

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 718 724**

51 Int. Cl.:

D21H 23/76	(2006.01) D21H 19/54	(2006.01)
B32B 29/08	(2006.01) D21H 23/22	(2006.01)
D21H 27/40	(2006.01) B32B 29/06	(2006.01)
D21H 17/28	(2006.01) B32B 3/28	(2006.01)
D21H 17/37	(2006.01) B65D 5/56	(2006.01)
D21H 17/42	(2006.01)	
D21H 17/44	(2006.01)	
D21H 17/45	(2006.01)	
D21H 17/56	(2006.01)	
D21H 21/18	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.03.2015 PCT/EP2015/054987**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **01.10.2015 WO15144428**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.03.2015 E 15711092 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.01.2019 EP 3122937**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de cartón corrugado**

30 Prioridad:

28.03.2014 EP 14162385

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

04.07.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BUCHAN, MATTHEW;
HAFFKE, REINHARD;
RENSSEN, LEONARDUS GUIDO ANTONIUS;
HAMERS, CHRISTOPH y
SCHALL, NORBERT**

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 2 718 724 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 cartón corrugado

La invención se refiere un procedimiento para la fabricación de cartón corrugado a partir de capas de papel que presentan un gramaje de 70 a 200 g/m², de los cuales al menos una capa de papel se obtiene mediante un procedimiento que comprende adicionar

(A) 0,25 a 5 % en peso, con respecto a la pulpa para papel seca, de al menos un copolímero catiónico que contienen unidades de vinilamina y

(B) 0 a 5 % en peso, con respecto a la pulpa para papel seca, de al menos un compuesto polimérico aniónico, a una pulpa de papel, determinar la pulpa de papel con la formación de una hoja, recubrir la banda de papel obtenida con

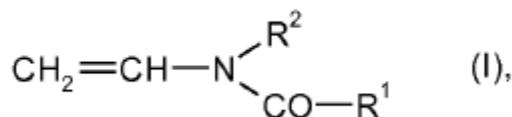
(C) 0,1 a 3 % en peso, con respecto a la pulpa para papel seca, de al menos un almidón

y secar la banda de papel recubierta,

en cuyo caso el compuesto polimérico aniónico se selecciona entre un compuesto (B1) polimérico aniónico y un compuesto (B2) polimérico aniónico,

en cuyo caso el compuesto (B1) polimérico aniónico puede obtenerse mediante copolimerización de una mezcla de monómeros que comprende, de preferencia que consiste en,

a) al menos un monómero (a) seleccionado entre acrilamida y una N-vinilcarboxiamida de la fórmula



en la cual R¹, R² = H o significan alquilo de C₁ a C₆,

b) al menos un monómero monoetilénicamente insaturado que contienen grupos ácidos y/o sales de metal alcalino, metal alcalinotérreo o amonio (b) y

c) opcionalmente uno o varios monómeros (c) monoetilénicamente insaturados que son diferentes de los monómeros (a) y (b), y

d) opcionalmente uno o varios compuestos que presentan al menos dos enlaces dobles etilénicamente insaturados,

y el compuesto (B2) polimérico aniónico es el producto de hidrólisis del compuesto (B1) polimérico aniónico cuyos residuos de carboxamida han sido hidrolizados parcial o totalmente para obtener grupos amino.

La presente invención se refiere, además, al cartón corrugado obtenido de esta manera, así como a su uso para la fabricación de cajas de embalaje a partir de cartón corrugado.

Se conoce en términos generales adicionar el almidón catiónico como aditivo para la masa, es decir para la pulpa de papel. El lugar de la adición a la pulpa de papel es en este caso en la dirección de la corriente de material antes del recipiente el cual es designado por los expertos en la materia como "headbox" de la máquina de papel. Si se adiciona almidón a la masa, es decir a la pulpa de papel, entonces en lo sucesivo se designa como almidón de masa.

Además, para la fabricación de papel con alta resistencia en seco se conoce la aplicación sobre la superficie de papel ya secado de soluciones acuosas diluidas de almidón cocido o de polímeros sintéticos que actúan respectivamente como promotores de resistencia en seco. Si se aplica almidón sobre la superficie de una banda de papel, éste es frecuentemente designado por el experto en la materia como almidón superficial.

La publicación JP-A 1999-140787 se refiere un procedimiento para la fabricación de cartón corrugado en el cual, para mejorar las propiedades de resistencia de un producto de papel, se adicionan a la pulpa de papel 0,05 a 0,5 % en peso, con respecto a la pulpa para papel seca, de una polivinilamina que puede obtenerse mediante hidrólisis de polivinilformamida con un grado de hidrólisis de 25 a 100 %, en combinación con una poliacrilamida aniónica; luego se drena la pulpa de papel y se seca.

La publicación WO 2006056381 enseña un procedimiento para la preparación de papel, cartulina y cartón con alta resistencia en seco adicionando por separado una polivinilamina catiónica y un copolímero aniónico a la pulpa de papel, en cuyo caso el copolímero aniónico se obtiene mediante polimerización de una N-vinilcarboxiamida y un monómero monoetilénicamente insaturado que contienen grupos ácidos.

5 Para la fabricación de cartón corrugado habitualmente se usa papel de un gramaje de 70 a 200 g/m², a su pulpa de papel, antes de drenar con la formación de una hoja, se agregan 0,1 a 4 % en peso (con respecto a la pulpa para papel seca) de un agente de resistencia en seco y, a continuación, se recubre con almidón superficial. Habitualmente se emplean en este caso 4 a 6 % en peso de almidón superficial. Dependiendo del gramaje del papel resulta la estabilidad de cartón corrugado y dependiendo de los requisitos de estabilidad resultan las cajas fabricadas a partir del mismo. En este caso siempre es interesante ahorrar material y materias primas para operar cuidando los recursos. Por lo tanto, un objetivo de la invención fundamental fue reducir la cantidad de almidón superficial a una resistencia constante del cartón corrugado. Por lo tanto, el objetivo fundamental de la invención es un procedimiento mejorado para la fabricación de cartón corrugado.

10 Por consiguiente, se encontró el procedimiento antes mencionado y el cartón corrugado obtenido según este, así como su empleo para la fabricación de cajas de embalaje. Se ha encontrado que al usar el cartón corrugado para embalajes de una carga determinada es posible usar los cartones corrugados según la invención con gramaje reducido en comparación con cartones corrugados convencionales. Además, se ha encontrado que en caso de un gramaje igual del cartón corrugado según la invención y del cartón corrugado convencional, los cartones corrugados según la invención son adecuados para usos con carga más alta.

15 Por pulpa de papel (también designada como pulpa) en lo sucesivo se entiende una mezcla de agua y material fibroso que contiene, dependiendo de la etapa en el procedimiento de fabricación de papel, adicionalmente el polímero catiónico que contiene unidades de vinilamina, el compuesto polimérico aniónico, material de relleno y opcionalmente adyuvantes de papel. Siempre y cuando se trate de una referencia a pulpa de papel seca, ésta significa toda la pulpa de papel seca de material fibroso, polímero catiónico que contiene unidades de vinilamina, el compuesto polimérico aniónico, material de relleno y, opcionalmente, adyuvantes de papel sin agua (sólidos de la pulpa de papel).

Papeles, que son papeles de partida para la fabricación de cartón corrugado, frecuentemente se denominan también testliner, materia prima corrugada, papel primario corrugado, materia prima de cartón corrugado o papel en capas centrales de cartón corrugado.

