

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 700 610**

51 Int. Cl.:

D21H 21/20 (2006.01)

D21H 17/55 (2006.01)

D21H 17/36 (2006.01)

D21H 17/37 (2006.01)

D21H 23/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.06.2009 PCT/EP2009/057104**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.12.2009 WO09156274**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.06.2009 E 09769123 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.09.2018 EP 2304106**

54 Título: **Fabricación de papel**

30 Prioridad:

24.06.2008 EP 08158838

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

18.02.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

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 2 700 610 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

Fabricación de papel

La invención se refiere al uso de copolímeros anfóteros que contienen grupos amidina en calidad de medio para incrementar la resistencia estructural inicial en húmedo de papel.

- 5 Por resistencia estructural inicial en húmedo (inglés: initial wet web strength) se entiende la resistencia de un papel húmedo que nunca ha sido secado. Esta es la resistencia de un papel húmedo, tal como se presenta durante la fabricación de papel después de atravesar la sección de tamiz y de prensado de las máquinas de papel. De manera típica comprende cerca de 50% de agua.

- 10 Debe hacerse una distinción entre la resistencia estructural inicial en húmedo y la resistencia en húmedo y la resistencia inicial en húmedo del papel, porque ambas propiedades son medidas en papeles que se humedecen hasta un contenido de agua definido después del secado. La resistencia inicial en húmedo es un parámetro importante en la evaluación de papeles que no tienen resistencia permanente en húmedo. Un papel secado y después nuevamente humedecido tiene una resistencia en húmedo muy diferente en comparación con un papel húmedo que se presenta inmediatamente después de pasar a través de la sección de tamiz y de prensado de una máquina de papel. Una descripción detallada de la resistencia estructural inicial en húmedo y de su significado en la fabricación de papel se proporciona por parte de M. Schwarz y K. Bechtel en el artículo "Initiale Gefügefestigkeit bei der Blattbildung" [Resistencia estructural inicial en la formación de hojas] en *Wochenblatt für Papierfabrikation* 131, páginas 950 - 957 (2003) No. 16.

- 20 Un factor limitante de manera decisiva en la ruta para incrementar más la velocidad de las máquinas de papel es la resistencia estructural inicial en húmedo. Esta limita la fuerza máxima aplicable que puede ejercerse sobre una hoja que se ha acabado de formar en la máquina de papel, que ha pasado la sección de tamiz y la sección de prensado de la máquina y ha sido transferida a la sección de secado. Aquí, la hoja tiene que retirarse de los rodillos de prensa. Para poder garantizar de modo seguro una operación libre de cortes de una máquina de papel, en este sitio la fuerza de retirada aplicada tiene que ser ostensiblemente más pequeña que la resistencia estructural inicial en húmedo del papel húmedo. Un incremento de la resistencia estructural inicial en húmedo permite la aplicación de fuerzas de retirada más altas y, por lo tanto, una operación más rápida de la máquina de papel, cf. la publicación EP-B-0 780 513.

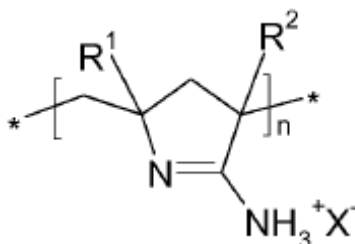
- 30 Si bien se conoce que la resistencia estructural inicial en húmedo puede incrementarse incrementando el contenido de sólidos del papel en el sitio entre la sección de prensado y la sección de secado en el procedimiento de fabricación, sin embargo, entretanto se han agotado en su mayor parte todas las posibilidades desde el punto de vista industrial mecánico de lograr un incremento adicional de la resistencia estructural inicial en húmedo. Incluso la posibilidad de mejorar el contenido de sólidos en este sitio del proceso mediante aditivos para incrementar el drenaje se somete a límites porque simultáneamente tiene que garantizarse una buena formación de la hoja resultante.

- 35 Hasta ahora no se ha descrito un procedimiento con el cual pueda afectarse directamente la resistencia estructural inicial en húmedo del papel agregando un aditivo sin incrementar el contenido de sólidos.

- 40 [0007] Las publicaciones WO-A-04/087818, WO-A-05/012637 y WO-A-2006066769 describen pulpas acuosas de materiales de relleno en forma de partículas finas que son recubiertos, al menos parcialmente, y que pueden obtenerse mediante tratamiento de las pulpas acuosas de los materiales de relleno en forma de partículas finas con un copolímero anfótero hidrosoluble que contiene amidinas de anillo de 6 miembros. Estas pulpas permiten un incremento en el contenido de carga en papeles mientras se mantienen las propiedades del papel, en particular la resistencia en seco.

- 45 Por las solicitudes previas de patentes EP 07 111 859.0 y EP 07 111 617.2 se conoce, además, que el contenido de carga del papel puede incrementarse tratando previamente materiales de relleno con los polímeros antes mencionados antes de su empleo en procedimiento de fabricación de papel, en cuyo caso el pretratamiento se lleva a cabo adicionalmente en presencia de almidones hinchados o adicionalmente en presencia de látex.

- 50 Por la publicación JP-A 08059740 se conoce que a las suspensiones acuosas de partículas inorgánicas se agregan polímeros anfóteros hidrosolubles, en cuyo caso al menos una parte de los polímeros se adsorben sobre la superficie de la carga. Los polímeros anfóteros se preparan preferiblemente mediante hidrólisis de copolímeros de N-vinilformamida, acrilonitrilo y ácido acrílico en presencia de ácidos. Éstos contienen 20 a 90% molar de unidades de amidina que tienen un anillo de 5 miembros y que son de la estructura



5 en la cual R¹ y R² significa en cada caso H o un grupo metilo, n un número entero y X un anión. Las papillas de carga tratadas con tales polímeros se agregan al material de papel durante la fabricación de papeles que contienen carga. El tratamiento con carga conduce a un mejoramiento del drenaje del material de papel y, además, da lugar a un mejoramiento en diversas propiedades de resistencia del papel secado y a un mejoramiento en la retención de carga.

10 Además, en las publicaciones EP-A-0528409 y DE-A-4328975 se describen polímeros débilmente anfóteros que contienen amidinas que tienen un anillo de 5 miembros. En el primer caso encuentran aplicación como agentes floculantes, mientras que en el segundo caso como aditivos para la fabricación de papel. Sin embargo, en ambas solicitudes de patente se advierte que la fracción de las unidades estructurales aniónicas es perjudicial para la efectividad y, por lo tanto, debe ascender normalmente a menos de 5% molar; cf. la publicación EP-A-0528409, página 5, renglón 41 y siguientes y la publicación DE-A-4328975, página 6, párrafo 0027.

En ninguna de las publicaciones mencionadas se menciona la influencia de la resistencia estructural inicial en húmedo por el uso de polímeros anfóteros que contienen unidades de amidina en la fabricación del papel.

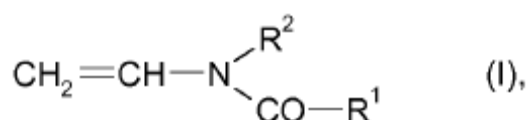
15 La publicación US 5630907, o bien la correspondiente publicación DE-A-4241117, describen el uso de copolímeros que pueden obtenerse copolimerizando carboxamidas de N-vinilo con otros compuestos monoetiléricamente insaturados y disociando de manera parcial o completa los grupos formilo de las carboxamidas de N-vinilo incorporadas al copolímero con la formación de grupos amino o amonio, en calidad de adición al material de papel para incrementar la velocidad de drenaje y de la retención durante la fabricación de papel, así como la resistencia en seco y en húmedo del papel. No se menciona una adición a un material espeso con una concentración de fibras de >15 g/l.

