 cuellos de 2 l equipado con un agitador de ancla, un termómetro, un refrigerador descendente y una introducción de nitrógeno se dispusieron 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  
71,7 g de solución acuosa al 50 % en peso de acrilamida  
25 130,1 g de solución acuosa al 80 % en peso de cloruro de acrilóiloxietiltrimetilamonio  
187,8 g de solución acuosa al 32 % en peso de acrilato de sodio  
0,2 g de solución acuosa al 1 % en peso de ácido dietilentriaminopentaacético  
Mediante la adición de aprox. 34 g de un ácido clorhídrico al 37 % se ajustó el pH hasta 4,1  
30 Alimentación 2: 60,3 g de una solución acuosa al 1 % de diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano)  
Alimentación 3: 16,0 g de una solución acuosa al 1 % de diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano)

El recipiente se calentó hasta 63 °C y la presión se redujo por medio de una bomba de chorro de agua tanto que el agua justamente comenzó a bullir. Las alimentaciones 1 y 2 se iniciaron al mismo tiempo, la alimentación 1 se añadió en 2 horas y la alimentación 2 se añadió en 3 horas a temperatura interna constante al recipiente. Tras el  
35 final de la alimentación 2 se mantuvo la reacción durante otra hora a 63 °C, a continuación se calentó hasta 72 °C y de manera correspondiente se redujo el vacío. La mezcla de reacción se mantuvo durante otras 2 horas a 72 °C, entonces se añadió la alimentación 3 de una vez y se polimerizó posteriormente durante otras 2 horas a 72 °C. A continuación se anuló el vacío, la mezcla de reacción se diluyó con 500 g de agua desionizada y se enfrió hasta temperatura ambiente. Durante toda la polimerización se separaron por destilación 200 g de agua.

40 Se obtuvo una solución transparente, incolora, viscosa de un polímero con la composición del 30 % en mol de acrilamida, el 32 % en mol de cloruro de acrilóiloxietiltrimetilamonio y el 38 % en mol de acrilato de sodio.

45 Contenido en sólidos: 14,8 % en peso  
Viscosidad: 12.000 mPas (Brookfield, husillo 7, 50 rpm, temperatura ambiente)  
Valor K 117 (solución al 0,1 % del polímero en una solución acuosa al 5 % en peso de cloruro de sodio)

### Ejemplo P4: Preparación del polímero IV (no de acuerdo con la invención)

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

50 Alimentación 1: En un vaso de precipitados se mezclaron los siguientes componentes: 287,7 g de agua desionizada  
214,3 g de solución acuosa al 50 % en peso de acrilamida  
78,1 g de solución acuosa al 80 % en peso de cloruro de acrilóiloxietiltrimetilamonio  
94,9 g de solución acuosa al 32 % en peso de acrilato de sodio  
55 0,3 g de solución acuosa al 1 % de ácido dietilentriaminopentaacético

Mediante la adición de aprox. 20 g de un ácido clorhídrico al 37 % se ajustó el pH hasta 4,1.

Alimentación 2: 67,1 g de una solución acuosa al 1 % de diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano)  
Alimentación 3: 17,7 g de una solución acuosa al 1 % de diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano)

- 5 El recipiente se calentó hasta 64 °C y la presión se redujo por medio de una bomba de chorro de agua tanto que el agua justamente comenzó a bullir. Las alimentaciones 1 y 2 se iniciaron al mismo tiempo y la alimentación 1 se añadió en 2 horas y la alimentación 2 se añadió en 3 horas a temperatura interna constante al recipiente. Tras el final de la alimentación 1 se lavó posteriormente el recipiente de alimentación con 50 ml de agua desionizada. Tras el final de la alimentación 2 se mantuvo la reacción durante otros 30 min a 64 °C, a continuación se añadieron 100
- 10 ml de agua desionizada y se calentaron hasta 72 °C y de manera correspondiente se redujo el vacío. La mezcla de reacción se mantuvo durante otras 1,5 horas a 72 °C. Entonces se añadió la alimentación 3 de una vez y se polimerizó posteriormente durante otras 2 horas a 72 °C. A continuación se anuló el vacío, la mezcla de reacción se diluyó con 500 g de agua desionizada y se enfrió hasta temperatura ambiente. Durante toda la polimerización se separaron por destilación 220 g de agua.
- 15 Se obtuvo una solución transparente, incolora, viscosa de un polímero con la composición del 70 % en mol de acrilamida, el 15 % en mol de cloruro de acrililoxietiltrimetilamonio y el 15 % en mol de acrilato de sodio.