20 El procedimiento según la invención sirve para la fabricación de cartón corrugado que comprende el uso de una pulpa de papel que contiene generalmente material de relleno. El contenido de material de relleno del papel empleado según la invención asciende generalmente a 1-20 % en peso, preferiblemente 5 a 20 % en peso, principalmente a 10 - 15 % en peso con respecto a la pulpa para papel seca. Por material de relleno se entiende aquí pigmento inorgánico, tal como es habitual en la fabricación de papel.

25 De acuerdo con la invención, en calidad de material de relleno pueden emplearse fibras nativas y/o recuperadas. Pueden usarse todas las fibras empleadas habitualmente en la industria de papel a partir de maderas coníferas y de maderas nobles, por ejemplo, pulpa de madera no blanqueada, así como materiales fibrosos de todas las plantas anuales. A la pasta mecánica pertenecen, por ejemplo, pulpa de madera, material termomecánico (TMP), material quimio-termomecánico (CTMP), madera molida a presión, pulpa semi-química, pulpa de alto rendimiento y pulpa mecánica de refinadora (RMP). Como pulpa de madera se consideran, por ejemplo, pulpas químicas de sulfato, sulfito y sosa. Plantas anuales adecuadas para la fabricación de materiales fibrosos son, por ejemplo, arroz, trigo, caña de azúcar y kenaf.

Para la fabricación de las pulpas preferiblemente se usa papel de desecho que se emplea sólo o en mezcla con otros materiales fibrosos.

30 En el caso de papel de desecho puede emplearse un material fibroso con un grado de molienda de 20 a 50 SR. generalmente se emplea un material fibroso con un grado de molienda de aproximadamente 40 SR, el cual se muele durante la preparación de la pulpa. Preferiblemente se emplea material fibroso que presenta un grado de molienda ≤ 40 SR.

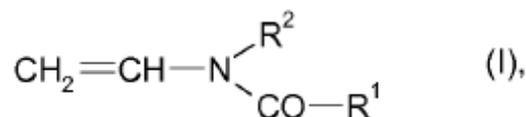
35 Los polímeros catiónicos que contienen unidades de vinilamina son hidrosolubles. La solubilidad en agua en condiciones normales (20 °C, 1013 mbares) y pH 7,0 asciende, por ejemplo, a al menos 5 % en peso, preferentemente a al menos 10 % en peso.

Los polímeros catiónicos que contienen unidades de vinilamina son catiónicos debido a su grupo amino. La densidad de carga de los polímeros catiónicos (sin contraión) que contienen unidades de vinilamina asciende a al menos 1,0 meq/g y se encuentra preferentemente en el intervalo de 4 a 10 meq/g.

40 Los polímeros catiónicos que contienen unidades de vinilamina habitualmente presentan pesos moleculares medios en el intervalo de 10 000 a 10 000 000 Dalton, preferiblemente en el intervalo de 20 000 a 5 000 000 Dalton, de modo particularmente preferido en el intervalo de 40 000 a 3 000 000 Dalton.

Los polímeros catiónicos que contienen unidades de vinilamina son conocidos; cf. las publicaciones DE 35 06 832 A1 y DE 10 2004 056 551 A1 mencionadas para el estado de la técnica. Según la invención, en calidad de polímero catiónico que contiene unidades de vinilamina se emplean, por ejemplo, los productos de reacción que pueden obtenerse polimerizando

5 (a) al menos un monómero de la fórmula



en la cual $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}$ o significan alquilo de C_1 a C_6 ,

(c) opcionalmente monómeros monoetilénicamente insaturados que se diferencian de los monómeros (a), y

10 (d) opcionalmente compuestos que presentan al menos dos enlaces dobles etilénicamente insaturados en la molécula

e hidrólisis parcial o completa subsiguiente de las unidades de los monómeros (I) copolimerizados en el polímero con la formación de grupos amino y/o que pueden obtenerse mediante la degradación Hofmann de polímeros que presentan unidades de acrilamida y/o metacrilamida.

15 La hidrólisis de los residuos de carboxamida de las unidades polimerizadas de los monómeros (I) convierte el grupo $-\text{NR}^2-\text{CO}-\text{R}^1$ en el grupo $-\text{NR}^2-\text{H}$. Ejemplos de monómeros del grupo (a) son N-vinilformamida, N-vinil-N-metilformamida, N-vinilacetamida, N-vinil-N-metilacetamida, N-vinil-N-etilacetamida, N-vinil-N-metilpropionamida y N-vinilpropionamida. Los monómeros del grupo (a) pueden emplearse solos o en mezcla durante la copolimerización con los monómeros de los otros grupos.

20 Para la modificación, los copolímeros pueden contener opcionalmente monómeros del grupo (c) en forma copolimerizada, por ejemplo, ésteres de ácidos carboxílicos de C_3 a C_5 , etilénicamente insaturados tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, así como ésteres vinílicos, por ejemplo, acetato de vinilo o propionato de vinilo u otros monómeros tales como N-vinilpirrolidona, N-vinilimidazol, acrilamida y/o metacrilamida. Otra modificación de los copolímeros es posible empleando durante la copolimerización monómeros (d) que contienen al menos dos enlaces dobles en la molécula, por ejemplo, metilbisacrilamida, diacrilato de glicol, dimetacrilato de glicol, triacrilato de glicerina, trialiloamina, éter trialílico de pentaeritritol, polialquilenglicoles o poliols esterificados al menos dos veces con ácido acrílico y/o ácido metacrílico, tales como pentaeritritol, sorbitol o glucosa. Si se emplea al menos un monómero del grupo (d) en la copolimerización, entonces las cantidades aplicadas ascienden hasta 2% molar, por ejemplo, de 0,001 a 1 % molar.

30 Como polímero catiónico que contiene unidades de vinilamina preferiblemente se emplea un homopolímero de N-vinilformamida que ha sido hidrolizado en al menos 10% molar. En el procedimiento según la invención, en calidad de polímero catiónico que contiene unidades de vinilamina se emplea polivinilamina u homopolímeros de la N-vinilformamida que han sido hidrolizados en al menos 50% molar.

35 Según otra forma de realización se prefieren los productos de reacción que pueden obtenerse mediante copolimerización de

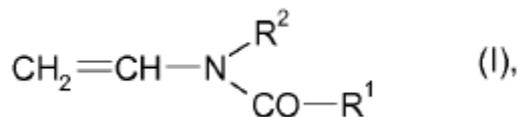
(1.) N-vinilformamida y

(2.) Acrilnitrilo

y disociación subsiguiente de grupos formilo de las unidades de vinilformamida copolimerizadas en el copolímero con la formación de grupos amino.

40 Para la fabricación de los papeles empleados según la invención, como polímero catiónico que contiene unidades de vinilamina también pueden usarse copolímeros anfóteros, siempre y cuando presenten al menos 10% molar más grupos catiónicos que aniónicos. Tales polímeros anfóteros pueden obtenerse, por ejemplo, mediante copolimerización de

(a) al menos una N-vinilcarboxamida de la fórmula



en la cual R^1 , $\text{R}^2 = \text{H}$ o significan alquilo de C_1 a C_6 ,

(b) al menos un monómero monoetilénicamente insaturado que contiene grupos ácidos y/o sus sales de metal alcalino, metal alcalinotérreo o amonio y

5 (c) opcionalmente uno o varios monómeros monoetilénicamente insaturados que son diferentes de los monómeros (a) y (b), y

(d) opcionalmente uno o varios compuestos que presentan al menos dos enlaces dobles etilénicamente insaturados en la molécula,

10 e hidrólisis parcial o completa subsiguiente de las unidades de los monómeros I copolimerizados en el polímero, con la formación de grupos amino, en cuyo caso la fracción de los grupos amino en el copolímero es de al menos 10% molar mayor que la fracción de las unidades de monómeros monoetilénicamente insaturados que contienen grupos ácidos.

