

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 989 653**

51 Int. Cl.:

**D21H 23/50** (2006.01)  
**D21H 25/06** (2006.01)  
**D21H 27/30** (2006.01)  
**D21H 17/34** (2006.01)  
**D21H 17/37** (2006.01)  
**D21H 17/42** (2006.01)  
**D21H 17/45** (2006.01)  
**D21H 17/55** (2006.01)  
**D21H 23/26** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.10.2018** **PCT/EP2018/077623**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.04.2019** **WO19076703**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.10.2018** **E 18782462 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.06.2024** **EP 3697964**

54 Título: **Método para producir papel monocapa o multicapa**

30 Prioridad:

**18.10.2017 EP 17197011**

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

**27.11.2024**

73 Titular/es:

**SOLENIS TECHNOLOGIES CAYMAN, L.P.**  
(100.0%)  
**P.O.Box 309, Ugland House South Church Street**  
**George Town, Grand Cayman, KY1-1104 Cayman,**  
**KY**

72 Inventor/es:

**HAMERS, CHRISTOPH;**  
**ESSER, ANTON;**  
**DE BRUYN, FRANS;**  
**GRAY, CHRISTOPHER ALAN y**  
**ISERMANN, RALPH**

74 Agente/Representante:

**DÍAZ DE BUSTAMANTE TERMINEL, Isidro**

ES 2 989 653 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

Método para producir papel monocapa o multicapa

5 La invención se refiere a un método para producir papel monocapa o multicapa. En el caso de un papel monocapa, el método incluye deshidratar una suspensión de pasta acuosa para obtener una banda de pasta, deshidratar la banda de pasta mientras se presiona para formar una banda de pasta parcialmente deshidratada, rociar la banda de pasta parcialmente deshidratada en al menos un lado de superficie con una solución de rociamiento acuosa o suspensión de rociamiento para formar una banda de pasta parcialmente deshidratada rociada y deshidratar la  
10 banda de pasta parcialmente deshidratada rociada usando calor para formar un papel monocapa, en donde la solución de rociamiento acuosa o suspensión de rociamiento contiene un polímero P soluble en agua. En el caso de un papel multicapa, el método incluye deshidratar dos suspensiones de pasta acuosas para obtener dos bandas de pasta, unir las dos bandas de pasta en un conjunto de capas, deshidratar el conjunto de capas bajo presión para formar un conjunto de capas parcialmente deshidratado, rociar el conjunto de capas parcialmente deshidratado en al menos un lado de superficie con una solución de rociamiento acuosa o suspensión de rociamiento para formar un  
15 conjunto de capas rociado y deshidratar el conjunto de capas rociado usando calor para formar un papel multicapa, en donde la solución de rociamiento acuosa o suspensión de rociamiento contiene polímero P soluble en agua. Otros objetos incluyen un papel monocapa o multicapa que se puede obtener mediante el método, así como una máquina papelera adecuada para el método, que contiene un dispositivo de rociamiento que contiene la solución de rociamiento acuosa o la suspensión de rociamiento con polímero P.  
20

Para papeles monocapa o multicapa, la resistencia al secarse es una propiedad importante del material. Cuanto más resistente sea el papel seco, menor será la cantidad de papel para el mismo requisito de resistencia absoluta. Por lo tanto, normalmente se puede reducir el peso base o el gramaje para un papel que de otro modo sería comparable.

25 Los papeles multicapa se obtienen a partir de mezclas de materiales de papel o mezclas de pasta con la misma o diferente composición de material presionando entre sí bandas de papel individuales aún húmedas o capas de papel conservadas. Una característica de calidad importante de los papeles o cajas de embalaje multicapa es su resistencia. Esto viene determinado esencialmente por la cohesión interna de los materiales utilizados. La adherencia de las capas en el sentido de cohesión en la zona límite entre las distintas capas de papel puede representar un punto débil. La tendencia a utilizar mayores cantidades de materia prima reciclada conduce a longitudes de fibra de papel cada vez más cortas y, como resultado, a una resistencia del papel fundamentalmente  
30 menor. También existe una tendencia en las cajas de cartón plegables a utilizar mezclas de pasta cada vez más voluminosas para aumentar la rigidez a la flexión. Ambas tendencias aumentan la necesidad de aumentar la adherencia de las capas.

35 Para aumentar la adherencia de las capas se utiliza a menudo almidón adhesivo o derivados del almidón. Por ejemplo, se rocía sobre una banda de papel un almidón nativo o modificado a base de trigo, maíz, patata o tapioca en forma de suspensión acuosa. A continuación se produce la gelatinización en la sección de secado de una máquina papelera y esto afecta a la solidificación. El uso de almidón nativo a menudo tiene la desventaja de que sólo se puede usar un bajo contenido de sólidos en una solución acuosa debido a su alta viscosidad. Al exponerse posteriormente al calor, el compuesto de almidón también puede volverse parcial o completamente irreversiblemente quebradizo.  
40

Para mejorar la resistencia de papeles monocapa o multicapa, se conocen por el documento EP 0953679 A polímeros que se pueden obtener mediante polimerización de al menos el 5 % en peso de ácido (met)acrílico y que se aplican sobre una capa de papel, entre otras cosas, mediante rociamiento. En parte de los ejemplos se describe la rociamiento de una primera banda de pasta, que está hecha de una suspensión de pasta hecha de cartón ondulado viejo y que tiene un contenido de humedad del 86 %, con diversos terpolímeros obtenidos mediante polimerización de ácido acrílico, acrilamida y acrilonitrilo. A continuación se une mediante presión una segunda banda de pasta, que también está fabricada sobre una suspensión de pasta de cartón ondulado viejo y que tiene un contenido de humedad del 96 %, con la primera banda de pasta rociada. A continuación se secan los papeles de dos capas resultantes y se determina la resistencia del papel de acuerdo con la norma J-TAPPI No. 19-77. En otra  
45 parte de los ejemplos, una primera banda de pasta húmeda hecha de una suspensión de pasta de cartón corrugado viejo y que tiene un contenido de humedad del 96 % se rocía con uno de los diversos terpolímeros. A continuación se obtiene un papel monocapa mediante prensado y posterior secado y se determina su resistencia.  
50

De acuerdo con el documento JP 2007-063682 A, los polímeros obtenidos mediante polimerización de N-vinilformamida y posterior hidrólisis al menos parcial de los grupos formamida se usan en combinación con almidón para mejorar la adherencia de las capas de papeles multicapa. Los ejemplos describen el rociamiento de una primera banda de pasta hecha a partir de una suspensión de pasta de cartón ondulado viejo y que tiene un contenido de humedad del 82 % con diversas suspensiones o soluciones que contienen un almidón y/o una solución polimérica. A continuación se une mediante presión una segunda banda de pasta, que también está hecha de una  
55

suspensión de pasta de cartón ondulado viejo y que tiene un contenido de humedad del 92 %, con la primera banda de pasta rociada. Los papeles de dos capas resultantes se secan a continuación a 105 °C y se determina la resistencia del papel de acuerdo con la norma J-TAPPI No. 19-77. En los ejemplos se mencionan también como polímeros una polialilamina y polímeros que se obtienen mediante polimerización de N-vinilformamida y posterior hidrólisis al menos parcial de los grupos formamida.

Los métodos conocidos para la producción de papel o cartón multicapa aún no cumplen plenamente los requisitos.