Contenido en sólidos: 13,6 % en peso

Viscosidad: 21.600 mPas (Brookfield, husillo 7, 50 rpm, temperatura ambiente)

Valor K 129 (solución al 0,1 % del polímero en una solución acuosa al 5 % en peso de cloruro de sodio)

20

Ejemplo P5: Preparación del polímero V (no de acuerdo con la invención)

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

- 25 Alimentación 1: En un vaso de precipitados se mezclaron los siguientes componentes: 290,2 g de agua desionizada  
183,7 g de solución acuosa al 50 % en peso de acrilamida  
78,1 g de solución acuosa al 80 % en peso de cloruro de acrililoxietiltrimetilamonio  
158,1 g de solución acuosa al 32 % en peso de acrilato de sodio
- 30 0,2 g de solución acuosa al 1 % de ácido dietilentriaminpentaacético  
Mediante la adición de aprox. 20 g de un ácido clorhídrico al 37 % se ajustó el pH hasta 4,1.
- Alimentación 2: 75,1 g de una solución acuosa al 1 % de diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano)  
Alimentación 3: 18,0 g de una solución acuosa al 1 % de diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano)

- 35 El recipiente se calentó hasta 66 °C y la presión se redujo por medio de una bomba de chorro de agua tanto que el agua justamente comenzó a bullir. Las alimentaciones 1 y 2 se iniciaron al mismo tiempo y la alimentación 1 se añadió en 2 horas y la alimentación 2 se añadió en 3 horas a temperatura interna constante al recipiente. Tras el final de la alimentación 1 se lavó posteriormente el recipiente de alimentación con 50 ml de agua desionizada. Tras el final de la alimentación 2 se mantuvo la reacción durante otros 30 min a 66 °C, a continuación se añadieron 100
- 40 ml de agua desionizada y se calentó hasta 75 °C y de manera correspondiente se redujo el vacío. La mezcla de reacción se mantuvo durante otras 1,5 horas a 72 °C. Entonces se añadió la alimentación 3 de una vez y se polimerizó posteriormente durante otras 2 horas a 75 °C. A continuación se anuló el vacío, la mezcla de reacción se diluyó con 500 g de agua desionizada y se enfrió hasta temperatura ambiente. Durante toda la polimerización se separaron por destilación 220 g de agua.

- 45 Se obtuvo una solución transparente, incolora, viscosa de un polímero con la composición del 60 % en mol de acrilamida, el 15 % en mol de cloruro de acrililoxietiltrimetilamonio y el 25 % en mol de acrilato de sodio.

Contenido en sólidos: 12,1 % en peso

Viscosidad: 33.500 mPas (Brookfield, husillo 7, 50 rpm, temperatura ambiente)

Valor K 125 (solución al 0,1 % del polímero en una solución acuosa al 5 % en peso de cloruro de sodio)

50

Prueba de los polímeros I a V descritos anteriormente para el aumento de la resistencia de la estructura en húmedo inicial de papel

Para simular el proceso de formación de pliegos a escala de laboratorio debe ajustarse la concentración de material fibroso del material delgado en los ejemplos hasta 3,5 g/l.

55

## Tratamiento previo de la suspensión de material fibroso

Se disgregó pasta química de madera al sulfato de abedul blanqueada con una concentración de material fibroso del 4 % en el disgregador de pasta de laboratorio sin tocar hasta que se consiguió un grado de molienda de 30 °SR. A la pasta disgregada se añadieron a continuación un blanqueador óptico (Blankophor® PSG) así como un almidón catiónico completamente desintegrado (HiCat® 5163 A) y se dejaron actuar durante 5 minutos. La disgregación del almidón catiónico se realizó previamente como suspensión de almidón al 10 % en un digestor de chorro a 130 °C y durante 1 minuto de tiempo de permanencia. La cantidad de dosificación del blanqueador óptico ascendía al 0,5 % en peso del artículo comercial, con respecto al contenido seco de la suspensión de material fibroso. La cantidad de dosificación del almidón catiónico ascendía al 0,8 % de almidón (sólido), con respecto al contenido seco de la suspensión de material fibroso. El contenido en material fibroso de la suspensión de material fibroso tras la adición de almidón y blanqueador óptico ascendía al 3,5 % (35 g/l).