25 La publicación DE-A-19526626 describe polímeros injertados a partir de polímeros que contienen unidades de éster de vinilo y/o alcohol vinílico y carboxamidas de N-vinilo de cadena abierta, procedimientos para su preparación y el uso de los polímeros injertados, entre otros, durante la fabricación de papel, cartulina y cartón. No se menciona una adición a un material espeso de >15g/l.

El objetivo fundamental de la invención es incrementar la resistencia estructural inicial en húmedo de la cinta de papel aún húmeda durante la fabricación de papel antes de la transferencia a la sección de secado para lograr velocidades de máquina más altas frente a los procedimientos conocidos en la fabricación de papel.

30 El objetivo se logra según la invención con el uso de copolímeros anfóteros hidrosolubles que pueden obtenerse copolimerizando

a) al menos una carboxamida de N-vinilo de la fórmula general



en la cual R¹ y R² independientemente entre sí representan H o alquilo de C₁ a C₆,

b) al menos un monómero que se selecciona del grupo compuesto por

35 (b1) ácidos fosfóricos, ácidos sulfónicos monoetiléricamente insaturados, ésteres de ácido fosfórico y derivados de los mismos;

y

(b2) ácidos mono- y dicarboxílicos monoetiléricamente insaturados, sus sales y anhídridos de ácido dicarboxílico,

c) dado el caso, al menos un monómero monoetiléricamente insaturado, diferente de los componentes (a) y (b), y

d) dado el caso al menos un compuesto que presenta al menos dos enlaces dobles etilénicamente insaturados en la molécula,

con la condición de que la mezcla de monómeros contenga al menos un monómero (b) con al menos un grupo ácido libre y/o un grupo ácido en forma de sal,

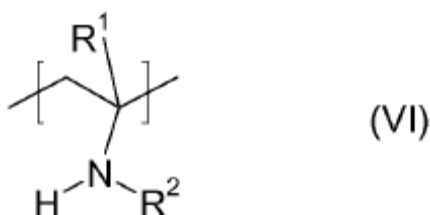
5 e hidrólisis parcial o completa subsiguiente de los grupos $-CO-R^1$ de los monómeros (a) incorporados al copolímero en forma de unidades polimerizadas, y estos copolímeros contienen

(i) 5 a 70 % molar de unidades de carboxamida de vinilo,

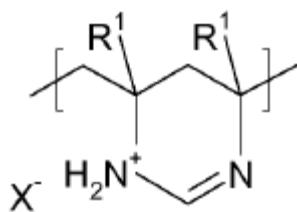
(ii) 5 a 45 % molar de unidades de ácido acrílico, ácido metacrílico sales y mezclas de los mismos,

y

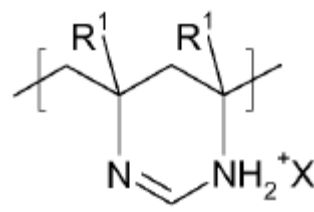
10 (iii) 10 a 60 % molar de unidades de vinil-amina de la fórmula VI en forma de sal



y/o unidades de amidina de la fórmula (II) y/o (III)



(II)



(III)

15 en cuyo caso, en las unidades de amidina (II) y (III) X significa en cada caso un anión y los sustituyentes R^1 y R^2 en las fórmulas II, III y VI tienen en cada caso el significado indicado para la fórmula I,

como medio para incrementar la resistencia estructural inicial en húmedo del papel,

caracterizado porque los copolímeros anfóteros hidrosolubles se adicionan en una cantidad de 0,03 a 1,00 % en peso, respecto al material fibroso seco, a un material espeso con una concentración de fibras de > 15 g/l.

20 El tratamiento de las fibras se efectúa en el material espeso durante la fabricación de papel. Un material espeso, o de alta consistencia, tiene una concentración de fibra de >15 g/l, por ejemplo, en el intervalo de 25 a 40 g/l hasta 60 g/l, mientras que un material de baja consistencia tiene, por ejemplo, una concentración de fibras de <15 g/l, por ejemplo, en el intervalo de 5 a 12 g/l.

25 En el caso de los copolímeros hidrolizados, la proporción A entre las unidades de amidina y las unidades de amina es, por ejemplo, de 100 : 1 a 1 : 30, preferiblemente de 40 : 1 a 1 : 15, de modo particularmente preferible de 8 : 1 a 1 : 8. La proporción B entre unidades catiónicas y unidades aniónicas se encuentra, por ejemplo, en el intervalo de 20 : 1 a 1 : 20, preferiblemente de 12:1 a 1 : 12, de modo particularmente preferible de 7:1 a 1 : 7. Por unidades catiónicas en este contexto se entiende la suma de unidades de amina y amidina, mientras que por unidades aniónicas se entienden las unidades ácidas que se generan durante la copolimerización de los monómeros del grupo (b) y que se presentan en forma de grupos ácidos libres y/o en forma de sal.

30 Los copolímeros no hidrolizados contienen en cada caso al menos un monómero de los grupos (a) y (b), así como dado el caso al menos un monómero del grupo (c) y dado el caso al menos un monómero del grupo (d) incorporados como unidades polimerizadas.

Ejemplos de monómeros del grupo (a) son compuestos de N-vinilamida de cadena abierta de la fórmula (I), tal como, por ejemplo, N-vinilformamida, N-vinil-N-metilformamida, N-vinilacetamida, N-vinil-N-metilacetamida, N-vinil-N-etilacetamida, N-vinilpropionamida y N-vinil-N-metilpropionamida y N-vinilbutiramida. Los monómeros del grupo (a) pueden emplearse solos o en mezcla durante la copolimerización con los monómeros de los otros grupos. De este grupo, durante la copolimerización se emplea preferentemente N-vinilformamida.

Los copolímeros que pueden emplearse según la invención contienen al menos un monómero del grupo (b), en cuyo caso estos se seleccionan del grupo que se compone de

(b1) ácidos fosfónicos, ácidos sulfónicos monoetilénicamente insaturados, ésteres de ácido fosfórico y derivados de los mismos,

y

(b2) ácidos mono- y dicarboxílicos, sus sales y anhídridos de ácido dicarboxílico.

Como monómeros del grupo (b1) son adecuados compuestos que presentan un residuo orgánico con un enlace doble α,β -etilénicamente insaturado, polimerizable y al menos un grupo de ácido sulfónico o ácido fosfónico por molécula. Además, son adecuados los ésteres y las sales de los compuestos antes mencionados. Los ésteres de los ácidos fosfónicos pueden ser monoésteres o diésteres. Monómeros adecuados (b1) son, además, ésteres del ácido fosfórico con alcoholes que tienen un enlace doble α,β -etilénicamente insaturado, polimerizable. En tal caso, uno o los dos protones restantes del grupo de ácido fosfórico pueden neutralizarse por medio de bases adecuadas o esterificarse con alcoholes que no presentan enlaces dobles polimerizables.

Bases adecuadas para la neutralización parcial o completa de los grupos ácidos de los monómeros (b1) son, por ejemplo, bases de metal alcalino o de metal alcalinotérreo, amoníaco, aminas y/o alcanolaminas. Ejemplos de estas son hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, hidrocabonato de sodio, hidrocabonato de potasio, hidróxido de magnesio, óxido de magnesio, hidróxido de calcio, óxido de calcio, trietanolamina, etanolamina, morfolina, dietilentriamina o tetraetilenpentamina. Alcoholes adecuados para la esterificación del ácido fosfórico son, por ejemplo, alcanoles de C_1 - C_6 como, por ejemplo, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, sec-butanol, ter.-butanol, n-pentanol, n-hexanol, así como sus isómeros.