Ejemplos de monómeros del grupo (a) son los antes mencionados.

15 Como monómeros del grupo (b) se toman en consideración principalmente ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados con 3 a 8 átomos de C, así como las sales hidrosolubles de estos ácidos carboxílicos. A este grupo de monómeros pertenecen, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido dimetacrílico, ácido etacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido metilenomalónico, ácido aliloacético, ácido viniloacético y ácido crotonico. Como monómeros del grupo (b) son adecuados, además, monómeros que contienen grupos sulfonados tales como ácido vinilosulfónico, ácido acrilamido-2-metilpropansulfónico y ácido estirenosulfónico, así como ácido vinilofosfónico. En la copolimerización, los monómeros de este grupo pueden emplearse solos o en mezcla entre sí, en forma parcial o completamente neutralizada. Para la neutralización se usan, por ejemplo, bases de metal alcalino o de metal alcalinotérreo, amoníaco, aminas y/o alcanolaminas. Ejemplos de estos son sosa, hidróxido de potasio, soda, potasa, hidrocarbonato de sodio, óxido de magnesio, hidróxido de calcio, óxido de calcio, trietanolamina, etanolamina, morfolina, dietilentriamina o tetraetilenpentamina. Los monómeros del grupo (b) se emplean durante la copolimerización preferentemente en forma parcialmente neutralizada.

Para la modificación, los copolímeros pueden contener opcionalmente monómeros del grupo (c) en forma copolimerizada. Ejemplos de estos monómeros son los monómeros del grupo (c) antes mencionados.

30 Como compuestos que presentan dos enlaces dobles etilénicamente insaturados en la molécula son adecuados, por ejemplo, los monómeros (d) antes mencionados. Si en la copolimerización se emplea al menos un monómero del grupo (d), la cantidad aplicada asciende hasta 2% molar, por ejemplo, a 0,001 a 1 % molar.

35 La preparación de los homo- y copolímeros catiónicos que contienen unidades de vinilamina, que se han descrito anteriormente, 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 como metanol, etanol, n-propanol o isopropanol.

La copolimerización de los monómeros se efectúa de manera conocida en presencia de iniciadores de polimerización por radicales libres y opcionalmente en presencia de reguladores de polimerización, cf. la publicación EP-B 672 212, página 4, renglones 13 - 37 o la publicación EP-A 438 744, página 2, renglón 26 a página 8, renglón 18.

40 La hidrólisis de los copolímeros puede realizarse en presencia de ácidos o bases, o también de manera enzimática. En la hidrólisis con ácidos, los grupos vinilamina que resultan de las unidades de carboxamida de vinilo se presentan en forma de sal. La hidrólisis de los copolímeros de carboxamida de vinilo se describe detalladamente en la publicación EP-A 0 438 744, página 8, renglón 20 a página 10, renglón 3. Las descripciones hechas allí son válidas de manera correspondiente para la preparación de los polímeros puramente catiónicos y/o anfóteros que contienen las unidades de vinilamina, que van a usarse según la invención, con una carga total catiónica. Los polímeros catiónicos que contienen unidades de vinilamina también pueden emplearse en forma de bases libres. Tales polímeros se obtienen, por ejemplo, durante la hidrólisis de polímeros, que contienen unidades de carboxamida de vinilo, con bases.

50 Los polímeros catiónicos que contienen unidades de vinilamina tienen, por ejemplo, valores K (determinados según H. Fikentscher en solución de cloruro de sodio al 5% a pH 7, una concentración de polímero de 0,5 % en peso y una temperatura de 25°C) en el intervalo de 20 a 250, preferentemente de 50 a 150.

5 Como polímeros catiónicos que contienen unidades de vinilamina se toman en consideración, además, los productos de reacción que pueden obtenerse mediante degradación según Hofmann de homo- o copolímeros de la acrilamida o metacrilamida en medio acuoso, en presencia de sosa e hipoclorito de sodio y descarboxilización subsiguiente de los grupos carbamato de los productos de reacción en presencia de un ácido. Tales polímeros se conocen, por ejemplo, por las publicaciones EP-A 0 377 313 y WO 2006/075115. La preparación de polímeros que contienen grupos de vinilamina es tratada detalladamente, por ejemplo, en la publicación WO 2006/075115, página 4, renglón 25 a página 10, renglón 22, así como en los ejemplos en las páginas 13 y 14. Las indicaciones hechas allí son válidas para la caracterización de los polímeros catiónicos que contienen unidades de vinilamina que se preparan mediante la degradación según Hofmann.

10 En tal caso, se parte de polímeros que contienen unidades de acrilamida y/o metacrilamida. En este caso se trata de homo- o copolímeros de acrilamida y/o metacrilamida. Como comonómeros se toman en consideración, por ejemplo, alquil(met)acrilamidas de dialquilamino, dialiloamina, metildialiloamina y las sales de las aminas y las aminas cuaternarias. Además, como monómeros son adecuadas las sales de dimetildialilamonio, cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio y/o cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio, N-vinilformamida, N-vinilacetamida, N-vinilpirrolidona, acetato de vinilo y ésteres de ácido acrílico y ácido metacrílico. Como monómeros también se toman en consideración opcionalmente monómeros aniónicos como ácido acrílico, ácido metacrílico, anhídrido de ácido maleico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido acrilamidometilpropanosulfónico, ácido metalilosulfónico y ácido vinilosulfónico, así como las sales de metal alcalino, metal alcalinotérreo y amonio de los monómeros ácidos mencionados, en cuyo caso no se emplean más de 5% molar de estos monómeros durante la polimerización. La cantidad de monómeros hidroinsolubles en la polimerización se selecciona de manera que los polímeros resultantes sean solubles en agua.

15 Como monómeros también pueden emplearse opcionalmente agentes de reticulación, por ejemplo, monómeros etilénicamente insaturados que contienen al menos dos enlaces dobles en la molécula, tales como trialiloamina, metileno-bisacrilamida, diacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de polietilenglicol, trialiloamina y trimetacrilato de trimetilo. Si se aplica un agente de reticulación, entonces las cantidades empleadas ascienden, por ejemplo, a 5 a 5000 ppm. La polimerización de los monómeros puede efectuarse según todos los procedimientos conocidos, por ejemplo, mediante polimerización iniciada por radicales libres en solución, precipitación o suspensión. Puede operarse en este caso, opcionalmente, en presencia de reguladores habituales de polimerización.

20 En la degradación según Hofmann se parte, por ejemplo, de soluciones acuosas al 20 a 40 % en peso de al menos un polímero que contiene unidades de acrilamida y/o de metacrilamida. La proporción de hipoclorito de metal alcalino a las unidades de (met)acrilamida en el polímero es determinante para el contenido resultante de grupos amino en el polímero. La proporción molar de hidróxido de metal alcalino a hipoclorito de metal alcalino asciende, por ejemplo, a 2 a 6, de preferencia a 2 a 5. Para un contenido determinado de grupos amino en el polímero degradado, se calcula la cantidad requerida de hidróxido de metal alcalino para la degradación de polímero.

25 La degradación según Hofmann del polímero se efectúa, por ejemplo, en el intervalo de temperaturas de 0 a 45 °C, preferentemente de 10 a 20 °C en presencia de sales de amonio cuaternarias en calidad de estabilizante para impedir una reacción secundaria de los grupos amino resultantes con los grupos amida del polímero de partida. Después de finalizar la reacción con lejía alcalina/hipoclorito de metal alcalino, la solución acuosa de reacción es conducida a un reactor en el cual se carga inicialmente un ácido para la descarboxilización del producto de reacción. El valor de pH del producto de reacción que contiene unidades de vinilamina se ajusta a un valor de 2 a 7. La concentración del producto de degradación que contiene unidades de vinilamina asciende, por ejemplo, a más de 3,5 % en peso, la mayoría de las veces se encuentra por encima de 4,5 % en peso. Las soluciones acuosas del polímero pueden concentrarse, por ejemplo, con ayuda de una ultrafiltración.