El documento DE 198 29 757 A1 describe dispersiones adhesivas acuosas que contienen A) el 0,1-10 % en peso de polímero adhesivo en forma de dispersión, basándose en el peso total de la dispersión, B) 0,1-100 partes en peso del componente A), un polielectrolito aniónico o catiónico y C) 0-50 partes en peso, basándose en 100 partes en peso de los componentes A), al menos un polialquilenglicol con un peso molecular de 200-100.000 g/mol.

El documento EP 1378603 A2 describe un método para adaptar una máquina papelera, en el que una estación de prensado de encolado de la técnica anterior se reemplaza por una estación de aplicación sin contacto de agente líquido o pastoso.

En el documento DE 42 41 117 A1 se describe el uso de copolímeros que se obtienen polimerizando a) del 5 al 99 % en moles de N-vinilcarboxamidas, b) del 95 al 1 % en moles de ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados y/o sales de metales alcalinos, alcalinotérreos, de amonio o de amina de los mismos y opcionalmente c) hasta el 30 % en moles de otros compuestos monoetilénicamente insaturados y opcionalmente d) hasta el 2 % en moles de reticulante y posterior eliminación parcial o completa de los grupos formilo de las unidades de N-vinilcarboxamida en el copolímero para formar grupos amina o grupos amonio.

La invención se basa en el objetivo de proporcionar un método para la producción de papel o cartón multicapa, con el que se obtenga un papel o cartón multicapa con mayor resistencia. Este método también debería ser fácil de realizar. Además, la resistencia debe estar presente cuando se expone a fuerzas de corte mayores. También debería dificultarse la división, especialmente a lo largo de las bandas de pasta originales. Otras propiedades deseables incluyen el mantenimiento de la resistencia bajo la influencia del calor o de un aumento de humedad durante el almacenamiento del papel o cartón multicapa producido o durante su procesamiento posterior.

Se ha descubierto un método para producir papel multicapa seco, que comprende las etapas:

(A) deshidratar una primera suspensión de pasta acuosa que tiene un contenido seco entre el 0,1 % en peso y el 6 % en peso en un primer tamiz, con lo que se forma una primera banda de pasta que tiene un contenido seco entre el 14 % en peso y el 25 % en peso,

(D-1) deshidratar la primera banda de pasta mediante prensado, con lo que se forma una primera banda de pasta parcialmente deshidratada,

(E-1) rociar la primera banda de pasta parcialmente deshidratada en al menos un lado de superficie con una solución de rociamiento o suspensión de rociamiento, con lo que se forma una primera banda de pasta parcialmente deshidratada y rociada,

(F-1) deshidratar la primera banda de pasta parcialmente deshidratada y rociada aplicando calor, con lo que se forma el papel monocapa seco,

o que contiene las etapas para un papel multicapa

(A) deshidratar una primera suspensión de pasta acuosa que tiene un contenido seco entre el 0,1 % en peso y el 6 % en peso en un primer tamiz, con lo que se forma una primera banda de pasta que tiene un contenido seco entre el 14 % en peso y el 25 % en peso,

(B) deshidratar una segunda suspensión de pasta acuosa que tiene un contenido seco entre el 0,1 % en peso y el 6 % en peso en un segundo tamiz, con lo que se forma una segunda banda de pasta que tiene un contenido seco entre el 14 % en peso y el 25 % en peso,

(C) unir la primera banda de pasta con la segunda banda de pasta de modo que las dos bandas de pasta se toquen entre sí en todo un lado de superficie, con lo que se forma un conjunto de capas,

(D-2) deshidratar el conjunto de capas mediante prensado, con lo que se forma un conjunto de capas parcialmente deshidratado,

(E-2) rociar el conjunto de capas parcialmente deshidratado en al menos un lado de superficie con una solución de rociamiento o suspensión de rociamiento, con lo que se forma un conjunto de capas rociado,

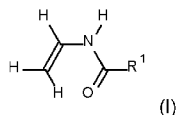
(F-2) deshidratar el conjunto de capas rociado aplicando calor, con lo que se forma el papel multicapa seco,

en donde la solución de rociamiento o suspensión de rociamiento contiene

(c-a) agua

(c-b) al menos un polímero P soluble en agua, que se puede obtener mediante polimerización de

(i) del 40 al 85 % en moles de un monómero de fórmula I



5 en la que  $R^1 = H$  o alquilo  $C_1-C_6$ ,

(ii) del 15 al 60 % en moles de uno o más monómeros etilénicamente insaturados que son diferentes de un monómero de fórmula I,

en donde la cantidad total de todos los monómeros (i) y (ii) es del 100 % en moles, y opcionalmente mediante una subsiguiente hidrólisis parcial o completa de las unidades de los monómeros de fórmula (I) polimerizadas en el

10 polímero P con formación de grupos amino o amidina primarios,  
en donde la proporción de agua es de al menos el 75 % en peso con respecto a la solución de rociamiento o la suspensión de rociamiento.

Se prefiere un proceso para producir papel monocapa seco, que comprende las etapas

15 (A) deshidratar una primera suspensión de pasta acuosa, que tiene un contenido seco entre el 0,1 % en peso y el 6 % en peso, en un primer tamiz, con lo que se forma una primera banda de pasta que tiene un contenido seco entre el 14 % en peso y el 25 % en peso,

(D-1) deshidratar la primera banda de pasta mediante prensado, con lo que se forma una primera banda de pasta parcialmente deshidratada,

20 (E-1) rociar la primera banda de pasta parcialmente deshidratada en al menos un lado de superficie con una solución de rociamiento o suspensión de rociamiento, con lo que se forma una primera banda de pasta parcialmente deshidratada y rociada,

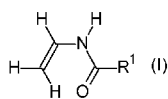
(F-1) deshidratar la primera banda de pasta parcialmente deshidratada y rociada aplicando calor, con lo que se forma el papel monocapa seco,

en donde la solución de rociamiento o suspensión de rociamiento contiene

25 (e-a) agua

(e-b) al menos un polímero P soluble en agua, que se puede obtener mediante polimerización de

(i) del 40 al 85 % en moles de un monómero de fórmula I



en la que  $R^1 = H$  o alquilo  $C_1-C_6$ ,

30 (ii) del 15 al 60 % en moles de uno o más monómeros etilénicamente insaturados que son diferentes de un monómero de fórmula I,

en donde la cantidad total de todos los monómeros (i) y (ii) es del 100 % en moles,

y opcionalmente mediante una hidrólisis parcial o completa posterior de las unidades de los monómeros de fórmula (I) polimerizadas en el polímero P para formar amino primario o grupos amidina, en donde la proporción de agua es de al menos el 75 % en peso con respecto a la solución de rociamiento o la suspensión de rociamiento.