## Ejemplos 1 a 3

Se llenaron tres vasos de precipitados con en cada caso 50 g de la suspensión de material fibroso tratada previamente descrita anteriormente. A cada uno de los vasos de precipitados se dosificaron en cada caso 2 g de una solución acuosa al 1 % de uno de los polímeros I - III descritos anteriormente con ligera agitación de la suspensión de material fibroso (corresponde al 1 % de polímero (sólido) con respecto al material fibroso (sólido)). A continuación se diluyeron las suspensiones de material fibroso mediante adición de agua hasta obtener una concentración de material fibroso de en cada caso el 0,35 %. Después se añadió una suspensión de pigmento de carbonato al 20 % en peso (PCC, Syncarb F474 de la empresa Omya). La cantidad añadida de la suspensión de pigmento (corresponde a la suspensión de material de relleno) se ajustó en varios ensayos previos de modo que el contenido en pigmento en los pliegos de laboratorio formados a continuación de esto ascendía aproximadamente al 20 %. Las suspensiones de material fibroso se procesaron durante dos minutos tras la adición de pigmento en un formador de pliegos Rapid-Köthen según la norma ISO 5269/2 para dar pliegos de una masa por unidad de superficie de 100 g/m<sup>2</sup>. Los pliegos húmedos se extrajeron a continuación del cerco de criba y se colocaron entre dos fieltros prensa. El paquete que está constituido por los fieltros prensa y el papel húmedo se prensó a continuación en una prensa estática con una presión de prensado de 600 kPa. A este respecto se prensó en cada caso hasta obtener un contenido en sólidos del 50 % en peso de los pliegos húmedos.

## Ejemplos 4, 5 y 7 (no de acuerdo con la invención)

Se llenaron tres vasos de precipitados con en cada caso 50 g de la suspensión de material fibroso tratada previamente descrita anteriormente. A dos de los vasos de precipitados se dosificaron en cada caso 2 g de una solución acuosa al 1 % en peso de uno de los polímeros IV y V descritos anteriormente con ligera agitación de la suspensión de material fibroso. El material fibroso en el tercer vaso de precipitados sirvió como referencia y permaneció sin tratar (ejemplo 7).

A continuación se diluyeron las suspensiones de material fibroso en todos los 3 vasos de precipitados mediante adición de agua hasta obtener una concentración de material fibroso de en cada caso el 0,35 %. Después se añadió en cada caso una suspensión de pigmento de carbonato al 20 % en peso (PCC, Syncarb F474 de la empresa Omya) a la mezcla. La cantidad añadida de la suspensión de pigmento se ajustó en varios ensayos previos de modo que el contenido en pigmento en los pliegos de laboratorio formados a continuación de esto ascendía aproximadamente al 20 %. Las suspensiones de material fibroso se procesaron durante dos minutos tras la adición de pigmento en un formador de pliegos Rapid-Köthen según la norma ISO 5269/2 para dar pliegos de una masa por unidad de superficie de 100 g/m<sup>2</sup>. Los pliegos húmedos se extrajeron a continuación del cerco de criba y se colocaron entre dos fieltros prensa. El paquete que está constituido por los fieltros prensa y el papel húmedo se prensó a continuación en una prensa estática con una presión de prensado de 600 kPa. Mediante adaptación del tiempo de permanencia de los papeles dentro de la disposición de prensado se prensó a este respecto en cada caso hasta obtener un contenido en sólidos del 50 % en peso de los pliegos húmedos.