30 El polímero (A) catiónico que contiene unidades de vinilamina se emplea para la fabricación del papel empleado según la invención, por ejemplo, en una cantidad de 0,25 a 5 % en peso, de preferencia 0,5 a 1,5 % en peso, de modo particularmente preferido 1 a 1,5 % en peso, cada caso con respecto a la pulpa para papel seca.

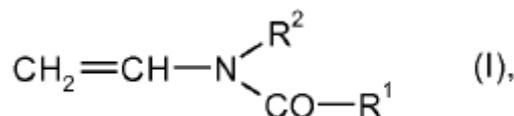
Los compuestos poliméricos aniónicos son hidrosolubles. La solubilidad en agua en condiciones normales (20 °C, 1013 mbares) y pH 7,0 asciende, por ejemplo, a al menos 5 % en peso, preferentemente a al menos 10 % en peso.

35 Los compuestos poliméricos aniónicos portan grupos ácidos. La densidad de carga aniónica de los compuestos poliméricos aniónicos (sin contraión) es de al menos -1,0 meq/g y se encuentra preferentemente en el intervalo de -4 a -10 meq/g.

40 La masa molecular promedio M_w del compuesto polimérico aniónico asciende, por ejemplo, a 30000 Dalton hasta 10 millones de Dalton, de preferencia 100 000 Dalton a 1 millón de Dalton. Estos polímeros tienen, por ejemplo, valores K (determinado según H. Fikentscher en solución acuosa de cloruro de sodio al 5%, a pH 7, una concentración de polímero de 0,5 % en peso y una temperatura de 25°C) en el intervalo de 20 a 250, de preferencia 50 a 150.

45 El compuesto polimérico aniónico puede obtenerse mediante copolimerización de una mezcla de monómeros que comprende, de preferencia que se compone de

(a) al menos un monómero seleccionado entre acrilamida y carboxamida de N-vinilo con la fórmula



en la cual $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}$ o significan alquilo de C_1 a C_6 ,

- 5 (b) al menos un monómero monoetilénicamente insaturado que contiene grupos ácido y/o sus sales de metal alcalino, de metal alcalinotérreo o de amonio y
- (c) opcionalmente uno o varios monómeros monoetilénicamente insaturados que son diferentes de los monómeros (a) y (b), y
- (d) opcionalmente uno o varios compuestos que presentan al menos dos enlaces dobles etilénicamente insaturados en la molécula.
- 10 Si los monómeros (a) y (b) o (a), (b) y (c) se copolimerizan en presencia de un compuesto (d) se obtienen copolímeros ramificados. En tal caso, las proporciones en cantidad y las condiciones de reacción deben seleccionarse de manera que se obtengan polímeros todavía hidrosolubles. Opcionalmente puede ser necesario para esto emplearse reguladores de polimerización. Pueden usarse todos los reguladores conocidos tales como tioles, alcoholes secundarios, sulfitos, fosfitos, hipofosfitos, tioácidos, aldehídos, etc. (indicaciones más detalladas se encuentran, por ejemplo, en la publicación EP-A 438 744, página 5, renglones 7-12).
- 15

Los copolímeros ramificados contienen, por ejemplo

- (a) 10 a 95 % molar de unidades de la fórmula I,
- (b) 5 a 90 % molar de unidades de un monómero monoetilénicamente insaturado que contienen grupos ácidos y/o sus sales de metal alcalino, metal alcalinotérreo o amonio,
- 20 (c) 0 a 30 % molar unidades de al menos un monómero monoetilénicamente insaturado que es diferente de los monómeros (a) y (b), y
- (d) 0 a 2 % molar, preferentemente 0,001 a 1 % molar de unidades de al menos un compuesto con al menos dos enlaces dobles etilénicamente insaturados

en forma copolimerizada.

- 25 Ejemplos de monómeros del grupo (a) son los monómeros (a) mencionados para la preparación de los polímeros que contienen unidades de vinilamina catiónicas. Además, como monómero (a) es adecuada la acrilamida.

Como monómeros del grupo (b) entran en consideración ante todo los monómeros (b) empleados anteriormente para la preparación de los polímeros cationes que contienen unidades de vinilamina.

- 30 Para la modificación, los copolímeros pueden contener opcionalmente monómeros del grupo (c) en forma copolimerizada, por ejemplo, ésteres de ácidos carboxílicos de C_3 a C_5 etilénicamente insaturados como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, así como ésteres de vinilo, por ejemplo, acetato de vinilo o propionato de vinilo u otros monómeros tales como N-vinilpirrolidona, N-vinilimidazol.

- 35 Como monómeros del grupo (d) son adecuados los monómeros (d) empleados para los polímeros catiónicos que contienen unidades de vinilamina.

La polimerización de los monómeros se efectúa de manera conocida en presencia de iniciadores de polimerización por radicales libres y opcionalmente en presencia de reguladores de polimerización, cf. la publicación EP-B 672 212, página 4, renglones 13 – 37 o la publicación EP-A 438 744, página 2, renglón 26 a página 8, renglón 18.

- 40 De manera preferente, como compuesto polimérico aniónico se emplea un copolímero aniónico que puede obtenerse mediante copolimerización de

(a1) N-vinilformamida,

(b1) al menos un monómero seleccionado entre ácido acrílico, ácido metacrílico y las sales de metal alcalino o de amonio del ácido acrílico o ácido metacrílico y

(c1) opcionalmente uno o varios monómeros monoetilénicamente insaturados que son diferentes de los monómeros de los grupos (a) y (b).

El compuesto polimérico aniónico contiene, por ejemplo

(a) 10 a 95 % molar de unidades de la fórmula I

5 (b) 5 a 90 % molar de unidades de un ácido carboxílico monoetilénicamente insaturado con 3 a 8 átomos de C en la molécula y/o sus sales de metal alcalino, metal alcalinotérreo o amonio y

(c) 0 a 30 % molar de unidades de al menos un monómero monoetilénicamente insaturado que es diferente de los monómeros de los grupos (a) y (b).

10 Como compuesto polimérico aniónico se emplea preferentemente un copolímero aniónico que puede obtenerse mediante copolimerización de

(a2) 50 a 90 % molar de N-vinilformamida,

(b2) 10 a 50 % molar de al menos un monómero seleccionado entre ácido acrílico, ácido metacrílico y las sales de metal alcalino o de amonio del ácido acrílico o metacrílico y

15 (c2) 0 a 30 % molar de al menos un monómero monoetilénicamente insaturado que es diferente de los monómeros de los grupos (a) y (b).

De modo particularmente preferido, como compuesto polimérico aniónico se emplean copolímeros aniónicos de acrilamida.

Como compuesto polimérico aniónico se prefieren copolímeros que pueden obtenerse mediante copolimerización de una mezcla de monómeros que comprende, preferentemente que consiste en

20 (a1) acrilamida

(b1) ácido acrílico, ácido metacrílico y/o sales de metal o de amonio del ácido acrílico o metacrílico y

(c1) opcionalmente uno o varios monómeros monoetilénicamente insaturados que son diferentes de los monómeros de los grupos (a) y (b).