35 Se prefiere un método para producir papel multicapa seco, que comprende las etapas

(A) deshidratar una primera suspensión de pasta acuosa, que tiene un contenido seco entre el 0,1 % en peso y el 6 % en peso, en un primer tamiz, con lo que se forma una primera banda de pasta, que tiene un contenido seco entre el 14 % en peso y el 25 % en peso,

40 (B) deshidratar una segunda suspensión de pasta acuosa, que tiene un contenido seco entre el 0,1 % en peso y el

6 % en peso en un segundo tamiz, con lo que se forma una segunda banda de pasta que tiene un contenido seco entre el 14 % en peso y el 25 % en peso,

(C) unir la primera banda de pasta con la segunda banda de pasta de modo que las dos bandas de pasta se toquen entre sí en todo un lado de superficie, con lo que forma un conjunto de capas,

- 5 (D-2) deshidratar el conjunto de capas presionando, con lo que se forma un conjunto de capas parcialmente deshidratado,

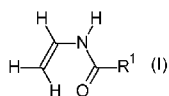
(E-2) rociar el conjunto de capas parcialmente deshidratado en al menos un lado de superficie con una solución de rociamiento o suspensión de rociamiento, con lo que se forma un conjunto de capas rociado,

- 10 (F-2) deshidratar el conjunto de capas rociado aplicando calor, mediante lo cual se forma el papel multicapa seco, en donde la solución de rociamiento o suspensión de rociamiento contiene

(e-a) agua

(e-b) al menos un polímero P soluble en agua, que se puede obtener mediante polimerización de

(i) del 40 al 85 % en moles de un monómero de fórmula I



- 15 en la que  $R^1 = H$  o alquilo  $C_1-C_6$ ,

(ii) del 15 al 60 % en moles de uno o más monómeros etilénicamente insaturados que son diferentes de un monómero de fórmula I,

en donde la cantidad total de todos los monómeros (i) y (ii) es del 100 % en moles,

- 20 y opcionalmente mediante una hidrólisis parcial o completa posterior de las unidades de los monómeros de fórmula (I) polimerizadas en el polímero P para formar grupos amino primarios o grupos amidina,

en donde la proporción de agua es de al menos el 75 % en peso con respecto a la solución de rociamiento o la suspensión de rociamiento.

- 25 Se entiende aquí por contenido seco la relación entre la masa de una muestra después del secado y la masa de la muestra antes del secado, expresada en porcentajes en peso (% en peso). El contenido seco se determina preferentemente mediante secado a 105 °C hasta masa constante. El secado se realiza a 105 °C ( $\pm 2$  °C) en una cámara de secado hasta alcanzar una masa constante. La masa constante se logra aquí si el primer decimal redondeado del valor porcentual ya no cambia con un contenido seco del 1 al 100 % en peso y el segundo decimal redondeado del valor porcentual ya no cambia con un contenido seco del 0 a menos del 1 % por peso. El secado se realiza a presión ambiente, posiblemente 101,32 kPa, sin corrección por desviaciones debidas a las condiciones meteorológicas y al nivel del mar. En la sección de ejemplos se encontrará información sobre la implementación práctica de la determinación del contenido seco.

En la etapa (A), se entiende que el término primera suspensión acuosa de pasta significa una composición que contiene (a-a) agua y (a-b) primera pasta que contiene fibras de celulosa. Un nombre alternativo para la suspensión de pasta es pasta de papel.

- 35 Se pueden usar métodos mecánicos y/o químicos para obtener la primera suspensión acuosa de pasta. Por ejemplo, triturar una suspensión acuosa de pasta es un método mecánico para acortar las fibras y, en el caso de fibras de celulosa, también para desfibrillar las fibras. La capacidad de deshidratación de la primera suspensión acuosa de pasta está determinada por el grado de trituración alcanzado. Un método para medir el grado de trituración de una suspensión de pasta es determinar la cinética de deshidratación de acuerdo con Schopper Riegler en unidades de
- 40 grados Schopper Riegler (°SR).

- Como pasta se pueden utilizar fibras nativas y/o recuperadas. Se pueden utilizar todas las fibras de madera o plantas anuales comúnmente utilizadas en la industria del papel. Las plantas anuales adecuadas para producir pasta incluyen el arroz, el trigo, la caña de azúcar y el kenaf. La pasta de madera, por ejemplo, de maderas blandas o de maderas duras, incluyen, por ejemplo, pasta de madera, pasta termomecánica (TMP), pasta químio-termomecánica (CTMP), pasta a presión, semipasta, pasta de alto rendimiento y pasta mecánica de refinado (RMP). La pasta de madera de trituración gruesa generalmente tiene un grado de limpieza de 40-60°SR en comparación con la pasta de madera de trituración normal a 60-75°SR y la pasta de madera de trituración fina a 70-80°SR. La pasta, por ejemplo, de madera blanda o dura, incluye pasta de sulfato, sulfito o soda digerida químicamente. La pasta también puede estar blanqueada o sin blanquear. Se prefiere la pasta sin blanquear, también denominada pasta Kraft sin blanquear.
- 45

La pasta sin triturar típicamente tiene 13-17°SR versus pasta de trituración baja o media a 20-40°SR y pasta de trituración alta a 50-60°SR. Las fibras recuperadas pueden proceder, por ejemplo, de papel usado. Opcionalmente, el papel usado puede someterse previamente a un proceso de destintado. El papel usado mezclado normalmente puede tener aproximadamente 40°SR en comparación con el papel usado de un proceso de destintado con aproximadamente 60°SR. Las fibras recuperadas del papel usado se pueden utilizar solas o en mezcla con otras fibras, especialmente nativas.

Una suspensión acuosa de pasta se puede obtener, por ejemplo, reciclando papel o cartón existente, por ejemplo tratando mecánicamente el papel usado en una separadora de celulosa (*pulper*) junto con agua hasta que la suspensión acuosa de pasta tenga la consistencia deseada. Otro ejemplo de combinación de dos fuentes de fibra es mezclar una suspensión de pasta primaria con desechos reciclados de un papel revestido elaborado usando la suspensión de pasta primaria.

Además de agua, la primera suspensión acuosa de pasta puede contener otros componentes que se le pueden añadir intencionalmente o pueden estar presentes mediante el uso de papel usado o papel existente.

Con un contenido seco del 2 al 4 % en peso, basándose en la suspensión acuosa de pasta (corresponde aproximadamente a una concentración de pasta de 20 a 40 g/l, si está presente casi exclusivamente pasta), se suele denominar pasta espesa en la producción de papel. Generalmente se distingue entre pasta diluida y un contenido seco del 0,1 % en peso a menos del 2 % en peso, basándose en la suspensión acuosa de pasta (corresponde aproximadamente a una concentración de pasta de 1 a menos de 20 g/l, si está presente casi exclusivamente pasta, en particular del 0,5 % en peso al 1,5 % en peso (de 5 a 15 g/l). El contenido seco o el peso seco de una suspensión acuosa de pasta comprende todos los componentes que son no volátiles o preferentemente no volátiles cuando se determina el contenido seco mediante secado a 105 °C hasta masa constante.

Un posible componente adicional de la primera suspensión acuosa de pasta es (a-c) un polímero orgánico que es diferente de una pasta. El polímero orgánico (a-c) puede ser neutro, catiónico o aniónico.