Entre los monómeros (b1) se cuentan, por ejemplo, ácido vinilosulfónico, ácido alilosulfónico, ácido metalilosulfónico, acrilato de sulfoetilo, metacrilato de sulfoetilo, acrilato de sulfopropilo, metacrilato de sulfopropilo, ácido 2-hidroxi-3-acriloxipropilsulfónico, ácido 2-hidroxi-3-metacriloxipropilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido acrilamidometilfosfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido vinilofosfónico, $CH_2=CH-NH-CH_2-PO_3H$, éster monometílico de ácido vinilofosfónico, éster dimetílico de ácido vinilofosfónico, ácido alilofosfónico, éster monometílico de ácido alilofosfónico, éster dimetílico de ácido alilofosfónico, ácido acrilamidometilpropilfosfónico, fosfato de (met)acril-etilenglicol y éster monoalílico de ácido fosfórico.

Si como componente (b1) se emplean exclusivamente monómeros en los cuales todos los protones de los grupos ácidos están esterificados como, por ejemplo, éster dimetílico de ácido vinilofosfónico o éster dimetílico de ácido alilofosfónico, entonces para la polimerización se emplea al menos un ácido mono- y/o dicarboxílico monoetilénicamente insaturado o una sal de los mismos tal como se describen a continuación como componente (b2). De esta manera se asegura que los copolímeros empleados según la invención presentan grupos anionogénicos/aniónicos. Como alternativa a esto, también pueden seleccionarse las condiciones para la hidrólisis de manera que en el copolímero los grupos de éster se hidrolicen formando grupos ácidos.

Los monómeros (b1) antes mencionados pueden emplearse individualmente o en forma de mezclas cualesquiera.

Como monómeros del grupo (b2) se toman en consideración, por ejemplo, ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados con 3 a 8 átomos de C, así como las sales hidrosolubles, como las sales de metal alcalino, metal alcalinotérreo o amonio de estos ácidos carboxílicos y los anhídridos de ácido carboxílico monoetilénicamente insaturados. A este grupo de monómeros pertenecen, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido dimetacrílico, ácido etacrílico, ácido α -cloroacrílico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido mesacónico, ácido citracónico, ácido glutacónico, ácido aconítico, ácido metilenomalónico, ácido aliloacético, ácido viniloacético y ácido crotónico. Los monómeros de este grupo (b2) pueden emplearse en la copolimerización solos o en mezcla entre sí, en forma parcialmente o completamente neutralizada. Bases adecuadas para la neutralización son las mencionadas en el caso del componente (b1).

El copolímero anfótero hidrosoluble contiene, incorporados en forma de unidades polimerizadas, al menos un monómero del grupo (b) que se selecciona de los subgrupos (b1) y (b2). Obviamente, el copolímero anfótero hidrosoluble también puede contener mezclas de unidades monoméricas de los subgrupos (b1) y (b2).

Para la modificación, los copolímeros pueden contener, incorporado en forma de unidades polimerizadas, opcionalmente al menos otro monómero del grupo (c). De preferencia, estos monómeros son nitrilos de ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados como, por ejemplo, acrilonitrilo y metacrilonitrilo. En el caso de la hidrólisis de tales copolímeros se obtienen luego las amidinas con anillo de 5 miembros.

Otros monómeros adecuados del grupo (c) son:

5 ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con alcanoles de C_1 - C_{30} monohídricos, alcanodiolos de C_2 - C_{30} y aminoalcoholes de C_2 - C_{30} , amidas de ácidos monocarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados y sus derivados de N-alquilo- y N,N-dialquilo, ésteres de alcohol vinílico y alcohol alílico con ácidos monocarboxílicos de C_1 - C_{30} , N-vinilolactamas, heterociclos que contienen nitrógeno y lactonas con enlaces dobles α,β -etilénicamente insaturados, compuestos aromáticos de vinilo, haluros de vinilo, haluros de vinilideno, monoolefinas de C_2 - C_8 y mezclas de los mismos.

10 Ejemplos de representantes de este grupo (c) son, por ejemplo, (met)acrilato de metilo (la formulación "(met)acrilato" significa en cada caso tanto "metacrilato", como también "acrilato"), etacrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, etacrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de ter.-butilo, etacrilato de ter.-butilo, (met)acrilato de n-octilo, (met)acrilato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, (met)acrilato de etilhexilo y mezclas de los mismos.

15 Monómeros (c) adicionales adecuados son, además, los ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con aminoalcoholes, de preferencia aminoalcoholes de C_2 - C_{12} . Estos pueden estar mono- o dialquilados de C_1 - C_8 en el nitrógeno de amino. Como componente ácido de estos ésteres son adecuados, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido crotónico, anhídrido de ácido maleico, maleato de monobutilo y mezclas de los mismos. Preferiblemente se emplean ácido acrílico, ácido metacrílico y sus mezclas. Estos incluyen, 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.

20 Monómeros (c) adicionales adecuados son, además, acrilamida, metacrilamida, N-metil(met)acrilamida (la formulación "...(met)acrilamida" representa en cada caso "...acrilamida" y "...metacrilamida"), N-etil(met)acrilamida, n-propil(met)acrilamida, N-(n-butil)(met)acrilamida, ter.-butil(met)acrilamida, n-octil(met)acrilamida, 1,1,3,3-tetrametilbutil(met)acrilamida, etilhexil(met)acrilamida y mezclas de las mismas.

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

30 Además, como otros monómeros (c) son adecuadas N-[2-(dimetilamino)etil]acrilamida, N-[2-(dimetilamino)etil]metacrilamida, N-[3-(dimetilamino)propil]acrilamida, N-[3-(dimetilamino)propil]metacrilamida, N-[4-(dimetilamino)butil]acrilamida, N-[4-(dimetilamino)butil]metacrilamida, N-[2-(dietilamino)etil]acrilamida, N-[2-(dietilamino)etil]metacrilamida y mezclas de las mismas.

35 Monómeros (c) adecuados son, además, N-vinilolactamas y sus derivados que pueden tener, por ejemplo, uno o varios sustituyentes alquilo de C_1 - C_6 (como se han definido antes). Entre estos se cuentan N-vinilpirrolidona, N-vinilpiperidona, N-vinilcaprolactama, N-vinil-5-metil-2-pirrolidona, N-vinil-5-etil-2-pirrolidona, N-vinil-6-metil-2-piperidona, N-vinil-6-etil-2-piperidona, N-vinil-7-metil-2-caprolactama, N-vinil-7-etil-2-caprolactama y sus mezclas.

Además, como monómeros (c) son adecuados N-vinilimidazoles y alquilvinilimidazoles, principalmente metilvinilimidazoles como, por ejemplo, 1-vinil-2-metilimidazol, N-óxido de 3-vinilimidazol, N-óxidos de 2- y 4-vinilpiridina, así como derivados betáinicos y productos de cuaternización de estos monómeros.

40 Monómeros adicionales adecuados son, además, etileno, propileno, isobutileno, butadieno, estireno, α -metilestireno, vinilacetato, vinilpropionato, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilo, fluoruro de vinilideno y mezclas de los mismos.

Los monómeros (c) antes mencionados pueden emplearse individualmente o en forma de mezclas cualesquiera.