El compuesto polimérico aniónico contiene, por ejemplo

25 (a) 10 a 95 % molar de unidades de acrilamida

(b) 5 a 90 % molar de unidades de un ácido carboxílico monoetilénicamente insaturado que tiene 3 a 8 átomos de C en la molécula y/o sus sales de metal alcalino, metal alcalinotérreo o amonio y

(c) 0 a 30 % molar de unidades de al menos un monómero etilénicamente insaturado que es diferente de los monómeros de los grupos (a) y (b).

30 De manera particularmente preferida, como compuesto polimérico aniónico se emplean copolímeros aniónicos de acrilamida con un compuesto seleccionado entre ácido acrílico, ácido metacrílico y las sales de metal alcalino o de amonio del ácido acrílico o metacrílico, preferiblemente de acrilamida con ácido acrílico.

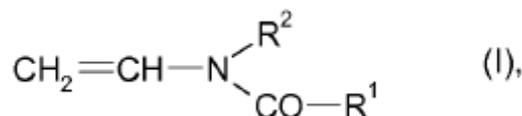
35 Estos copolímeros aniónicos contienen en general al menos 30 % en peso, de forma preferida al menos 40 % en peso, y de forma particularmente preferida al menos 50 % en peso, así como en general a lo sumo 90 % en peso, de preferencia a lo sumo 85 % en peso, y de forma particularmente preferida a lo sumo 80 % en peso de acrilamida copolimerizada, con respecto al peso total de los monómeros.

40 Estos copolímeros aniónicos contienen en general al menos 70 % en peso, de forma preferida al menos 60 % en peso, y de forma particularmente preferida al menos 40 % en peso, así como en general a lo sumo 10 % en peso, de preferencia a lo sumo 15 % en peso, y de forma particularmente preferida a lo sumo 20 % en peso de un compuesto seleccionado entre ácido acrílico, ácido metacrílico sales de metal alcalino o de amonio, preferiblemente ácido acrílico, copolimerizado, con respecto al peso total de los monómeros.

Como compuesto polimérico aniónico particularmente se prefiere copolímeros de acrilamida/ácido acrílico con una proporción molar de acrilamida/ácido acrílico de 70/30.

45 Como compuestos polimérico aniónico también se consideran copolímeros anfóteros con carga total aniónica que pueden obtenerse mediante copolimerización de

(a) al menos un monómero seleccionado entre acrilamida y una carboxamida de N-vinilo de la fórmula



en la cual $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}$ o significan alquilo de C_1 a C_6 ,

(b) al menos un ácido carboxílico monoetilénicamente insaturado que tiene 3 a 8 átomos de C en la molécula y/o sus sales de metal alcalino, alcalinotérreo o amonio y opcionalmente

5 (c) otros monómeros monoetilénicamente insaturados que son diferentes de los monómeros (a) y (b), y opcionalmente

(d) compuestos que presentan al menos dos enlaces dobles etilénicamente insaturados en la molécula,

10 y disociación parcial subsiguiente de grupos $-\text{CO}-\text{R}^1$ de los monómeros de la fórmula I, copolimerizados en el copolímero, con la formación de grupos amino, en cuyo caso el contenido de grupos amino en el copolímero asciende a al menos 5% molar por debajo del contenido de grupos ácidos de los monómeros (b) copolimerizados. En la hidrólisis de polímeros de carboxamida de N-vinilo se generan unidades de amidina en una reacción secundaria haciendo reaccionar unidades de vinilamina con una unidad adyacente de vinilformamida. En lo sucesivo, la indicación de unidades de vinilamina en los copolímeros anfóteros siempre significa la suma de unidades de vinilamina y amidina.

15 Los compuestos anfóteros que pueden obtenerse de esta manera contienen, por ejemplo

(a) 10 a 95 % molar de unidades de la fórmula I

(b) 5 a 90 % molar de unidades de un monómero monoetilénicamente insaturado que contienen grupos ácidos y/o sus sales de metal alcalino, metal alcalinotérreo o amonio,

20 (c) 0 a 30 % molar de unidades de al menos un monómero monoetilénicamente insaturado que es diferente de los monómeros (a) y (b),

(d) 0 a 2 % molar de unidades de un compuesto que contiene al menos dos enlaces dobles etilénicamente insaturados, y

25 (e) 0 a 42 % molar de unidades de vinilamina copolimerizadas, en cuyo caso el contenido de grupos amino en el copolímero asciende a al menos 5 % molar por debajo del contenido de monómeros (b) copolimerizados que contienen grupos ácidos.

30 La hidrólisis de los copolímeros aniónicos puede realizarse en presencia de ácidos o bases o incluso de manera enzimática. En la hidrólisis con ácidos, los grupos de vinilamina resultantes de las unidades de carboxamida de vinilo se presentan en forma de sal. La hidrólisis de copolímeros de carboxamida de vinilo se describe detalladamente en la publicación EP-A 438 744, página 8, renglón 20 a página 10, renglón 3. Las descripciones hechas allí son válidas de manera correspondiente para la preparación de los polímeros anfóteros que van emplearse según la invención.

35 El compuesto polimérico aniónico se emplea en el procedimiento según la invención en una cantidad de, por ejemplo, 0,01 a 2,0 % en peso, de preferencia 0,05 a 1,0 % en peso, principalmente 0,1 a 0,5 % en peso, con respecto a la pulpa de papel seca. La proporción en peso del polímero catiónico que contiene unidades de vinilamina al compuesto polimérico aniónico es, en el caso preferido del empleo del compuesto polimérico aniónico, por ejemplo, de 3 : 1 a 1 : 3 y se encuentra preferentemente en 1 : 1.

40 En el procedimiento según la invención, el polímero catiónico que contiene unidades de vinilamina se dosifica preferentemente primero a la pulpa de papel. La adición del polímero catiónico que contiene unidades de vinilamina puede efectuarse en este caso a la materia espesa (concentración de fibras >15 g/l, por ejemplo, en el intervalo de 25 a 40 g/l hasta 60 g/l) o preferentemente a una materia diluida (concentración de fibras <15 g/l, por ejemplo, en el intervalo de 5 a 12 g/l). El sitio de dosificación se encuentra preferentemente antes de los tamices, aunque también puede encontrarse entre una etapa de cizalla y una criba, o después de esto.

45 El compuesto polimérico aniónico se adiciona casi siempre solo después de adicionar el polímero que contiene unidades de vinilamina a la pulpa de papel, pero también puede simultáneamente, aunque puede dosificarse a la pulpa de papel por separado del polímero catiónico que contiene unidades de vinilamina. Además, también es posible adicionar primero el componente aniónico y, después, el componente catiónico.

El tiempo de acción del polímero catiónico que contiene unidades de vinilamina o del compuesto polimérico aniónico sobre un material fibroso puro o pulpa de papel después de la dosificación hasta la formación de hoja asciende, por ejemplo, a 0,5 segundos hasta 2 horas, preferiblemente 1,0 segundos a 15 minutos, de manera particularmente preferida de 2 a 20 segundos.