Un polímero orgánico neutro (a-c) puede ser neutro no cargado porque no contiene ninguna unidad polimérica con un grupo funcional que porte una carga al menos a un valor de pH de 7. Por grupo funcional que porta una carga al menos a un valor de pH de 7 se entiende en el presente documento un átomo o un grupo enlazado de átomos que está unido covalentemente al resto de la unidad polimérica. El grupo funcional porta permanentemente una carga o actúa por sí solo, es decir, independientemente de otros componentes de la unidad polimérica o de otras unidades poliméricas, en forma descargada en agua pura como ácido o como base. El efecto ácido conduce a la formación de una carga negativa en el grupo funcional correspondiente de la unidad polimérica cuando se desprotona con una base. Esto puede realizarse, por ejemplo, con NaOH, KOH o NH<sub>3</sub>, que normalmente se utilizan en solución acuosa y conducen a las correspondientes sales de sodio, potasio o amonio. El efecto base conduce a la formación de una carga positiva en el grupo funcional correspondiente de la unidad polimérica cuando se realiza la protonación con un ácido. Esto se puede hacer, por ejemplo, con HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HCOOH o H<sub>3</sub>CCOOH, que normalmente se usan en solución acuosa y conducen a las correspondientes sales de cloruro, hidrogenosulfato/sulfato, dihidrogenofosfato/hidrogenofosfato/fosfato, formiato o acetato. Un ejemplo de un grupo funcional con una carga positiva permanente es (-CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup> (un nitrógeno tetraalquilado) tal como el del dialildimetilamonio o el acrilato de 2-(N,N,N-trimetilamonio)etilo. Ejemplos de un grupo funcional que conduce a la formación de cargas negativas en la unidad polimérica son -COOH (un ácido carboxílico), -SO<sub>2</sub>OH (un ácido sulfónico), -PO(OH)<sub>2</sub> (un ácido fosfónico), -O-SO<sub>2</sub>OH (un ácido sulfúrico monoesterificado) o -O-PO(OH)<sub>2</sub> (un ácido fosfórico monoesterificado). Ejemplos de un grupo funcional que conduce a la creación de cargas positivas en la unidad polimérica son -CH<sub>2</sub>-CH(NH<sub>2</sub>)- o -CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> (un grupo amino primario y básico), (-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH (un grupo amino secundario y básico), (-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N (un grupo amino terciario y básico) o (-)<sub>2</sub>CH-N=CH-NH-CH(-)<sub>2</sub> (un grupo amidina básico, especialmente en forma de una amidina cíclica).

Ejemplos de un polímero orgánico neutro (a-c) que no contiene ninguna unidad polimérica con un grupo funcional que porte una carga al menos a un valor de pH de 7 son poli(acrilamida), poli(acrilamida-co-acrilonitrilo), poli(alcohol vinílico) o poli(alcohol vinílico-co-acetato de vinilo).

Un polímero orgánico neutro (a-c) también puede ser neutro anfótero porque contiene unidades poliméricas con un grupo funcional que porta una carga negativa al menos a un valor de pH de 7, así como unidades poliméricas con un grupo funcional que porta una carga positiva al menos con un valor de pH de 7 porta una carga positiva y, además, el número de todas las cargas negativas y el número de todas las cargas positivas de los grupos funcionales se equilibran entre sí. Un polímero orgánico en el que el número de cargas positivas difiere del número de cargas negativas en menos del 7 % en moles de unidades también se considera anfótero-neutro, siendo el 100 % en moles de unidades el número de todos los monómeros polimerizados para la producción de los polímeros orgánicos. Por ejemplo, un polímero orgánico que se formó polimerizando un 30 % en moles de ácido acrílico y un 70 % en moles de N-vinilformamida y en el que la mitad de las unidades de N-vinilformamida polimerizadas también están hidrolizadas, con una diferencia del 5 % en moles entre los grupos funcionales -COOH y -CH<sub>2</sub>-CH(NH<sub>2</sub>)- se considera neutro anfótero. En el caso de la polimerización del 10 % en moles de ácido itacónico (HOOC-CH<sub>2</sub>-C(=CH<sub>2</sub>)-COOH), el 10 % en moles de ácido acrílico y el 80 % en moles de N-vinilformamida para formar un polímero orgánico, en el que el 44 % de las unidades de N-vinilformamida polimerizadas se hidrolizan, el polímero se

considera anfótero-neutro con una diferencia del 5 % en moles de unidades entre los grupos funcionales  $-\text{COOH}$  y  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-$ .

Un polímero orgánico catiónico (a-c) puede ser puramente catiónico, es decir, contiene unidades poliméricas con un grupo funcional que porta una carga positiva al menos a un valor de pH de 7, pero no contiene unidades poliméricas con un grupo funcional que porta una carga negativa al menos a un valor de pH de 7. Ejemplos de un polímero orgánico puramente catiónico (a-c) son poli(alilamina), poli(dialilamina), poli(cloruro de dialildimetilamonio), poli(cloruro de acrilamida-co-dialildimetilamonio) o poli(acrilamida-co-cloruro de 2-(N,N,N-trimetilamonio)acrilato de etilo.

Un polímero orgánico catiónico (a-c) también puede ser anfótero-catiónico, es decir, contiene unidades poliméricas con un grupo funcional que porta una carga positiva al menos a un valor de pH de 7, así como unidades poliméricas con un grupo funcional que porta una carga negativa al menos a un valor de pH de 7 y el número de todas las cargas positivas es mayor que el número de todas las cargas negativas de los grupos funcionales. Se considera en el presente documento catiónico anfótero un polímero orgánico en el que el número de cargas positivas difiere del número de cargas negativas en igual o más del 7 % en moles de unidades, siendo el 100 % en moles de unidades el número de todos los monómeros polimerizados para la producción del polímero orgánico. Por ejemplo, un polímero orgánico que se formó polimerizando un 30 % en moles de ácido acrílico y un 70 % en moles de N-vinilformamida y en el que el 57 % de las unidades de N-vinilformamida polimerizadas también están hidrolizadas, con una diferencia del 10 % en moles de unidades entre los grupos funcionales  $-\text{COOH}$  y  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-$  se considera catiónico anfótero.

Un polímero orgánico aniónico (a-c) puede ser puramente aniónico, es decir, contiene unidades poliméricas con un grupo funcional que porta una carga negativa al menos a un valor de pH de 7, pero no contiene unidades poliméricas con un grupo funcional que porta una carga positiva al menos a un valor de pH de 7. Ejemplos de un polímero orgánico puramente aniónico (a-c) son poli(ácido acrílico), poli(estireno-co-n-butilacrilato-co-ácido acrílico) o poli(acrilamida-co-acrilonitrilo-co-ácido acrílico).

Un polímero orgánico aniónico (a-c) también puede ser anfótero-aniónico, es decir, contiene unidades poliméricas con un grupo funcional que porta una carga negativa al menos a un valor de pH de 7, así como unidades poliméricas con un grupo funcional que porta una carga positiva al menos a un valor de pH de 7 y el número de todas las cargas negativas es mayor que el número de todas las cargas positivas de los grupos funcionales. Se considera en el presente documento anfótero-aniónico un polímero orgánico en el que el número de cargas negativas difiere del número de cargas positivas en igual o más del 7 % en moles de unidades, siendo el 100 % en moles de unidades el número de todos los monómeros polimerizados para la producción del polímero orgánico. Por ejemplo, un polímero orgánico que se formó polimerizando un 30 % en moles de ácido acrílico y un 70 % en moles de N-vinilformamida y en el que el 29 % de las unidades de N-vinilformamida polimerizadas también están hidrolizadas, con una diferencia del 10 % en moles de unidades entre los grupos funcionales  $-\text{COOH}$  y  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-$  se considera aniónico anfótero.

El polímero orgánico (a-c) también se puede diferenciar en lineal, ramificado o reticulado. La reticulación puede tener lugar, por ejemplo, añadiendo un reticulante durante la polimerización de los monómeros de partida o añadiendo un reticulante después de la polimerización, en particular poco antes de añadir el polímero orgánico (a-c) a la suspensión acuosa de pasta. Por ejemplo, la poli(acrilamida) se puede reticular durante la polimerización añadiendo el reticulante metilénbissacrilamida a la acrilamida o un reticulante tal como glioxal solo se puede añadir después de la polimerización. Si es necesario, también se pueden combinar ambos tipos de reticulación. Cabe destacar aquí especialmente un polímero orgánico reticulado, que presenta un alto grado de reticulación, normalmente ya durante la polimerización del monómero. Ésta se encuentra en la primera suspensión acuosa de pasta en forma de partículas, en particular como las denominadas micropartículas orgánicas.