## Ejemplo 6 (no de acuerdo con la invención – dosificación en el material diluido)

Se diluyeron 50 g de la suspensión de material fibroso tratada previamente (material grueso) mediante la adición de 450 g de agua hasta obtener una concentración de material fibroso del 0,35 % (corresponde a 3,5 g/l). A 500 g de la suspensión de material fibroso diluida (material diluido) se añadieron 2 g de una solución acuosa al 1 % de polímero I (corresponde al 1 % en peso de polímero (sólido) con respecto al material fibroso (sólido)). Después se añadió en cada caso una suspensión de pigmento de carbonato al 20 % en peso (PCC, Syncarb F474 de la empresa Omya) a la mezcla. La cantidad añadida de la suspensión de pigmento se ajustó en varios ensayos previos de modo que el contenido en pigmento en los pliegos de laboratorio formados a continuación de esto ascendía aproximadamente al 20 %.

La suspensión de material fibroso se procesó durante dos minutos tras la adición de pigmento en un formador de pliegos Rapid-Köthen según la norma ISO 5269/2 para dar pliegos de una masa por unidad de superficie de 100 g/m<sup>2</sup>. Los pliegos húmedos se extrajeron a continuación del cerco de criba y se colocaron entre dos fieltros prensa. El paquete que está constituido por los fieltros prensa y el papel húmedo se prensó a continuación en una prensa

estática con una presión de prensado de 600 kPa. Mediante adaptación del tiempo de permanencia de los papeles dentro de la disposición de prensado se prensó a este respecto en cada caso hasta obtener un contenido en sólidos del 50 % en peso de los pliegos húmedos.

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

5 Se llenaron tres vasos de precipitados con en cada caso 50 g de la suspensión de material fibroso tratada previamente descrita anteriormente. A cada uno de los vasos de precipitados se dosificaron en cada caso 2 g de una solución acuosa al 1 % en peso de uno de los polímeros I - III descritos anteriormente con ligera agitación de la suspensión de material fibroso (corresponde al 1 % de polímero (sólido) con respecto al material fibroso (sólido)). A  
10 continuación se diluyeron las suspensiones de material fibroso mediante adición de agua hasta obtener una concentración de material fibroso de en cada caso el 0,35 %. Después se añadió una suspensión de pigmento de carbonato al 20 % en peso (PCC, Syncarb F474 de la empresa Omya). La cantidad añadida de la suspensión de pigmento se ajustó en varios ensayos previos de modo que el contenido en pigmento en los pliegos de laboratorio formados a continuación de esto ascendía aproximadamente al 20 %. Las suspensiones de material fibroso se  
15 procesaron durante dos minutos tras la adición de pigmento en un formador de pliegos Rapid-Köthen según la norma ISO 5269/2 para dar pliegos de una masa por unidad de superficie de 100 g/m<sup>2</sup>. Los pliegos húmedos se extrajeron a continuación del cerco de criba y se colocaron entre dos fieltros prensa. El paquete que está constituido por los fieltros prensa y el papel húmedo se prensó a continuación en una prensa estática con una presión de prensado de 600 kPa. Mediante adaptación del tiempo de permanencia dentro de la disposición de prensado se  
20 prensó a este respecto en cada caso hasta obtener un contenido en sólidos de los pliegos húmedos que puede deducirse de la tabla 1.

Ejemplo 11

Se procedió como en el ejemplo 7 y se usó pigmento no tratado (PCC, Syncarb F474 de la empresa Omya). La duración de prensado en la prensa estática se ajustó de modo que el contenido en sólidos de los pliegos húmedos se encontraba por debajo del contenido seco límite con consideración del contenido en pigmento. En este caso por  
25 tanto por debajo del 50 %, en el 48,7 %.

Prueba de aplicación técnica: determinación de la resistencia de la estructura en húmedo inicial

De la resistencia de la estructura en húmedo inicial han de diferenciarse la resistencia en húmedo y la resistencia en húmedo inicial del papel, ya que se miden las dos propiedades en papeles que tras el secado se humedecieron de nuevo hasta obtener un contenido en agua definido. La resistencia en húmedo inicial es un parámetro importante en  
30 la evaluación de papeles resistentes en húmedo de manera no permanente. Un papel secado y después humedecido de nuevo tiene una resistencia en húmedo muy distinta a un papel húmedo que se encuentra directamente tras el recorrido de las secciones de tamices y de prensado de una máquina para hacer papel.