- Adicionalmente al polímero catiónico que contiene unidades de vinilamina y al compuesto polimérico aniónico, a la pulpa de papel pueden mezclarse, por regla general a una concentración de material fibroso de 5 a 15 g/l, opcionalmente adyuvantes de papel habituales. Adyuvante 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 drenaje, abrillantadores ópticos, antiespumantes, biocidas y colorantes de papel. Estos aditivos convencionales del papel pueden emplearse en las cantidades habituales.
- 5 Como agentes de encolado pueden mencionarse dímeros de alquil ceteno (AKD), anhídridos de ácido alquenilo-succínico (ASA) y cola de resina.
- 10 Como agente de retención se consideran, por ejemplo, micropartículas aniónicas (sílice coloidal, bentonita), poliacrilamidas aniónicas, poliacrilamidas catiónicas, almidones catiónicos, polietilenimina catiónico o polivinilamina catiónica. Además, son concebibles combinaciones cualesquiera de estos, por ejemplo, sistemas duales que se componen de un polímero catiónico con una micropartícula aniónica o un polímero aniónico con una micropartícula catiónica. Para lograr una alta retención de material de relleno, se recomienda la adición de tales agentes de retención que puedan adicionarse, por ejemplo, a la materia espesa, pero también a la materia diluida.
- 15 De acuerdo con la invención, la banda de papel, obtenida después de tratar la pulpa de papel y de drenar, es tratada con 0,1 a 3 % en peso, con respecto a la pulpa para papel seca, de al menos un almidón.
- 20 Como tipos de almidón se toman en consideración almidones nativos tales como almidón de patata, de trigo, de maíz, de arroz o de tapioca, en cuyo caso se prefiere el almidón de patata. Asimismo, pueden emplearse almidones químicamente modificados tales como almidones de hidroxietilo o hidroxipropilo o incluso almidones que contienen grupos aniónicos como almidones de fosfato o también almidones cationizados que contienen grupos amonio cuaternarios, en cuyo caso es preferido un grado de sustitución $DS = 0,01$ a $0,2$. El grado de sustitución DS indica en este caso la cantidad de grupos catiónicos que están contenidos en promedio por unidad de glucosa en el almidón. Particularmente se prefieren almidones anfóteros que contienen tanto grupos amonio cuaternarios, como también grupos aniónicos tales como carboxilato y/o grupos fosfato y que también pueden ser modificados químicamente, por ejemplo, hidroxialquilados o alquiloesterificados. Sin embargo, los almidones también pueden emplearse en mezclas cualesquiera entre sí.
- 25 Preferiblemente se emplea un almidón digerido (degradado). En un almidón completamente digerido los gránulos de almidón han reventado completamente, en cuyo caso el almidón se presenta en forma dispersa a nivel molecular. Las masas molares promedio M_w de un almidón degradado se encuentran, por ejemplo, en el intervalo de 0,6 millones a 8 millones de Dalton, preferiblemente en el intervalo de 1 a 5 millones de Dalton, de modo particularmente preferido en el intervalo de 1,5 a 4 millones de Dalton.
- 30 La degradación puede llevarse a cabo térmicamente, lo cual se entiende habitualmente por almidón cocido. Además, la degradación puede efectuarse enzimáticamente. Finalmente, la degradación también puede efectuarse por oxidación. De modo particularmente preferido se emplea un almidón enzimáticamente degradado.
- 35 El recubrimiento se efectúa en una película y/o una prensa de encolado o según un procedimiento de aplicación sin contacto con una barra de rociado o procedimiento de recubrimiento de cortina. El recubrimiento puede efectuarse por medio de una rasqueta o una boquilla. La hoja de papel tiene en el momento de la aplicación preferiblemente un contenido de agua de ≤ 60 % en peso.
- 40 A partir de las hojas de papel obtenidas según la invención se fabrica un cartón corrugado según procedimientos habituales. En tal caso, tanto la capa de papel central ondulada, como también una o las dos capas de papel de cubierta, pueden ser una banda de papel fabricada según la invención. Todas las tres capas de papel se fabrican preferentemente según el procedimiento de la invención.
- 45 El cartón corrugado fabricado según la invención es igualmente un objeto de la presente invención. El cartón corrugado según la invención es adecuado de manera sobresaliente para la fabricación de cajas de embalaje. La fabricación de cajas de embalaje se efectúa según procedimientos habituales y por medio de máquinas habituales.
- 50 El procedimiento según la invención conduce a un cartón corrugado con resistencia mejorada al usarlo para la fabricación de cajas de embalaje. Al usar igualmente el cartón corrugado para embalajes que tienen que soportar una carga determinada límite, es posible usar los cartones corrugados según la invención con gramaje reducido en comparación al gramaje necesitado del cartón corrugado convencional. Además, el cartón corrugado según la invención, a un gramaje igual, presenta una capacidad de carga incrementada de las cajas fabricadas con este, en comparación a las cajas de embalaje hechas de cartón corrugado convencional.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos deben ilustrar más detalladamente la presente invención. Los porcentajes en los ejemplos son porcentajes en peso, siempre y cuando no se indique algo diferente.

El valor K de los polímeros fue determinado de acuerdo con Fikentscher, Cellulose-Chemie, volumen 13, 58-64 y 71-74 (1932) a una temperatura de 20°C en soluciones acuosas de cloruro de sodio al 5 % en peso a un valor de pH de 7 y una concentración de polímero de 0,5%. En tal caso, $K = k \cdot 1000$.

En los ejemplos y en los ejemplos comparativos fueron usados los siguientes polímeros.

5 Polímero (A)

Polivinilformamida parcialmente hidrolizada (grado de hidrólisis 30%) con un valor K de 90.

Polímero (B)

Polímero aniónico de la composición de monómeros 70 % molar de acrilamida y 30% molar de ácido acrílico, el cual presenta un M_w de 800 000 g/mol y posee una densidad de carga aniónica de - 3,8 meq/g.

10 Preparación de la solución de almidón:

Fue usado un almidón de maíz con el nombre comercial Merizet® 120 (compañía Tate & Lyle), el cual fue degradado enzimáticamente tal como sigue. Fue preparada una suspensión al 12% de Merizet 120 en agua caliente a 65 °C con agitación en un recipiente de 1 000 L y se adicionaron 0,012 % de enzima 120 PL de la compañía Novozyme. Después de 20 minutos, se dosificaron 100 ml de ácido acético a la solución de almidón para terminar el procedimiento de degradación de almidón. La solución de almidón tenía una viscosidad de 55 mPas a 100 rpm (husillo 2).

15

Otros compuestos empleados como adyuvantes:

Agente de retención: polivinilformamida (con un grado de hidrólisis de 20 %), un valor K de 160 y una densidad de carga catiónica de 25 mmol / 100 g.

20 Basoplast® 450 P: solución al 30% en peso de un agente de encolado superficial aniónico (compañía BASF SE).

Pretratamiento de la pulpa de papel

A un papel hecho de 100 % de papel desechado (mezclas de las variedades: 1.02, 1.04, 4.01) se aplicó agua potable a una densidad de materia de 4 % en una pulper libre de manchas y fue molido en una refinadora a un grado de molienda de 40 °SR. Este material fue diluido a continuación con agua potable a una densidad material de 0,8 %.

25 Ensayo de drenaje

En los ejemplos y ejemplos comparativos se usó respectivamente 1 l de la pulpa de papel antes descrita y se mezcló respectivamente de manera sucesiva con los polímeros hidrosolubles indicados respectivamente en la tabla mientras se agitaba y después, con ayuda de un ensayador de drenaje de Schopper-Riegler, fue drenada; en tal caso, se determinó el tiempo en segundos para una caudal (filtrado) de 600 ml. La concentración del polímero A y del polímero B, que han sido ensayados respectivamente como agentes de refuerzo en seco, fue respectivamente de 1%. Los resultados de medición se indican en la tabla.

30

Fabricación de papel base y tratamiento

En los ejemplos y ejemplos comparativos, a la pulpa de papel descrita anteriormente, mientras se agitaba, se adicionaron sucesivamente los polímeros indicados en la tabla 1. En tal caso, se indican las cantidades respectivamente empleadas (partes en peso) de los polímeros (sólidos), con respecto a 100 partes en peso de papel de desecho (sólido).