El polímero orgánico (a-c) también se puede diferenciar en natural, natural modificado o sintético. Un polímero orgánico natural se obtiene normalmente de la naturaleza, utilizándose, si es necesario, etapas de aislamiento adecuadas, pero sin modificación química-sintética específica. Un ejemplo de polímero orgánico natural (a-c) es el almidón no modificado. La celulosa no es un ejemplo de polímero orgánico natural (a-c), es una fibra (a-b). Un polímero orgánico natural modificado se modifica mediante una etapa de método químico-sintético. Un ejemplo de polímero orgánico natural modificado (a-c) es el almidón catiónico. Un polímero orgánico sintético (a-c) se obtiene químicamente de forma sintética a partir de monómeros individuales. Un ejemplo de polímero orgánico sintético (a-c) es la poli(acrilamida).

Un polímero orgánico (a-c) en el presente documento también comprende dos o más polímeros orgánicos diferentes. Por consiguiente, un polímero orgánico (a-c) como posible componente adicional de una primera suspensión acuosa de pasta se divide entonces en un primer polímero orgánico (a-c-1), un segundo polímero orgánico (a-c-2), etc.

Un posible componente adicional de la primera suspensión acuosa de pasta es (a-d) un relleno. Un relleno (a-d) es una partícula inorgánica, en particular un pigmento inorgánico. Como pigmentos inorgánicos entran en consideración todos los pigmentos a base de óxidos, silicatos y/o carbonatos metálicos que se pueden utilizar habitualmente en la

industria papelera, en particular se pueden utilizar pigmentos del grupo formado por carbonato de calcio, que se presenta en forma de cal molida, creta, mármol (GCC) o carbonato de calcio precipitado (PCC), talco, caolín, bentonita, blanco satinado, sulfato de calcio, sulfato de bario y dióxido de titanio. Una partícula inorgánica es también una solución coloidal de ácidos polisilícicos, en la que las partículas de sílice normalmente tienen un tamaño de partícula entre 5 y 150 nm.

Un relleno (a-d) en el presente documento también puede ser dos o más rellenos diferentes. Por consiguiente, un relleno (a-d) como posible componente adicional de la primera suspensión acuosa de pasta se divide entonces en un primer relleno (a-d-1), un segundo relleno (a-d-2), etc.

Preferentemente se utilizan pigmentos inorgánicos con un tamaño medio de partículas (promedio en volumen) de  $\leq 10 \mu\text{m}$ , preferentemente de 0,3 a  $5 \mu\text{m}$ , en particular de hasta 0,5 a  $2 \mu\text{m}$ . En el contexto del presente documento, la determinación del tamaño medio de partículas (promedio en volumen) de los pigmentos inorgánicos y de las partículas de la composición en polvo se realiza generalmente mediante el método de dispersión de luz cuasi elástica (DIN-ISO 13320-1), por ejemplo con un Mastersizer 2000 de Malvern Instruments Ltd.

Un posible componente adicional de la primera suspensión acuosa de pasta es (a-e) otro coadyuvante de papel. Otro coadyuvante de papel (a-e) es diferente de los componentes mencionados anteriormente (a-b), (a-c) y (a-d). Otro coadyuvante del papel (a-e) es, por ejemplo, un agente de encolado a granel, una sal soluble en agua de un catión metálico trivalente, un antiespumante, un agente de resistencia en húmedo no polimérico, un biocida, un blanqueador óptico o un tinte para papel. Ejemplos de agentes de encolado a granel son los dímeros de alquilcetena (AKD), los anhídridos alquénilsuccínicos (ASA) y el pegamento de resina. Ejemplos de una sal soluble en agua de un catión metálico trivalente son las sales de aluminio (III), en particular  $\text{AlCl}_3$  tales como, por ejemplo,  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  tales como, por ejemplo,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , o  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

Otro coadyuvante de papel (a-e) en el presente documento también comprende dos o más otros coadyuvantes de papel diferentes. Por consiguiente, se divide entonces otro coadyuvante de papel (a-e) como posible componente adicional de la primera suspensión acuosa de pasta en un primer coadyuvante de papel diferente (a-e-1), un segundo coadyuvante de papel diferente (a-e-2), etc.

Durante la fabricación de papel, a menudo se añaden más de un polímero orgánico (a-c) y más de un relleno (a-d) a la primera suspensión acuosa de pasta. En el caso de un polímero orgánico (a-c), esto sirve, por ejemplo, para influir en las propiedades técnicas del propio método de fabricación del papel o en las propiedades técnicas del papel producido. Se utilizan agentes de retención, agentes de drenaje, agentes de resistencia en húmedo o agentes de resistencia en seco.

Ejemplos de agentes de retención son polímeros orgánicos catiónicos, anfóteros o aniónicos (a-c). Ejemplos son una poliacrilamida aniónica, una poliacrilamida catiónica, un almidón catiónico, una polietilenimina catiónica o una polivinilamina catiónica. Un agente de retención es, por ejemplo, un relleno (a-d), que es una micropartícula aniónica, en particular sílice coloidal o bentonita. También son posibles combinaciones de los ejemplos mencionados anteriormente. Una combinación que cabe mencionar en particular es un sistema dual, que se compone de un polímero catiónico con una micropartícula aniónica o un polímero aniónico con una micropartícula catiónica. El agente de retención preferido es un polímero orgánico sintético (a-c) o un sistema dual. En el caso de un sistema dual como agente de retención, por ejemplo, ya está presente un primer polímero orgánico catiónico (a-c-1) en combinación con un primer relleno (a-d-1), por ejemplo una bentonita adecuada, y dado el caso un segundo relleno (a-d-2) y a continuación carbonato de calcio.

La primera suspensión de pasta contiene preferentemente un polímero orgánico (a-c), que es un polímero orgánico sintético. Es muy preferido un polímero orgánico (a-c) que es una poliacrilamida. Se prefiere particularmente un polímero orgánico (a-c) que sea una poliacrilamida catiónica. Se prefiere muy particularmente un polímero orgánico (a-c), que es una poliacrilamida catiónica y actúa como agente de retención.

La cantidad en peso de polímero orgánico (a-c) es preferentemente del 0,001 % en peso al 0,2 % en peso basándose en la cantidad en peso de la primera pasta (a-b) en la primera suspensión de pasta. La cantidad en peso de la primera pasta (a-b) se refiere al contenido seco de la primera pasta (a-b) y la cantidad en peso de polímero orgánico (a-c) se refiere al contenido de sólidos de polímero orgánico (a-c). El contenido de sólidos del polímero orgánico (a-c) se determina a partir de una muestra de material del polímero orgánico (a-c) secando esta muestra en una estufa de secado con aire circulante a  $140^\circ\text{C}$  durante 120 minutos. Por ejemplo, en el caso de una solución, suspensión o emulsión polimérica acuosa, la muestra se coloca en una tapa metálica para su secado. El secado se realiza a presión ambiente, posiblemente 101,32 kPa, sin corrección por desviaciones debidas a las condiciones meteorológicas y al nivel del mar. Muy preferentemente, la cantidad en peso de polímero orgánico (a-c) es del 0,005 % en peso al 0,1 % en peso basándose en la cantidad en peso de la primera pasta (a-b) en la primera suspensión de pasta, de forma particularmente preferente del 0,01 % en peso al 0,08 % en peso, de manera muy particularmente preferente del 0,02 % en peso al 0,06 % en peso y de manera particularmente preferente del 0,3 % en peso al 0,05 % en peso.