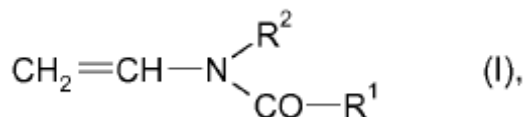
45 Otra modificación de los copolímeros es posible empleando en la copolimerización monómeros (d) que contienen al menos dos enlaces dobles en la molécula, por ejemplo, triacrilamina, metilbisacrilamida, diacrilato de glicol, dimetacrilato de glicol, triacrilato de glicerina, éter alílico de pentaeritritol, polialquilenglicoles o polioles, como pentaeritritol, sorbitol o glucosa, esterificados al menos dos veces con ácido acrílico y/o ácido metacrílico. Igualmente son adecuados éteres alílicos y vinílicos de polialquilenglicoles o polioles como pentaeritritol, sorbitol o glucosa. Si en la copolimerización se emplea al menos un monómero del grupo (d), entonces las cantidades aplicadas son de hasta 2 % molar, por ejemplo, 0,001 a 1 % molar.

50 En una forma preferida de realización, para la polimerización se emplea una mezcla de monómeros, donde el componente (b) se compone o bien solo de monómeros (b1) o bien solamente de monómeros del subgrupo (b2), con la condición de que la mezcla de monómeros contenga al menos un monómero (b) con al menos un grupo ácido libre y/o un grupo ácido en forma de sal.

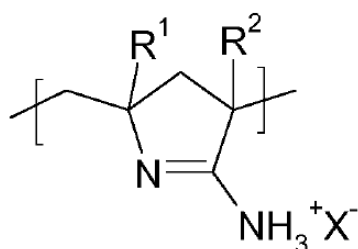
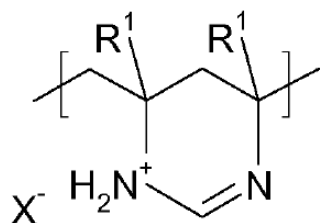
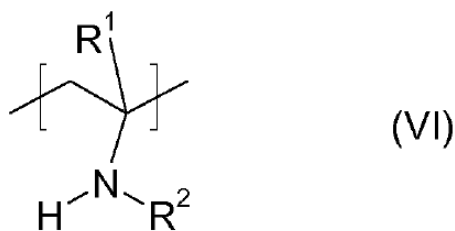
En una forma particularmente preferida de realización, para la polimerización con los monómeros (a) se emplean solamente monómeros del subgrupo (b2).

Por ejemplo, se prefieren aquellos copolímeros anfóteros hidrosolubles que pueden obtenerse copolimerizando

a) al menos una carboxamida de N-vinilo de la fórmula general



- 5 en la cual R¹ y R² independientemente entre sí representan H o alquilo de C₁ a C₆,
- b) al menos un monómero del grupo (b2) que se seleccionan de ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados con 3 a 8 átomos de C y las sales hidrosolubles tales como las sales de metal alcalino, metal alcalinotérreo y amonio de estos ácidos carboxílicos,
- 10 c) dado el caso al menos un monómero monoetilénicamente insaturado, diferente de los componentes (a) y (b), y
- d) dado el caso al menos un compuesto que presenta al menos dos enlaces dobles etilénicamente insaturados en la molécula,
- e hidrólisis subsiguiente, parcial o completa, de los grupos -CO-R¹ de los monómeros (a) incorporados al copolímero en forma de unidades poliméricas.
- 15 Particularmente se prefieren aquellos copolímeros anfóteros, hidrosolubles que pueden obtenerse copolimerizando
- a) N-vinilformamida,
- b) ácido acrílico, ácido metacrílico y/o sus sales de metal alcalino o de amonio, y
- c) dado el caso otros monómeros monoetilénicamente insaturados y disociando a continuación el grupo -COR¹- de los copolímeros.
- 20 La hidrólisis de los polímeros obtenidos según el procedimiento antes descrito se efectúa según procedimientos conocidos por acción de ácidos, bases o enzimas; por ejemplo, ácido clorhídrico, sosa cáustica o potasa. En este caso, a partir de los monómeros (a) incorporados en forma de unidades polimerizadas de la fórmula (I) antes indicada, disociando el grupo -CO-R¹, se generan copolímeros que comprende unidades de vinilo-amina (VI) y/o unidades de amidina (II - V)



en cuyo caso, en las unidades de amidina (II) a (V), X⁻ significa en cada caso un anión y los sustituyentes R¹ y R² en las fórmulas II - VI tienen en cada caso el significado indicado en la fórmula I.

5 El copolímero originalmente aniónico obtiene grupos catiónicos mediante la hidrólisis y, por lo tanto, se vuelve anfótero.

Las unidades de amidina (II) y (III) se generan mediante reacción de unidades adyacentes de vinilo-amina de la fórmula (VI) con unidades de formamida, o bien mediante reacción de unidades adyacentes de vinilo-amina de la fórmula (VI) con grupos acrilonitrilo o metacrilonitrilo.

10 La hidrólisis de los copolímeros se divulga detalladamente, por ejemplo, en la publicación EP-B-0 672 212, en la página 4 renglones 38 - 58 y en la página 5, renglones 1 - 25 y en los ejemplos de la publicación EP 528 409. Preferiblemente se emplean copolímeros hidrolizados en los cuales la hidrólisis ha sido realizada en presencia de bases, preferiblemente en presencia de sosa cáustica.

Son de importancia industrial particular aquellos copolímeros anfóteros que contienen N-vinilformamida en calidad de componente (i).

15 La proporción B entre grupos catiónicos y aniónicos en el copolímero hidrolizado es preferentemente de 12 : 1 a 1 : 12, principalmente de 7 : 1 a 1 : 7.

20 La preparación de los copolímeros anfóteros hidrosolubles se efectúa según procedimientos habituales, conocidos por el especialista. Procedimientos adecuados se describen, por ejemplo, en las publicaciones EP-A-0 251 182, WO-A-94/13882 y EP-B-0 672 212, a las cuales se hace referencia aquí. Además, se hace referencia a la preparación de los copolímeros anfóteros hidrosolubles que se describen en las publicaciones WO-A-04/087818 y WO-A-05/012637.

La preparación de los copolímeros anfóteros hidrosolubles puede efectuarse mediante polimerización en solución, precipitación, suspensión o emulsión. Se prefiere la polimerización en solución en medios acuosos. 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.

- 5 Las temperaturas de polimerización se encuentran, preferentemente, en un intervalo de aproximadamente 30 a 200 °C, de modo particularmente preferido de 40 a 110 °C. La polimerización se efectúa habitualmente a presión atmosférica, aunque también puede transcurrir a presión reducida o elevada. Un intervalo de presión adecuado se encuentra entre 0,1 y 5 bares.

- 10 Los monómeros (d) que contienen grupos ácidos se emplean preferentemente en forma de sal. Para la copolimerización, el valor de pH se ajusta preferentemente a un valor en el intervalo de 6 a 9. Empleando un regulador de pH habitual o midiendo el valor de pH y adicionando de manera correspondiente ácido o base, el valor de pH puede mantenerse constante durante la polimerización.

Para la preparación de los polímeros, los monómeros pueden polimerizarse con ayuda de iniciadores que forman radicales libres.

- 15 Como iniciadores para la polimerización por radicales libres pueden emplearse los compuestos peroxídicos y/o azoicos habituales para esto, por ejemplo, peroxidisulfatos de metal alcalino o de amonio, peróxido de diacetilo, peróxido de dibenzoilo, peróxido de succinilo, peróxido de di-ter.-butilo, perbenzoato de ter.-butilo, perpivalato de ter.-butilo, hexanoato de ter.-butilperoxi-2-etilo, permaleinato de ter.-butilo, hidroperóxido de cumeno, peroxidicarbamato de diisopropilo, peróxido de bis-(o-toluilo), peróxido de didecanoilo, peróxido de dioctanoilo, peróxido de dilauroilo, perisobutirato de ter.-butilo, peracetato de ter.-butilo, peróxido de di-ter.-amilo, hidroperóxido de ter.-butilo, azo-bis-isobutironitrilo, azo-bis-(2-amidonopropan)diclorhidrato o 2-2'-azo-bis-(2-metil-butironitrilo). También son adecuadas mezclas de iniciadores o sistemas de iniciadores redox tales como, por ejemplo, ácido ascórbico/sulfato de hierro (II)/peroxodisulfato de sodio, hidroperóxido de ter.-butilo/disulfito de sodio, hidroperóxido de ter.-butilo /hidroximetansulfonato de sodio, H₂O₂/Cul.