35

La dosificación de los polímeros (polímero catiónico que contiene unidades de vinilamina, compuesto polimérico aniónico y agente de retención) se efectuó en este caso respectivamente en forma de una solución acuosa al 1% en peso a la pulpa de papel. El valor de pH de la pulpa de papel se mantuvo constante pH 7 (por medio de ácido sulfúrico al 5%). Después de la última adición de los polímeros a la pulpa de papel, los papeles de base fueron preparados con una anchura de 2 m y 5000 m de longitud y un peso superficial de 133 g/m² en una máquina de papel de tela plana de la compañía Voith. A continuación, el papel de base fue refinado por medio de una prensa de encolado con una formulación compuesta por una solución de almidón y un agente de encolado con diferentes cantidades de aplicación de 2,5 a 7 g/m². El papel refinado fue secado a continuación con secadores de contacto hasta un contenido de humedad en el papel de 5%.

40

45

La tabla 1 recopila a continuación los testliner (TL -capa de cubierta) y papeles de base corrugados (FL -ondulación) fabricados. La pulpa de papel tratada con los polímeros dio lugar a un valor de Shopper Riegler de SR 40 en el ensayo de drenaje.

Ensayo de aplicación industrial de los papeles de base

ES 2 718 724 T3

Antes del ensayo del papel, este fue almacenado durante 24 h a 50 % de humedad de aire y se realizaron los siguientes estudios de resistencia

- presión de estallido según la norma DIN ISO 2758 (hasta 600 kPa) y la norma DIN ISO 2759 (por encima de 600 kPa)
- 5
- SCT según la norma DIN 54518 (Shortspan compression test o ensayo de compresión en período breve)
 - CMT según norma DIN EN 23035 (Corona medium test o ensayo medio corona)

Tabla 1: Especificación de los testliners o papeles de base corrugados

Ejemplo	Polímero A partes en peso (sólido)	Polímero B partes en peso (sólido)	Retentionsmittel Partes en peso (sólido)	almidón (sólido)/ pulpa de papel (sólido) [kg/tonelada]	Agente de encolado 0,15 partes en peso	Peso superficial [g/m ²]	Almidón / área [g/m ²]
RP 1 -TL n.e.	-	-	0,046	50 (5 % en peso)	Basoplast 450 P	140	7
RP 2 -FL n.e.	-	-	0,046	50 (5 % en peso)	-	140	7
RP 3 -TL n.e.	-	-	0,046	20 (2 % en peso)	Basoplast 450 P	140	2,8
RP 4 -FL n.e.	-	-	0,046	20 (2 % en peso)	-	140	2,8
CM 1 -TL n.e.	1,3	-	0,023	50 (5 % en peso)	Basoplast 450 P	140	7
CM 1 -FL n.e.	1,3	-	0,023	50 (5 % en peso)	-	140	7
CM 2 -TL n.e.	2,34	1,75	0,023	50 (5 % en peso)	Basoplast 450 P	140	7
CM 2 -FL n.e.	2,34	1,75	0,023	50 (5 % en peso)	-	140	7
CM 3 -TL n.e.	1,3	-	0,023	20 (2 % en peso)	Basoplast 450 P	140	2,8
CM 3 -FL n.e.	1,3	-	0,023	20 (2 % en peso)	-	140	2,8
CM 4 -TL n.e.	2,34	1,75	0,023	20 (2 % en peso)	Basoplast 450 P	140	2,8
CM 4 -FL n.e.	2,34	1,75	0,023	20 (2 % en peso)	-	140	2,8
CM 5 -TL n.e.	1,3	-	0,023	-	Basoplast 450 P	136	-
CM 5 -FL n.e.	1,3	-	0,023	-	-	136	-
CM 6 -TL n.e.	2,34	1,75	0,023	-	Basoplast 450 P	136	-

(continuación)

Ejemplo	Polímero A partes en peso (sólido)	Polímero B partes en peso (sólido)	Agente de retención partes en peso (sólido)	Almidón (sólido)/ Pulpa de papel (sólido) [kg/tonelada]	Agente de encolado 0,15 partes en peso	Peso superficial [g/m ²]	Almidón / área [g/m ²]
CM 6 -FL n.e.	2,34	1,75	0,023	-	-	136	-
n.e. no es según la invención							

Fabricación de cartón corrugado

5 Los papeles de base corrugados (ondulado - FL) fueron fabricados para obtener una onda B en una máquina de cartón BHS. La fabricación de cartón corrugado se efectuó usando cola Cargill 208 B 7, a una velocidad de 125 m/min y una temperatura superficial de la cubierta 1 y la cubierta 2 de 63 °C. El peso de aplicación de la cola fue respectivamente de 2,5 g/m². Por experimento se produjeron respectivamente 2500 m de onda B. El cartón corrugado se compone de las dos capas de cubierta (testliner A y testliner B con la onda localizada en el centro).

10 De la tabla 2 se desprende la composición del cartón corrugado de los dos testliners descritos anteriormente y papeles de base corrugados. Los testliners fueron fabricados en este caso dos veces en las mismas condiciones (testliner-A y testliner-B).

Tabla 2: Ejemplos de cartón corrugado

Ejemplo	Composición de cartón corrugado			Observación ¹⁾
1 n.e.	RP 1 TL -A	RP 2 FL	RP 1 TL -B	5 % en peso de almidón
2 n.e.	RP 3 TL -A	RP 4 FL	RP 3 TL -B	2 % en peso de almidón
3 n.e.	CM 1 -TL -A	CM 1 -FL	CM 1 -TL -B	Polímero A 5 % en peso de almidón
4 n.e.	CM 2-TL -A	CM 2 -FL	CM 2 -TL -B	Polímero A Polímero B 5 % en peso de almidón
5	CM 3 -TL -A	CM 3 -FL	CM 3 -TL -B	Polímero A 2 % en peso de almidón
6	CM 4 -TL -A	CM 4 -FL	CM 4 -TL -B	Polímero A Polímero B 2 % en peso de almidón
7 n.e.	CM 5 -TL -A	CM 5 -FL	CM 5 -TL -B	Polímero A 0 % almidón
8 n.e.	CM 6 -TL -A	CM 6 -FL	CM 6 -TL -B	Polímero A Polímero B 0 % almidón
n.e.: no según la invención				
¹⁾ la cantidad de almidón significa almidón (sólido) con respecto a la pulpa de papel (sólida)				

Fabricación de cajas estándar Fefco

15 El cartón corrugado fue fabricado en una máquina graficadora y troqueladora en línea de la compañía Meier con 30 m/min para obtener cajas estándar Fefco con los formatos 30 x 20 x 10 cm (tipo A), 40 x 30 x 20 cm (tipo B) y 50 x 40 x 30 cm (tipo C).

Estudios de resistencia de la caja estándar hecha de cartón corrugado:

20 Los materiales de muestra a ensayar fueron acondicionados a 23°C y 50% de humedad relativa del aire hasta una constancia de peso (durante al menos 24 h) y sólo después ensayados. La preparación de las muestras se efectuó según la norma. Las cajas planas de cartón corrugado fueron enderezadas y cerradas con cinta adhesiva en las tapas del fondo y de arriba. Las mediciones de aplicación industrial para ECT y FCT se efectuaron respectivamente en 10 muestras individuales (de conformidad con la norma). Como resultado se indica el valor medio de 10 mediciones.

- Resistencia al aplastamiento en los bordes ECT según DIN EN ISO 3037

- resistencia al aplastamiento plano FCT según DIN EN ISO 3035

25 Sobre las cajas de cartón corrugado:

- resistencia al aplastamiento de la caja BCT según la norma DIN 55440. La BCT fue determinada según la norma DIN para los tipos de caja A, B y C.