Preferentemente, la cantidad en peso de polímero orgánico (a-c), que es una poliacrilamida catiónica, es del



0,001 % en peso al 0,2 % en peso basándose en la cantidad en peso de la primera pasta (a-b) en la primera suspensión de pasta.

Preferentemente, no se añade ningún polímero orgánico aniónico a la primera suspensión de pasta.

5 Ejemplos de ejemplo de resistencia en seco son un polímero orgánico sintético (a-c) tal como polivinilamina, polietilenimina, poliacrilamida o poliacrilamida glioxilada o un polímero orgánico natural (a-c) tal como almidón no modificado.

10 El contenido seco de la primera suspensión acuosa de pasta está preferentemente entre el 0,11 % en peso y el 5 % en peso, muy preferente entre el 0,12 % en peso y el 4 % en peso, de forma particularmente preferente entre el 0,13 % en peso y el 3 % en peso, 2 % en peso, 1 % en peso, 0,6 % en peso o 0,35 % en peso como límite superior y de la manera más preferente entre el 0,14 % en peso y el 0,30 % en peso.

15 El primer tamiz, que presenta una primera parte superior de tamiz y una primera parte inferior de tamiz, presenta como aberturas mallas de tamiz. La primera suspensión acuosa de pasta se aplica al tamiz a través de la caja de entrada. La caja de entrada garantiza que la suspensión de pasta se aplique uniformemente y en toda la anchura del tamiz. La parte superior de tamiz es una superficie esencialmente plana en el momento de la caja de entrada, es decir, aparte de las mallas del tamiz u otras irregularidades relacionadas con el material y una cierto radio de curvatura en el caso de un tamiz anular. Esto permite la formación de una banda de pasta uniformemente delgada y lo más homogénea posible. Después de aplicar la primera suspensión de pasta, partes del agua (a-a) de la primera suspensión acuosa de pasta se escurren a través de la malla de tamiz, tras lo cual se produce la formación de hojas en la primer parte superior de tamiz y se forma la primera banda de pasta. Una banda de pasta así producida es plana, es decir, tiene una altura muy pequeña en relación con su longitud y su anchura. La pasta de la suspensión de pasta, así como posibles otros componentes que deben estar contenidos en el papel finalmente producido, por ejemplo un relleno, se retienen idealmente por completo o al menos sustancialmente en la banda de pasta formada. En este caso desarrollan su efecto posibles componentes adicionales de la suspensión de pasta, que se añaden para favorecer la retención de los demás componentes, para apoyar la deshidratación de la suspensión de pasta o para favorecer la formación uniforme de hojas, por ejemplo un polímero orgánico. En la mayoría de los casos, estos posibles componentes adicionales de la suspensión de pasta también permanecen enteramente o al menos esencialmente en la banda de pasta resultante. La parte seca de la banda de pasta, que determina el contenido seco de la banda de pasta, contiene los componentes fibrosos retenidos, otros posibles componentes que deberían estar presentes en el papel producido finalmente y los otros posibles componentes. Dependiendo de su comportamiento de retención, estos componentes son, por ejemplo, las pastas mencionadas, polímeros orgánicos, rellenos y otros coadyuvantes de papel. Al final de la etapa (A), la banda de pasta es lo suficientemente fuerte como para retirarla del tamiz.

35 El tamiz contiene, por ejemplo, una malla de metal o plástico. Preferentemente, el tamiz es un tamiz sin fin. Después de que la banda de pasta resultante se separa a partir de un tamiz sin fin, el tamiz sin fin vuelve a la aplicación de stock, donde se aplica nueva suspensión de pasta al tamiz sin fin en funcionamiento. Muy preferentemente, el tamiz es un tamiz sin fin que gira alrededor de varios rodillos. Los tipos más conocidos de tamices para tamices sin fin son el tamiz Fourdrinier, el formador de tamiz doble con un tamiz inferior sin fin y un tamiz superior sin fin adicional, el tamiz redondo y el formador de tamiz redondo. Se prefiere un tamiz Fourdrinier.

40 La deshidratación de la suspensión de pasta en la parte superior del tamiz se puede favorecer aplicando una presión negativa en la parte inferior del tamiz. Por presión negativa se entiende una presión inferior a la presión en la parte superior del tamiz, que corresponde, por ejemplo, a la presión ambiente.

45 El contenido seco de la primera banda de pasta asciende preferentemente a del 15 % en peso al 24 % en peso, de manera muy particularmente preferente del 16 % en peso al 23 % en peso, de manera particularmente preferente del 17 % en peso al 22 % en peso, de manera muy particularmente preferente del 17,5 % en peso al 22 % en peso y de manera especialmente preferente del 18 % en peso al 21 % en peso.

50 El peso por metro cuadrado de una banda de pasta se define en el presente documento como la masa de componentes por metro cuadrado de banda de pasta que quedan cuando se seca, permaneciendo preferentemente como una masa constante en la determinación del contenido seco mencionada anteriormente, a una temperatura de secado de 105 °C. El peso por metro cuadrado de una banda de pasta es preferentemente de 20 a 120 g/m<sup>2</sup>. Tanto para un papel monocapa como para un papel multicapa, el peso por metro cuadrado de la primera banda de pasta o la suma de todos los pesos por metro cuadrado de las bandas de pasta no es necesariamente exactamente el peso por metro cuadrado del papel monocapa o multicapa seco. En el ejemplo del papel multicapa, la suma de todos los pesos en metros cuadrados de las bandas de pasta no es el gramaje del papel multicapa seco que se obtiene finalmente a partir de ellas, ya que al menos una de las capas todavía está rociada como una banda de pasta con un pequeño aumento de gramaje, el conjunto de capas cuando se deshidrata mediante prensado y, más formalmente, cuando se deshidrata mediante un cilindro calentado podría perder algunos de los componentes mencionados anteriormente después del secado con una pequeña reducción de gramaje o dicha deshidratación u otras etapas podrían dar como resultado estiramiento o compresión del papel multicapa seco o de sus precursores más húmedos. En este último caso, un metro cuadrado de banda de pasta ya no correspondería a un metro cuadrado de

papel multicapa seco. Sin embargo, aproximadamente el peso por metro cuadrado de la primera banda de pasta plana puede corresponder al papel monocapa seco o a la proporción de la capa que resulta de esta banda de pasta en el método posterior para un papel multicapa en el gramaje total del papel multicapa seco. El peso por metro cuadrado de la primera banda de pasta es, por ejemplo, de 30 a 100 g/m<sup>2</sup>, de 30 a 60 g/m<sup>2</sup>, de 65 a 105 g/m<sup>2</sup>, de 35 a 50 g/m<sup>2</sup> o de 70 a 90 g/m<sup>2</sup>.