La determinación de la resistencia de la estructura en húmedo inicial en el papel húmedo se realiza en cada caso según el procedimiento de Voith (véase M.Schwarz y K. Bechtel "Initiale Gefügefestigkeit bei der Blattbildung", en  
35 Wochenblatt für Papierfabrikation 131, páginas 950 - 957 (2003) n.º 16. Para ello se drenan los pliegos húmedos tras el prensado en la prensa estática en una base de plástico y se transfieren a una base de corte. A continuación se cortaron del pliego las tiras de muestra con una longitud y anchura definidos. Bajo presión constante se presaron éstas hasta que se consiguió el contenido seco deseado. Para el estudio de los pliegos de papel obtenidos según los ejemplos indicados anteriormente se ajustaron en cada caso cuatro en seco en el intervalo entre el 42 % y el 58  
40 %. A partir de estos valores, con ayuda de un procedimiento de adaptación descrito en la cita bibliográfica anterior se determinó la resistencia de la estructura en húmedo inicial con un 50 % de contenido seco. La propia medición de la resistencia de la estructura en húmedo inicial se realizó en una máquina de prueba de tracción vertical con un dispositivo de apriete especial. La fuerza determinada en la máquina de tracción se transformó en el denominado índice INF independiente de la masa por unidad de superficie. Para una descripción exacta del dispositivo de apriete, del desarrollo de la medición, de la determinación del contenido en seco en el papel y del procesamiento de  
45 datos puede consultarse la cita bibliográfica indicada anteriormente.

Los resultados de las pruebas están reproducidos en la tabla 1.

Tabla 1: Resultados de la prueba de aplicación técnica para la fabricación de papel con un contenido en material de relleno del 20 % en peso. De acuerdo con el cálculo del contenido seco límite  $G(x) = G(20)$  ha de prensarse de  
50 acuerdo con la invención hasta obtener un contenido en sólidos de al menos el 50 % en peso:

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

ES 2 692 543 T3

Ejemplo	Polímero	Índice INF [Nm/g]	Contenido en sólidos hasta que se prensó [%]
1	I	3,3	50,3
2	II	3,1	50,5
3	III	2,9	50,2
4 no de acuerdo con la invención	IV	2,1	50,9
5 no de acuerdo con la invención	V	2,0	51,2
6 no de acuerdo con la invención (polímero I en el material diluido)	I	2,2	50,6
7 no de acuerdo con la invención	-	1,7	51,3
8 no de acuerdo con la invención	I	1,5	48,6
9 no de acuerdo con la invención	II	1,4	48,8
10 no de acuerdo con la invención	III	1,3	48,3
11 no de acuerdo con la invención	-	1,4	48,7

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de papel, cartulina y cartón, que comprende la deshidratación de una pasta de papel que contiene material de relleno, que contiene al menos un copolímero anfótero soluble en agua, con formación de pliegos en la sección de tamices y posterior prensado del papel en la sección de prensa, en donde a una pasta de papel con una concentración de material fibroso en el intervalo de 20 a 40 g/l se dosifica el al menos un copolímero anfótero soluble en agua, a continuación se diluye la pasta de papel hasta obtener una concentración de material fibroso en el intervalo de 5 a 15 g/l, se deshidrata la pasta de papel diluida con formación de un pliego y se prensa el pliego en la sección de prensa hasta obtener un contenido en sólidos G(x) % en peso o superior y se calcula G(x) según

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

en donde x representa el valor numérico del contenido de material de relleno del papel, de la cartulina o del cartón secos (en % en peso) y G(x) representa el valor numérico del contenido de sólidos mínimo (en % en peso) hasta el que se prensa el pliego,

en donde el copolímero anfótero soluble en agua puede obtenerse mediante polimerización de una mezcla de