- 25 Para ajustar el peso molecular, la polimerización puede efectuarse en presencia de al menos un regulador. Como reguladores pueden emplearse los compuestos habituales, conocidos por el especialista, tales como, por ejemplo, compuestos de azufre, por ejemplo, mercaptoetanol, 2-etilhexiltioglicolato, ácido tioglicólico, hipofosfito de sodio, ácido fórmico o dodecilmercaptano, así como tribromoclorometano u otros compuestos que tienen un efecto regulador en el peso molecular de los polímeros obtenidos.

- 30 La masa molecular de los copolímeros anfóteros hidrosolubles es, por ejemplo, de al menos 10 000, preferentemente de al menos 100 000 Dalton y principalmente de al menos 500 000 Dalton. Las masas moleculares de los copolímeros son entonces, por ejemplo, de 10 000 a 10 millones, preferentemente de 100 000 a 5 millones (por ejemplo, determinadas mediante dispersión de luz). Este intervalo de masas moleculares corresponde, por ejemplo, a valores de K de 5 a 300, preferentemente 10 a 250 (determinados según H. Fikentscher en solución acuosa de cloruro de sodio al 5 % a 25 °C y una concentración de polímero de 0,1 % en peso).

Los copolímeros anfóteros hidrosolubles pueden portar una sobrecarga aniónica o catiónica o también pueden ser eléctricamente neutros si se presentan por igual grupos aniónicos y catiónicos en el copolímero.

- 40 Los copolímeros anfóteros hidrosolubles se emplean para el pretratamiento de fibras nativas y recuperadas. Pueden usarse todas las fibras de madera de árboles de agujas y de fronda que se emplean habitualmente en la industria de papel; por ejemplo, pasta mecánica, celulosa blanqueada y no blanqueada, así como pulpa de papel de todas las plantas anuales. A la pasta mecánica pertenecen, por ejemplo, la pulpa de madera, el material termomecánico (TMP), el material químio-termomecánico (CTMP), madera molida prensada, pulpa semiquímica, celulosa de alto rendimiento y pulpa mecánica de refinadora (RMP). Como celulosa se toman en consideración, por ejemplo, celulosa de sulfato, sulfito y sosa. Preferentemente se usa celulosa no blanqueada que también se denomina celulosa kraft no blanqueada. Plantas anuales adecuadas para la fabricación de pulpas de papel son, por ejemplo, arroz, trigo, caña de azúcar y kenaf. Para la fabricación de pulpas también pueden usarse residuos de papel que se emplean solos o en mezcla con otros materiales fibrosos. Los residuos de papel pueden proceder, por ejemplo, de un procedimiento para destintar, aunque no se requiere que los residuos de papel que van emplearse se sometan a un procedimiento de este tipo. Además, también es posible partir de mezclas de fibras obtenidas de una materia prima y de desechos pintados recuperados.

- 55 El tratamiento de fibras celulósicas se realiza en suspensión acuosa, preferentemente en ausencia de otros productos químicos para tratamiento que se emplean habitualmente en la fabricación de papel. Este se efectúa preferiblemente en el procedimiento de fabricación de papel agregando a una suspensión acuosa de fibras al menos un copolímero hidrosoluble, anfótero, que contiene grupos amidina. Particularmente se prefiere una variante procedimental en la cual se agrega un copolímero hidrosoluble, anfótero, que contiene grupos amidina, en un momento antes de dosificar los productos químicos habituales para el tratamiento en la fabricación de papel. Los copolímeros anfóteros, hidrosolubles se agregan a un material de alta consistencia durante el procedimiento de

fabricación de papel. En otra variante preferida, los copolímeros anfóteros, hidrosolubles se agregan a un material de alta consistencia antes de que se adicione una carga a la pulpa de papel.

5 Cantidades típicas de aplicación son preferentemente 0,3 a 4 kg de al menos un copolímero anfótero, hidrosoluble, por tonelada de un material fibroso seco. En la mayoría de los casos, las cantidades empleadas de copolímero anfótero son de 0,5 a 2,5 kg de polímero (sólido), por tonelada de material fibroso seco.

El tiempo de acción de los polímeros anfóteros que contienen grupos amidina sobre un material fibroso puro o la materia prima total después de la dosificación hasta la formación de la hoja es, por ejemplo, de 0,5 segundos a 2 horas, preferiblemente 1,0 segundo hasta 15 minutos, de modo particularmente preferido de 2 a 20 segundos.

10 En una configuración preferida de la invención, el uso de los copolímeros anfóteros, hidrosolubles, antes descritos se efectúa mediante un pretratamiento de una suspensión de material fibroso en un procedimiento de fabricación de papel antes de que se dosifiquen a la pulpa de papel otros productos químicos de tratamiento habituales.

15 En el procedimiento de la invención pueden emplearse los productos químicos de tratamiento usados habitualmente en la fabricación de papel en las cantidades habituales; por ejemplo, agentes de retención, agentes de drenaje, otros agentes de refuerzo en seco como, por ejemplo, almidones, pigmentos, agentes de relleno, abrillantadores ópticos, antiespumantes, biocidas y colorantes de papel. Estas sustancias se agregan a la pulpa de papel preferentemente sólo después del tratamiento según la invención del material fibroso.

Los valores K de los copolímeros fueron determinados según H. Fikentscher, Cellulose-Chemie [Química de celulosa], volumen 13, 48-64 y 71-74 (1932) en solución acuosa de cloruro de sodio al 5,0 % a 25°C, un pH de 7 y una concentración de polímero de 0,1 % en peso.

20 El grado de hidrólisis del polímero puede determinarse mediante análisis enzimático del ácido fórmico/formiato liberados durante la hidrólisis.

La composición estructural de los polímeros fue calculada a partir de la mezcla de monómeros empleada, del grado de hidrólisis y de la proporción de vinilamina/amidina mediante espectroscopia de RMN-¹³C.

Las indicaciones de porcentaje en los ejemplos son de porcentaje en peso, en tanto no se indique algo diferente.

25 Ejemplos

Preparación de los copolímeros

Polímero I

30 Para la preparación de la alimentación 1 se cargaron inicialmente 150 g de hielo en un vaso de vidrio, se adicionaron primero 69,2 g de ácido acrílico y luego se adicionaron 384 g de una solución de sosa cáustica al 10%, mientras se agitaba. Después de finalizada la neutralización, la solución tenía un pH de 6,2. A continuación, a la mezcla se introdujeron 103,4 g de N-vinilformamida.

Como alimentación 2 se disolvieron 0,52 g de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida)diclorhidrato en 51 g de agua a temperatura ambiente.

35 Como alimentación 3 se disolvieron 0,34 g de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida)diclorhidrato en 34,1 g de agua a temperatura ambiente.