Las mediciones de la BCT se efectuaron respectivamente sobre 10 cajas de conformidad con la norma. Como resultado se indica el valor medio de 10 mediciones, así como la desviación estándar correspondiente.

30 La tabla 3 recopila los resultados de aplicación industrial para los papeles de base tratados y el cartón corrugado fabricado a partir del mismo. Los valores reportados los papeles de base tratados son los valores de testliner.

Tabla 3

Ejemplo un agente de solidificación y contenido de almidón ¹⁾	SCT [kN*m ² /g]	CMT [N*m ² /g]	Estallido [kPa*m ² /g]	BCT - N tipo A	BCT - N tipo B	BCT - N tipo C	ECT [kN/m]	FCT [kPa]
Ejemplo 1 n.e. 100 % de almidón	1,85	1,69	2,29	2407	2398	2443	5,37	322
Ejemplo 2 n.e. 2 % en peso de almidón	1,7	1,61	2,17	2128	2255	2399	4,87	326
Bsp. 3 n.e. Polímero A 5 % en peso de almidón	2	2,16	2,87	2707	2593	2669	6,06	448
Ejemplo 5 Polímero A, 2 % en peso de almidón	1,82	2,05	2,53	2128	2405	2439	5,88	411
Ejemplo 7, n.e. Polímero A 0 % de almidón	1,9	2	2,59	2027	2151	2282	4,95	394
Ejemplo 4 n.e. Polímero A, Polímero B 5 % en peso de almidón	2,05	2,38	2,9	2563	2520	2611	6,36	424
Ejemplo 6 Polímero A, Polímero B, 2 % en peso de almidón	1,86	2,12	2,7	2408	2377	2439	5,59	438
Ejemplo 8 n.e. Polímero A, Polímero B, 0 % de almidón	1,9	2,2	2,82	2262	2532	2402	5,95	474
n.e.: No según la invención ¹⁾ la cantidad de almidón significa almidón (sólido) con respecto a la pulpa de papel (sólida)								

5 Tal como puede reconocerse de los resultados de la tabla 3, el empleo de polímero A en combinación con el polímero B (ejemplo 6) o el polímero A (ejemplo 5), al reducir simultáneamente la cantidad de aplicación de almidón de 50 kg/tonelada a 20 kg/tonelada, hace posibles resistencias comparables de cartón corrugado tal como al emplear almidón como único agente de solidificación.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de cartón corrugado a partir de capas de papel que presentan en cada caso un gramaje de 70 a 200 g/m², de los cuales se obtienen al menos una capa de papel mediante un procedimiento que comprende la adición de

5 (A) del 0,25 al 5 % en peso, con respecto a la pulpa para papel seca, de al menos un polímero catiónico que contiene unidades de vinilamina y

(B) del 0 al 5 % en peso, con respecto a la pulpa para papel seca, de al menos un compuesto polimérico aniónico,

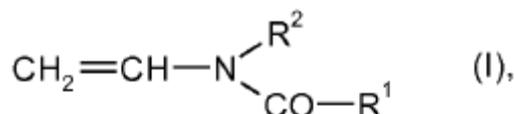
10 a una pulpa de papel, drenaje de la pulpa de papel con la formación de una hoja, recubrimiento de la banda de papel obtenida con

(C) del 0,1 al 3 % en peso, con respecto a la pulpa para papel seca, de al menos un almidón y secado de la banda de papel recubierta,

en donde el compuesto polimérico aniónico se selecciona entre un compuesto polimérico aniónico (B1) y un compuesto polimérico aniónico (B2),

15 en donde el compuesto polimérico aniónico (B1) puede obtenerse mediante copolimerización de una mezcla de monómeros que comprende

(a) al menos un monómero seleccionado entre acrilamida y una carboxamida de N-vinilo de la fórmula



en la cual R¹, R² = H o significan alquilo de C₁ a C₆, y

20 (b) al menos un monómero monoetilénicamente insaturado que contienen grupos ácidos y/o sus sales de metal alcalino, metal alcalinotérreo o amonio y

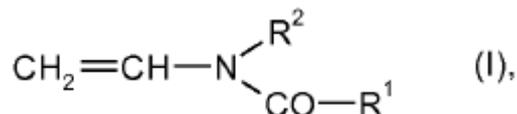
(c) dado el caso uno o varios monómeros monoetilénicamente insaturados que son diferentes de los monómeros (a) y (b), y

25 (d) dado el caso uno o varios compuestos que presentan al menos dos enlaces dobles etilénicamente insaturados en la molécula,

y el compuesto polimérico aniónico (B2) que es el producto de hidrólisis del compuesto polimérico aniónico (B1), cuyos residuos de carboxamida de carbono han sido hidrolizados parcial o completamente para dar grupos amino.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el polímero catiónico que contiene unidades de vinilamina puede obtenerse mediante polimerización de

30 (a) al menos un monómero de la fórmula



en la cual R¹, R² = H o significan alquilo de C₁ a C₆,

(c) dado el caso uno o varios monómeros monoetilénicamente insaturados que son diferentes de los monómeros (a), y

35 (d) dado el caso uno o varios compuestos que presentan al menos dos enlaces dobles etilénicamente insaturados en la molécula,

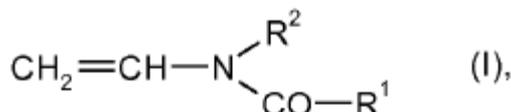
e hidrólisis parcial o completa subsiguiente de las unidades copolimerizadas en el polímero de los monómeros (I) con formación de grupos amino

y/o el polímero catiónico que contiene unidades de vinilamina puede obtenerse mediante degradación según Hofmann de polímeros que tienen unidades de acrilamida y/o metacrilamida.

5 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** el polímero catiónico que contiene unidades de vinilamina es polivinilamina o un homopolímero de la N-vinilformamida, hidrolizado en al menos el 10 % molar.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el compuesto polimérico aniónico puede obtenerse mediante polimerización de una mezcla de monómeros que comprende

(a) al menos un monómero seleccionado entre acrilamida y una carboxamida de N-vinilo de la fórmula



10 en la cual $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}$ o significan alquilo de C_1 a C_6 ,

(b) al menos un monómero monoetilénicamente insaturado que contienen grupos ácidos y/o sus sales de metal alcalino, metal alcalinotérreo o amonio y

(c) dado el caso uno o varios monómeros monoetilénicamente insaturados que son diferentes de los monómeros (a) y (b), y

15 (d) dado el caso uno o varios compuestos que presentan al menos dos enlaces dobles etilénicamente insaturados.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el compuesto polimérico aniónico puede obtenerse mediante polimerización de una mezcla de monómeros que comprende

(a1) N-vinilformamida,

20 (b1) ácido acrílico, ácido metacrílico y/o sus sales de metal alcalino o de amonio y

(c1) dado el caso uno o varios monómeros monoetilénicamente insaturados que son diferentes de los monómeros de los grupos (a) y (b).

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el compuesto polimérico aniónico es un copolímero aniónico de acrilamida.

25 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4 o 6, **caracterizado porque** el compuesto polimérico aniónico puede obtenerse mediante copolimerización de una mezcla de monómeros que comprende

(a1) acrilamida

(b1) ácido acrílico, ácido metacrílico y/o sus sales de metal alcalino o de amonio y

30 (c1) dado el caso uno o varios monómeros monoetilénicamente insaturados que son diferentes de los monómeros de los grupos (a) y (b).

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** la banda de papel obtenida es recubierta con un almidón enzimáticamente degradado.

9. Cartón corrugado que puede obtenerse según un procedimiento de las reivindicaciones 1 a 8.

10. Uso del cartón corrugado según la reivindicación 9 para la preparación de cajas de embalaje.