En la etapa (B), se entiende por segunda suspensión acuosa de pasta una composición que contiene (b-a) agua y (b-b) una segunda pasta que contiene fibras de celulosa. Las declaraciones y preferencias para la etapa (A) también se aplican *mutatis mutandis* a la etapa (B), con un polímero orgánico (b-c) o un primer polímero orgánico (b-c-1) y un segundo polímero orgánico (b-c-2), etc., se mencionan un relleno (b-d) o un primer relleno (b-d-1) y un segundo relleno (b-d-2), etc., otro coadyuvante de papel (b-e) o un primer coadyuvante de papel diferente (b-e-1) y un segundo coadyuvante de papel diferente (b-e-2), un segundo tamiz que tiene una segunda parte superior de tamiz y una segunda parte inferior de tamiz, una segunda banda de pasta y un peso por metro cuadrado de la segunda banda de pasta.

Preferentemente, la segunda pasta (b-b) es igual que la primera pasta (a-b). El polímero orgánico (b-c) es preferentemente igual que el polímero orgánico (a-c) o el primer polímero orgánico (b-c-1) es igual que el primer polímero orgánico (a-c-1), muy preferentemente el primer polímero orgánico (b-c-1) es igual que el primer polímero orgánico (a-c-1) y el segundo polímero orgánico (b-c-2) es igual al segundo polímero orgánico (a-c-2). El segundo polímero orgánico (b-c) está contenido preferentemente en la misma cantidad en peso por segunda pasta (b-b) que el primer polímero orgánico (a-c) por primera pasta (a-b). Preferentemente, la cantidad en peso de polímero orgánico (a-c), que es una poliacrilamida catiónica, es del 0,001 % en peso al 0,2 % en peso basándose en la cantidad en peso de la primera pasta (a-b) en la primera suspensión de pasta y la cantidad en peso de polímero orgánico (b-c), que es una poliacrilamida catiónica, del 0,001 % en peso al 0,2 % en peso basándose en la cantidad en peso de la segunda pasta (b-b) en la segunda suspensión de pasta. Preferentemente, el relleno (b-d) es igual al relleno (a-d) o el primer relleno (b-d-1) es igual al primer relleno (a-d-1), muy preferentemente el primer relleno (b-d-1) es igual al primer relleno (a-d-1) y el segundo relleno (b-d-2) igual al segundo relleno (a-d-2). Preferentemente, el otro coadyuvante de papel (b-e) es igual que el otro coadyuvante de papel (a-e) o el primer otro coadyuvante de papel (b-e-1) es igual que el primer coadyuvante de papel (a-e-1), muy preferentemente el primer otro coadyuvante de papel (b-e-1) es igual que el primer otro coadyuvante de papel (a-e-1) y el segundo otro coadyuvante de papel (b-e-2) es igual que el segundo otro coadyuvante de papel (a-e-2). Preferentemente, la composición de la segunda suspensión de pasta es la misma que la composición de la primera suspensión de pasta. Preferentemente, el peso por metro cuadrado de la primera banda de pasta es mayor que el peso por metro cuadrado de la segunda banda de pasta, muy preferentemente el peso por metro cuadrado de la primera banda de pasta es de 65 a 105 g/m<sup>2</sup> y el peso por metro cuadrado de la primera banda de pasta es de 30 a 60 g/m<sup>2</sup>.

Preferentemente se añade un polímero orgánico (a-c) como agente de retención a la primera suspensión de pasta acuosa que contiene (a-a) agua y (a-b) la primera pasta antes de la deshidratación en la etapa (A). La cantidad de polímero (a-c) añadida es muy preferentemente del 0,001 % en peso al 0,2 % en peso basándose en la primera pasta (a-b). De manera especialmente preferente, la cantidad de polímero (a-c) añadida es del 0,020 % en peso al 0,15 % en peso. En estas cantidades, el polímero (a-c) es de manera muy particularmente preferente un polímero catiónico y de manera particularmente preferente una poliacrilamida catiónica.

Preferentemente, se añade un polímero orgánico (a-c) como agente de retención a la primera suspensión acuosa de pasta, que contiene (a-a) agua y (a-b) primera pasta, antes de la deshidratación en la etapa (A) y se añade un polímero orgánico (b-c) como agente de retención a la segunda suspensión acuosa de pasta, que contiene (b-a) agua y (b-b) segunda pasta, antes de la deshidratación en la etapa (B). La cantidad de polímero añadido (a-c) es, muy preferentemente, del 0,001 % en peso al 0,2 % en peso, basándose en la primera pasta (a-b) y la cantidad de polímero orgánico añadido (b-c) del 0,001 % en peso al 0,2 % en peso basándose en la segunda pasta (b-b). La cantidad de polímero añadido (a-c) es, de forma particularmente preferente, del 0,020 % en peso al 0,15 % en peso y la cantidad de polímero añadido (b-c) del 0,0020 % en peso al 0,15 % en peso. Con estas cantidades, el polímero (a-c) y el polímero (b-c) son de manera muy particularmente preferente un polímero catiónico y de manera particularmente preferente una poliacrilamida catiónica.

Preferentemente, en la etapa (A), la primera suspensión de pasta se aplica a la parte superior del primer tamiz y se apoya la deshidratación aplicando una presión negativa a la primera parte inferior del tamiz, en la etapa (B) se aplica la segunda suspensión de pasta a la parte superior del segundo tamiz y se apoya la deshidratación aplicando una presión negativa en la segunda parte inferior del tamiz, o en la etapa (A) la primera suspensión de pasta se aplica a la parte superior del primer tamiz y se apoya la deshidratación aplicando una presión negativa a la primera parte inferior del tamiz, y en la etapa (B) la segunda suspensión de pasta se aplica a la parte superior del segundo tamiz y se apoya la deshidratación aplicando una presión negativa a la parte inferior del segundo tamiz. Muy preferentemente, en la etapa (A) la primera suspensión de pasta se aplica a la parte superior del primer tamiz y se apoya la deshidratación aplicando una presión negativa a la primera parte inferior del tamiz, y en la etapa (B) la segunda suspensión de pasta se aplica a la parte superior del segundo tamiz y se apoya la deshidratación aplicando presión negativa a la segunda parte inferior del tamiz.

En la etapa (C), la unión de la primera banda de pasta con la segunda banda de pasta crea el conjunto de capas. Un lado de superficie de la primera banda de pasta entra en contacto superficial permanente con un lado de superficie de la segunda banda de pasta. Al unir las superficies, las superficies se tocan al menos hasta tal punto que las bandas de pasta se adhieren débilmente entre sí. Al unir las superficies, las bandas de pasta se disponen o se juntan de modo que las bandas de pasta se encuentran una encima de la otra en toda su anchura o las bandas de pasta cubren entre sí toda la superficie. La unión corresponde a un apilamiento completo de la primera banda de pasta y de la segunda banda de pasta. Por ejemplo, la unión se realiza espacial y temporalmente casi inmediatamente antes del prensado de la etapa (D-2).

En la etapa (D-1), se prensa la primera banda de pasta, lo que conduce a una deshidratación adicional y a un aumento correspondiente en el contenido seco en la primera banda de pasta parcialmente deshidratada resultante. La etapa (D-1) comienza cuando la primera banda de pasta de la etapa (A) alcanza la denominada línea de retención. Durante la retención, la deshidratación se produce ejerciendo presión mecánica sobre la primera banda de pasta.

En la etapa (D-2) se prensa el conjunto de capas, lo que conduce a una deshidratación adicional y a un aumento correspondiente del contenido seco en el conjunto de capas parcialmente deshidratado resultante. La etapa (D-2) comienza cuando el conjunto de capas de la etapa (C) alcanza la denominada línea de retención. Durante la retención, la deshidratación se produce ejerciendo presión mecánica sobre el conjunto de capas.