40 En un aparato de vidrio de 2 l con agitador de ancla, condensador de reflujo, termómetro interno y tubo de introducción de nitrógeno se cargaron inicialmente 400,0 g de agua destilada y 2,1 g de ácido fosfórico al 75%. A una cantidad de giros de 100 rpm se agregaron 8,0 g de sosa cáustica al 10 % de modo que se alcanzó pH de 6,5. A la mezcla inicial se nitrógeno a 10 l/h durante una media hora para retirar el nitrógeno presente. La mezcla inicial fue calentada a 74 °C. Después se iniciaron simultáneamente las alimentaciones 1 y 2. A 74 °C constante, la alimentación 1 se corrió en 2 h y la alimentación 2 se corrió en 3 horas. Después de finalizada la adición de la alimentación 2, la mezcla de reacción siguió polimerizándose durante otra hora a 74 °C. Después se adicionó la alimentación 3 de una vez y, a continuación, se sometió la mezcla a una post-polimerización durante otras 2 horas a 74 °C. Finalmente se adicionaron 403 g de agua y el lote fue enfriado a temperatura ambiente. Se obtuvo una solución ligeramente amarilla, viscosa, con un contenido de sólidos de 12,4 %. El valor de K del terpolímero fue de 45 115.

50 528,0 g del producto interior se calentaron a 80 °C en un matraz de tres cuellos de 1 l con agitador de hoja, termómetro interno, embudo de adición y condensador de reflujo a una cantidad de giros del agitador de 80 rpm. Después de que se alcanzó esta temperatura, primero se adicionaron 2,4 g de una solución acuosa de disulfito de sodio al 25% y, a continuación, 40,4 g de solución acuosa de sosa cáustica al 25% de tal modo que se mezclaron completamente. La mezcla de reacción se mantuvo 80 °C durante 3 horas y luego se enfrió a temperatura ambiente. Agregando lentamente alrededor de 17,7 g de ácido clorhídrico concentrado, el pH se ajustó a 8,6. Se obtuvo una

ES 2 700 610 T3

solución viscosa, incolora, ligeramente turbia, con un contenido de sólidos de 13,6 %. El grado de hidrólisis de las unidades de vinilformamida incorporadas en forma de unidades polimerizadas fue de 50% molar.

El polímero I obtenido tubo las siguientes unidades estructurales:

- 5 Vinilformamida: 30 % molar
- Vinilamina 16 % molar
- Amidina: 14 % molar
- Acrilato de sodio: 40 % molar

Polímero II

10 Para la preparación de la alimentación 1, en un vaso de vidrio se cargaron inicialmente 44,9 g de agua y 105 g de hielo. Luego se agregaron 49,8 g de ácido acrílico y, agitando, 264,6 g de una solución acuosa de sosa cáustica al 10%. Después de finalizada la neutralización, la solución tuvo un pH de 6,5. A continuación, se introdujeron a la mezcla 115,8 g de N-vinilformamida.

Como alimentación 2 se disolvieron 0,63 g de 2,2'-azobis(2-metilpropionamidina)diclorhidrato en 50 g de agua a temperatura ambiente.

15 Como alimentación 3 se disolvieron 0,16 g de 2,2'-azobis(2-metilpropionamidina)diclorhidrato en 8,8 g de agua a temperatura ambiente.

20 En un aparato de vidrio de 2 l con agitador de ancla, condensador de reflujo, termómetro interno y tubo de introducción de nitrógeno se cargaron inicialmente 480,0 g de agua destilada y 1,3 g de ácido fosfórico al 75%. A una cantidad de giros de 100 rpm se agregaron luego 4,9 g de una solución acuosa de sosa cáustica al 10% de modo que se logró un pH de 6,6. A la mezcla inicial se introdujo nitrógeno a 10 l/h durante una media hora para retirar el oxígeno presente. La mezcla inicial fue calentada hasta 73 °C. Luego, se iniciaron simultáneamente las alimentaciones 1 y 2. A 73 °C constante, la alimentación 1 fue corregida en 2 h y la alimentación 2 en 3 horas. Después de finalizada la adición de la alimentación 2, siguió polimerizándose durante otra hora a 73 °C. Después, se agregó de una sola vez la alimentación 3 y, a continuación, la mezcla de reacción se sometió a una post-polimerización durante 2 h a 73 °C. Finalmente, se agregaron 373 g de agua y el lote se enfrió a temperatura ambiente. Se obtuvo una solución casi incolora, viscosa, con un contenido de sólidos de 12,7 %. El valor K del polímero fue de 119.

30 576,0 g del producto interior fueron calentados a 80 °C en un matraz de tres cuellos de 1 l con agitador de hoja, termómetro interno, embudo de adición y condensador de reflujo a una cantidad de giros del agitador de 80 rpm. Primero se agregaron 3,3 g de una solución acuosa de disulfito de sodio al 25% de modo que se mezclaron completamente. La mezcla de reacción se mantuvo durante 3 horas a 80 °C y luego se enfrió a temperatura ambiente. Agregando lentamente cerca de 13,6 g de ácido clorhídrico concentrado, se ajustó el pH a 9,0. Se obtuvo una solución viscosa, débilmente amarillenta, ligeramente turbia, con un contenido de sólidos de 10,9 %. El grado de hidrólisis puede 32% molar con respecto a la N-vinilformamida incorporada en forma de unidades polimerizadas.

35 El polímero II obtenido contenía las siguientes unidades estructurales:

- Vinilformamida: 48 % molar
- Vinilamina 9 % molar
- Amidina: 13 % molar
- Acrilato de sodio: 30 % molar

40 Polímero III

Este polímero fue preparado según las indicaciones del ejemplo 1 de la publicación JP-A-08059740. El polímero III obtenido de esta manera tenía un valor K de 65 y contenía las siguientes unidades estructurales:

- 45 Vinilformamida: 20 % molar
- Vinilamina 10 % molar
- Amidina: 35 % molar
- Acrilato de sodio: 05 % molar
- Acrilonitrilo 30 % molar

ES 2 700 610 T3

Polímero IV (preparado según la publicación WO-A-05/012637, ejemplo 1)

- En un aparato de vidrio de 2 l con agitador de ancla, condensador de reflujo, termómetro interno y tubo de introducción de nitrógeno, se mezclaron 1339,0 g de agua destilada, 3,8 g de ácido fosfórico al 75%, 202,0 g de solución al 25% de vinilo-sulfonato de sodio en agua y 69,9 g de ácido acrílico a una cantidad de giros de 100 rpm.
- 5 Agregando gota a gota aproximadamente 84 g de una solución acuosa de sosa cáustica al 50% el pH se ajustó a 6,8. Luego, se agregaron 181,4 g de vinilformamida. La mezcla se calentó a 62 °C mientras se hacía pasar nitrógeno. Después de alcanzar esta temperatura, en el transcurso de 5 minutos, se agregaron 20,0 g de una solución acuosa al 1,5 % de 2,2'-azobis(2-metilpropionamidina)diclorhidrato. Se agregaron otros 81,5 g de una solución acuosa al 1,5 % de 2,2'-azobis(2-metilpropionamidina)diclorhidrato en el transcurso de 4 horas. Después de
- 10 un tiempo de polimerización de 3 horas, la temperatura se elevó a 75 °C. Después de otra hora a 75 °C, se agregaron 0,75 g de 2,2'-azobis(2-metilpropionamidina)diclorhidrato en 20,0 g de agua destilada y siguió polimerizándose durante 2 horas a 75 °C. Después de enfriarse a temperatura ambiente, se obtuvo una solución ligeramente turbia, incolora, muy viscosa, con un contenido de sólidos de 18,6 %. El valor K del terpolímero fue de 122.
- 15 500,0 g del producto anterior se calentaron a 80 °C en un matraz de tres cuellos de 1 l con agitador de hoja, termómetro interno, embudo de adición y condensador de reflujo a una cantidad de giros del agitador de 80 rpm. Primero se dosificaron 6,3 g de una solución acuosa de disulfito de sodio al 25% y, a continuación, 60,5 g de una solución acuosa de sosa cáustica al 25% de modo que los componentes agregados se mezclaron completamente. La mezcla de reacción se mantuvo durante 3 horas a 80 °C y luego se enfrió a temperatura ambiente. Agregando
- 20 lentamente cerca de 31 g de ácido clorhídrico concentrado, el pH se ajustó a 7,2. A continuación, se agregaron 234,0 g de agua destilada para disminuir la mezcla de reacción. Después de enfriar a temperatura ambiente, se obtuvo una solución viscosa, incolora, ligeramente turbia, con un contenido de sólidos de 15,0 %. El grado de hidrólisis de las unidades de vinilformamida incorporadas en forma de unidades poliméricas fue de 59 % molar.