- 15 a) del 20 al 60 % en moles de acrilamida, con respecto al número total de moles de los monómeros usados para la polimerización,
- b) del 20 % al 60 % en moles, con respecto al número total de moles de los monómeros usados para la polimerización, al menos de un monómero catiónico,
- 20 c) del 20 % al 60 % en moles, con respecto al número total de moles de los monómeros usados para la polimerización, al menos de un monómero aniónico que se selecciona entre ácidos carboxílicos C<sub>3</sub> a C<sub>5</sub> monoetilénicamente insaturados, ácidos dicarboxílicos C<sub>3</sub> a C<sub>5</sub> monoetilénicamente insaturados, ácidos sulfónicos, ácidos fosfónicos y/o las sales de estos ácidos
- 25 d) del 0 % al 30 % en moles, con respecto al número total de moles de los monómeros usados para la polimerización, de uno o varios monómeros monoetilénicamente insaturados que son distintos de los monómeros (a), (b) y (c) y
- e) del 0 % al 5 % en moles con respecto al número total de moles de los monómeros usados para la polimerización, de uno o varios compuestos que presentan al menos dos dobles enlaces etilénicamente insaturados en la molécula,

en donde la cantidad de la diferencia de las proporciones del monómero catiónico y del monómero aniónico en % en mol, en cada caso con respecto al número total de moles de los monómeros usados para la polimerización, asciende como máximo al 10 % en moles,

en donde el copolímero anfótero soluble en agua se añade a la pasta de papel con una concentración de material fibroso en el intervalo de 20 a 40 g/l y antes de la adición de un material de relleno,

en donde con un contenido en material de relleno de 15 o inferior se prensa hasta obtener un contenido de sólidos de al menos el 48 % en peso.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la pasta de papel contiene como material fibroso exclusivamente un material fibroso que presenta un grado de molienda de  $\leq 30^\circ$  SR.

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** el copolímero anfótero soluble en agua se añade en una cantidad del 0,05 % al 5,00 % en peso, con respecto al material fibroso.

40 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el copolímero anfótero soluble en agua puede obtenerse mediante polimerización de una mezcla con al menos un monómero catiónico seleccionado entre los ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados con aminoalcoholes, amidas de ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados con diaminas, así como los derivados N-monoalquilados C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> o N-dialquilados C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> de estos ésteres o de estas amidas.

45 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el copolímero anfótero soluble en agua puede obtenerse mediante polimerización de una mezcla con al menos un monómero aniónico seleccionado entre ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido itacónico y ácido acrilamido-2-metilpropanosulfónico y las sales de estos ácidos.

50 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el copolímero anfótero soluble en agua puede obtenerse mediante polimerización de una mezcla de

- a) del 20 % al 50 % en moles de acrilamida, con respecto al número total de moles de los monómeros usados para la polimerización,
- b) del 25 % al 40 % en moles, con respecto al número total de moles de los monómeros usados para la polimerización, al menos de un monómero catiónico,
- 55 c) del 25 % al 40 % en moles, con respecto al número total de moles de los monómeros usados para la polimerización, al menos de un monómero aniónico que se selecciona entre ácidos monocarboxílicos C<sub>3</sub> a C<sub>5</sub>

- monoetilénicamente insaturados, ácidos dicarboxílicos C<sub>3</sub> a C<sub>5</sub> monoetilénicamente insaturados, ácidos sulfónicos, ácidos fosfónicos y/o las sales de estos ácidos,
- 5 d) del 0 % al 30 % en moles, con respecto al número total de moles de los monómeros usados para la polimerización, de uno o varios monómeros monoetilénicamente insaturados que son distintos de los monómeros (a), (b) y (c) y
- e) del 0 % al 5 % en moles, con respecto al número total de moles de los monómeros usados para la polimerización, de uno o varios compuestos que presentan al menos dos dobles enlaces etilénicamente insaturados en la molécula,
- 10 en donde la cantidad de la diferencia de las proporciones del monómero catiónico y del monómero aniónico en % en mol, en cada caso con respecto al número total de moles de los monómeros usados para la polimerización, asciende como máximo al 10 % en moles.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6 para la fabricación de papel, cartulina y cartón con un contenido de material de relleno de 17 a 32, **caracterizado porque** se prensa en la sección de prensa hasta obtener al menos un contenido de sólidos en el intervalo de 49 a 55.
- 15 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7 para la fabricación de papel, cartulina y cartón con un contenido de material de relleno de 15 o inferior, **caracterizado porque** se prensa en la sección de prensa hasta obtener al menos un contenido en sólidos del 48 % en peso.