El polímero IV obtenido contenía las siguientes unidades estructurales:

- 25 Vinilformamida: 18 % molar
Vinilamina 21 % molar
Amidina: 22 % molar
Vinilsulfonato de sodio: 11 % molar
Acrilato de sodio: 28 % molar

- 30 Ensayo de los polímeros I a IV descritos antes como medios para elevar la resistencia estructural inicial en húmedo del papel.

Ejemplos 1 a 4 (no según la invención)

- Una mezcla de sulfato de abedul blanqueado litro de pino blanqueado, en una proporción de 70/30, a una concentración de sólidos de 4%, fue golpeada en una despulpadora de laboratorio sin marcas de exudación, hasta
- 35 que se logró un grado de molienda de 30% SR. Al material golpeado se agregó a continuación un abrillantador óptico (Blankophor® PSG), así como el almidón catiónico digerido (HiCat® 5163 A). La digestión del almidón catiónico fue efectuada como una suspensión de almidón al 10% digestor reactor a 130 °C y con un tiempo de residencia de 1 minuto. La cantidad de dosificación del abrillantador óptico fue de 0,5 % del producto comercial con respecto al contenido de material seco de la suspensión de pulpa de papel. La cantidad de dosificación del almidón
- 40 catiónico fue de 0,5 % de almidón, con respecto al contenido de material seco de la suspensión de pulpa de papel. La concentración de sólidos de la suspensión de pulpa de papel después de adicionar almidón y abrillantador óptico fue de 3,7 %.

- Cuatro vasos de vidrio se llenaron en cada caso con 50 g de la suspensión de material fibroso antes descrita y, a continuación, adicionando agua se diluyó a una concentración de sólidos respectiva de 0,35 %. Cada una de estas
- 45 muestras se dosificó en cada caso uno de los polímeros I a IV en forma de una solución acuosa al 1%, mientras se agitaba ligeramente la suspensión de material fibroso. La cantidad agregada pueden 0,3 g. Después, se agregó una carga en forma de un pigmento de carbonato habitual en el comercio (GCC, Hydrocarb® 60, de la compañía Omya). La suspensión de pigmento fue diluida antes de agregar se al material fibroso a un contenido de sólidos de 20%. La cantidad agregada de la suspensión de carga fue ajustada en varios experimentos previos de modo que el contenido
- 50 de carga en las hojas de laboratorio formadas a continuación fue de aproximadamente 20%.

Ejemplos 5 a 8 (no según la invención)

Una mezcla de sulfato de abedul blanqueado bisulfito de pino blanqueado, en una proporción de 70/30, a una concentración de sólidos de 4% fue golpeada en una despulpadora de laboratorio sin marcas de exudación, hasta que se logró un grado de molienda de 30° SR. al material golpeado se agregó a continuación un abrillantador óptico

(Blankophor® PSG), así como un almidón catiónico digerido (HiCat® 5163 A). La digestión del almidón catiónico se efectuó como una suspensión de almidón al 10% en un digestor reactor a 130 °C y con un tiempo de residencia de 1 minuto. La cantidad de dosificación del abrillantador óptico fue de 0,5 % del producto comercial con respecto al contenido de material seco de la suspensión de pulpa de papel. La cantidad de dosificación del almidón catiónico digerido fue de 0,5 % de almidón con respecto al contenido de material seco de la suspensión de pulpa de papel. La concentración de sólidos de la suspensión de material fibroso después de adicionar almidón y abrillantador óptico fue de 3,7%. Se llenaron cuatro vasos de vidrio en cada caso con 50 g de la suspensión de material fibroso antes descrita. A cada una de estas muestras se dosificó en cada caso uno de los polímeros I a IV antes descritos en forma de solución acuosa al 1% mientras se agitaba ligeramente la suspensión de material fibroso. La cantidad agregada fue de 0,3 g. El material tratado con el polímero fue diluido después en cada caso adicionando agua a una concentración de sólidos de 0,35 %. Luego, se dosificó una carga en forma de un pigmento de carbonato habitual en el comercio (GCC, Hydrocarb 60, de la compañía Omya). La suspensión de pigmento fue diluida a un contenido de sólidos de 20% antes de agregar al material fibroso. La cantidad agregada de la suspensión de carga fue ajustada de modo que el contenido de carga en las hojas de laboratorio formadas a continuación fue de 20%.

15 Ejemplos 9 a 12 (no según la invención)

Una mezcla de sulfato de abedul blanqueado fosfito de pino blanqueado, en una proporción de 70/30, a una concentración de sólidos de 4%, fue golpeada en una despulpadora de laboratorio sin marcas de exudación, hasta que se logró un grado de molienda de 30° SR. Al material golpeado se agregó a continuación un abrillantador óptico (Blankophor® PSG), así como un almidón catiónico digerido (HiCat® 5163 A). La digestión del almidón catiónico se efectuó como una suspensión acuosa de aluminio al 10% en un digestor reactor a 130 °C y un tiempo de residencia de 1 minuto. La cantidad de dosificación del abrillantador óptico fue de 0,5 % del producto comercial con respecto al contenido de material sólido de la suspensión de pulpa de papel. La cantidad de dosificación del almidón catiónico fue de 0,5 % de almidón, con respecto al contenido de material seco de la suspensión de pulpa de papel. La concentración de sólidos de la suspensión de material fibroso, después de adicionar el almidón y el abrillantador óptico, fue de 3,7%.

Cuatro vasos de vidrio fueron llenados en cada caso con 50 g de la suspensión de material fibroso antes descrita. Estas suspensiones fueron diluidas a continuación agregando agua hasta una concentración de sólidos en cada caso de 0,35 %. Después, Danach se agregó una carga en forma de un pigmento de carbonato habitual en el comercio (GCC, Hydrocarb 60, de la compañía Omya). La suspensión acuosa de pigmento fue diluida a un contenido de sólidos de 20% antes de agregar al material fibroso. La cantidad agregada de suspensión de carga fue ajustada en varios experimentos previos de modo que el contenido de carga de las hojas de laboratorio que iban a formarse más tarde fue de aproximadamente 20%. Después de la adición de la suspensión de carga, a la suspensión del material fibroso se agregaron en cada caso los polímeros I a IV en forma de una solución al 1% y mientras se agitaba el ligeramente. La cantidad adicionada fue en cada caso de 0,3 g.

35 Ejemplo comparativo 1

Una mezcla de sulfato de abedul blanqueado bisulfito de pino blanqueado, en una proporción de 70/30, a una concentración de sólidos de 4 %, fue golpeada en una despulpadora de laboratorio sin marcas de exudación, hasta que se logró un grado de molienda de 30° SR. Al material golpeado, a continuación, se agregó un abrillantador óptico (Blankophor® PSG), así como un almidón catiónico digerido (HiCat® 5163 A). La digestión del almidón catiónico se efectuó como una suspensión acuosa de almidón al 10% en un digestor reactor a 130 °C y un tiempo de residencia de 1 minuto. La cantidad de dosificación del abrillantador óptico fue de 0,5 % del producto comercial con respecto al contenido de material seco de la suspensión de pulpa de papel. La cantidad de dosificación de almidón catiónico fue de 0,5 % de almidón, con respecto al contenido de material seco de la suspensión de pulpa de papel. La concentración de sólidos de la suspensión de material fibroso después de la adición de almidón y abrillantador óptico fue de 3,7 %.

50 g de la suspensión de material fibroso preparadas de esta manera fueron envasados en un vaso de vidrio. El material fue diluido adicionando agua hasta una concentración de sólidos de 0,35 %. Después, se agregó una carga en forma de un pigmento de carbonato habitual en el comercio (GCC, Hydrocarb 60, de la compañía Omya). La suspensión acuosa de pigmento fue diluida a un contenido de sólidos de 20 % agregando agua antes de la adición al material fibroso. La cantidad agregada a la suspensión de carga fue ajustada en varios experimentos previos de modo que el contenido de carga de las hojas de laboratorio que iban a formarse más tarde fue de 20%.

Preparación de las hojas de laboratorio y determinación de la resistencia estructural inicial en húmedo

Las suspensiones descritas en los ejemplos 1 a 12, así como en el ejemplo comparativo 1, fueron elaboradas en cada caso dos minutos después de la última etapa de adición sobre un formador de hojas Rapid-Köthen-Blattbildner según ISO 5269/2 para formar hojas de una masa superficial de 100 g/m².

La determinación de la resistencia estructural inicial en húmedo del papel húmedo se efectuó en cada caso según el procedimiento de Voith (cf. M. Schwarz y K. Bechtel "Initiale Gefügefesigkeit bei der Blattbildung" [Resistencia estructural inicial en la formación de hojas], en Wochenblatt für Papierfabrikation 131, páginas 950 - 957 (2003) No.

16. Para este propósito, las hojas húmedas fueron sacadas del marco de tamiz húmedo del formador de hojas Rapid-Köthen sobre un sustrato de plástico y transferidas a un sustrato de corte. A continuación, de la hoja se cortaron tiras de muestra con una longitud y una anchura definidas. A presión constante se comprimieron hasta que se alcanzó un contenido deseado de material seco. Para los estudios de las hojas de papel obtenidas según los ejemplos indicados antes, los cuatro contenidos de material seco fueron ajustados en el intervalo entre 42% y 58%. Con ayuda de un procedimiento de ajuste matemático que se describen en la cita bibliográfica antes indicada, a partir de estos valores se determina la resistencia estructural inicial en húmedo a 50% de contenido de material seco. La propia medición de la resistencia estructural inicial en húmedo se efectuó en una máquina vertical de ensayos de tracción con un dispositivo especial de abrazaderas. La fuerza determinada en la máquina de tracción fue convertida en el llamado índice INF que no depende de la masa superficial. Para una descripción exacta del dispositivo de abrazadera, del procedimiento de medición, de la determinación del contenido de materia seca de papel y el tratamiento de datos, véase la cita bibliográfica antes indicada.

Los resultados de los ensayos se reproducen en la tabla 1.

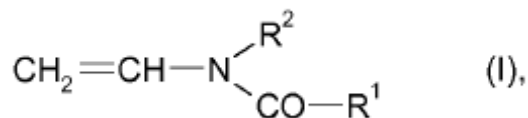
Tabla 1

	Índice INF [Nm/g]
Ejemplo 1 ¹⁾	3,0
Ejemplo 2 ¹⁾	2,9
Ejemplo 3 ¹⁾	2,9
Ejemplo 4 ¹⁾	3,4
Ejemplo 5 ¹⁾	2,2
Ejemplo 6 ¹⁾	2,2
Ejemplo 7 ¹⁾	2,1
Ejemplo 8 ¹⁾	2,4
Ejemplo 9 ¹⁾	2,3
Ejemplo 10 ¹⁾	2,4
Ejemplo 11 ¹⁾	2,5
Ejemplo 12 ¹⁾	2,6
Ejemplo comparativo 1	1,8
¹⁾ : no es según la invención	

REIVINDICACIONES

1. Uso de copolímeros anfóteros, hidrosolubles, que pueden obtenerse copolimerizando

a) al menos una carboxamida de N-vinilo de la fórmula general



5 en la cual R¹ y R² independientemente entre sí representan H o alquilo de C₁ a C₆,

b) al menos un monómero que se selecciona del grupo que se compone de

(b1) ácidos fosfónicos, ácidos sulfónicos monoetilénicamente insaturados, ésteres de ácido fosfórico y derivados de los mismos, y

(b2) ácidos mono- y dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados, sus sales y anhídridos de ácidos dicarboxílicos,

10 c) dado el caso, al menos un monómero monoetilénicamente insaturado diferente de los componentes (a) y (b), y

d) dado el caso, al menos un compuesto que presenta al menos dos enlaces dobles etilénicamente insaturados en la molécula,

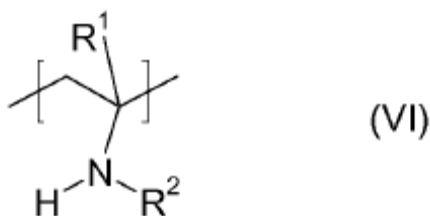
con la condición de que la mezcla de monómeros contenga al menos un monómero (b) con al menos un grupo ácido libre y/o un grupo ácido en forma de sal,

15 e hidrolizando parcialmente a continuación los grupos -CO-R¹ a partir de los monómeros (a) incorporados al copolímero en forma de unidades polimerizadas, y estos copolímeros contienen

(i) 5 al 70 % molar de unidades de carboxamida de vinilo,

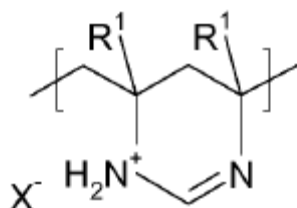
(ii) 5 al 45 % molar de unidades de ácido acrílico, ácido metacrílico, sales y mezclas de los mismos, y

(iii) 10 al 60 % molar de unidades de vinilamina de la fórmula VI en forma de sal

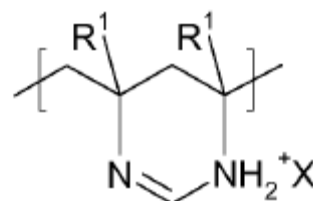


20

y/o unidades de amidina de las fórmulas (II) y/o (III)



(II)



(III)

en donde, en las unidades de amidina (II) y (III), X⁻ significa en cada caso un anión y los sustituyentes R¹ y R² en las fórmulas II, III y VI tienen en cada caso el significado indicado en la fórmula I,

25 como medio para incrementar la resistencia estructural inicial en húmedo de papel,

ES 2 700 610 T3

caracterizado porque los copolímeros anfóteros hidrosolubles se agregan a un material de alta consistencia que tiene una concentración de fibras de > 15 g/l, en una cantidad del 0,03 al 1,00 % en peso, con respecto al material fibroso seco.

5 2. Uso según la reivindicación 1, **caracterizado por que** los copolímeros empleados para el tratamiento del material fibroso contienen

(i) 5 al 70 % molar de unidades de carboxamida de vinilo,

(ii) 3 al 30 % molar de unidades ácido fosfónico, ácido sulfónico monoetilénicamente insaturado y sales de los mismos, y 5 al 45 % molar de unidades de ácido acrílico, ácido metacrílico, sales y mezclas de los mismos,

y

10 (iii) 10 al 60 % molar de unidades de vinilamina de la fórmula VI en forma de sal y/o unidades de amidina de las fórmulas (II) y/o (III).

3. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado porque** los copolímeros anfóteros hidrosolubles se agregan a un material de alta consistencia antes de adicionar una carga.