Eliminar el agua mediante presión mecánica es más eficiente energéticamente que eliminar el agua aplicando calor o secando. Colocando la primera banda de pasta o el conjunto de capas sobre una cinta absorbente de agua, por ejemplo, una tela similar al fieltro, se apoya el drenaje mediante la absorción del agua exprimida. Para ejercer presión sobre el conjunto de capas es adecuado un rodillo. En particular, es adecuado pasar el conjunto de capas a través de dos rodillos, que eventualmente descansan sobre la cinta absorbente de agua. La superficie del rodillo se compone, por ejemplo, de acero, granito o caucho duro. La superficie de un rodillo se puede recubrir con un material absorbente de agua. Los materiales absorbentes de agua tienen un alto grado de absorbencia, porosidad, resistencia y elasticidad. Después del contacto con la primera banda de pasta o el conjunto de capas, los materiales absorbentes de agua se vuelven a deshidratar, idealmente en el lado opuesto a la primera banda de pasta o al conjunto de capas, por ejemplo, con una escobilla de goma.

Al final de la etapa (D-1), se forma una primera banda de pasta parcialmente deshidratada. Al final de la etapa (D-1), la primera banda de pasta parcialmente deshidratada es lo suficientemente fuerte como para ser alimentada a la siguiente etapa sin soporte mecánico. La primera banda de pasta parcialmente deshidratada tiene, por ejemplo, un contenido seco entre el 35 % en peso y el 65 % en peso. La primera banda de pasta parcialmente deshidratada tiene preferentemente un contenido seco entre el 37 % en peso y el 60 % en peso, muy preferentemente entre el 38 % en peso y el 55 % en peso, de manera particularmente preferente entre el 39 % en peso y el 53 % en peso, de manera especialmente preferente entre el 40 % en peso y el 52 % en peso.

Al final de la etapa (D-2), se forma un conjunto de capas parcialmente deshidratado. Al final de la etapa (D-2), el conjunto de capas parcialmente deshidratado es lo suficientemente fuerte como para llevarlo a la siguiente etapa sin soporte mecánico. El conjunto de capas parcialmente deshidratado tiene, por ejemplo, un contenido seco entre el 35 % en peso y el 65 % en peso. El conjunto de capas parcialmente deshidratado tiene preferentemente un contenido seco entre el 37 % en peso y el 60 % en peso, de manera muy preferente entre el 38 % en peso y el 55 % en peso, de manera particularmente preferente entre el 39 % en peso y el 53 % en peso, de manera muy particularmente preferente entre el 40 % en peso y el 52 % en peso.

El rociamiento en la etapa (E-1) o (E-2) con la solución de rociamiento o la suspensión de rociamiento se realiza preferentemente desde un dispositivo de rociamiento. El dispositivo de rociamiento contiene, por ejemplo, una o varias boquillas. La solución de rociamiento o la suspensión de rociamiento se rocía desde la boquilla o boquillas sobre la superficie del conjunto de capas parcialmente deshidratado que se va a rociar. La solución de rociamiento o la suspensión de rociamiento se encuentran preferentemente bajo una sobrepresión con respecto a la presión ambiente, por ejemplo de 0,5 a 15 bar, preferentemente de 0,5 a 4,5 bar y de manera muy especialmente preferente de 0,8 a 2,5 bar. La sobrepresión se genera, a más tardar, poco antes de salir de la boquilla. Un recipiente para almacenar la solución de rociamiento o la suspensión de rociamiento puede formar parte del dispositivo de rociamiento. La primera banda de pasta parcialmente deshidratada o el conjunto de capas parcialmente deshidratado tienen, cada uno, dos lados de superficie. Un lado de superficie o ambos lados de superficie de la primera banda de pasta parcialmente deshidratada o del conjunto de capas parcialmente deshidratado se pueden rociar en la etapa (E-1) o (E-2). Preferentemente, se rocía exactamente un lado de superficie de la primera banda de pasta parcialmente deshidratada o del conjunto de capas parcialmente deshidratado.

En la etapa (F-1), la primera banda de pasta parcialmente deshidratada y rociada de la etapa (E-1) se deshidrata adicionalmente aplicando calor, dando como resultado el papel monocapa seco al final de la etapa (F-1). El calor se suministra a la primera banda de pasta rociada y parcialmente deshidratada, por ejemplo, a través de cilindros calentados sobre los cuales se conduce la primera banda de pasta rociada y parcialmente deshidratada, mediante irradiadores IR, mediante aire caliente conducido sobre la primera banda de pasta rociada y parcialmente deshidratada, o mediante una combinación de dos o las tres medidas.

En la etapa (F-2), el conjunto de capas rociado de la etapa (E-2) se deshidrata adicionalmente aplicando calor, lo que da como resultado el papel multicapa seco al final de la etapa (F-2). El calor se suministra a la primera banda de pasta rociada y parcialmente deshidratada y al conjunto de capas parcialmente deshidratado, por ejemplo, mediante cilindros calentados sobre los que se conduce el conjunto de capas rociado, mediante irradiadores IR, mediante aire caliente que se conduce sobre el conjunto de capas rociado, o mediante una combinación de dos o las tres medidas.

Preferentemente, el calor se suministra al menos a través de cilindros calentados. Los cilindros pueden calentarse mediante electricidad o, en particular, mediante vapor. Las temperaturas típicas del cilindro son de 120 a 160 °C. Un cilindro puede tener un revestimiento en su superficie que da como resultado una mejor calidad superficial del papel monocapa o papel multicapa seco. El papel monocapa seco tiene la resistencia más alta en comparación con la resistencia de la primera banda de pasta, la primera banda de pasta parcialmente deshidratada o la primera banda de pasta parcialmente deshidratada y rociada. El papel multicapa seco tiene la mayor resistencia en comparación con la primera banda de pasta o la resistencia combinada de todas las bandas de pasta, con un conjunto de capas, con un conjunto de capas parcialmente deshidratado o con un conjunto de capas rociado. De acuerdo con una hipótesis, a partir de un contenido seco del 80 % en peso, los grupos hidroxilo de las fibras de celulosa se unen cada vez más mediante enlaces de hidrógeno, lo que complementa el fieltro mecánico anterior de las fibras. Una medida de la resistencia del papel monocapa seco o del papel multicapa seco es, por ejemplo, la resistencia interna. La resistencia interna es preferentemente una medida de la resistencia del papel multicapa seco.

Un papel monocapa seco o un papel multicapa seco se define en el presente documento como un material en hojas que tiene un gramaje, es decir, un peso base del papel seco, de hasta 600 g/m<sup>2</sup>. El término papel en sentido estricto se utiliza normalmente para gramajes de hasta 225 g/m<sup>2</sup>, mientras que el término cartón se utiliza para gramajes a partir de 150 g/m<sup>2</sup>.

El gramaje del papel monocapa seco o del papel multicapa seco asciende preferentemente a de 20 a 400 g/m<sup>2</sup>, de manera muy especialmente preferente de 40 a 280 g/m<sup>2</sup>, de forma especialmente preferente de 60 a 200 g/m<sup>2</sup>, de forma muy especialmente preferente de 80 a 160 g/m<sup>2</sup>, de manera especialmente preferente de 90 a 140 g/m<sup>2</sup> y de manera muy particularmente preferente de 100 a 130 g/m<sup>2</sup>.

El papel multicapa seco tiene preferentemente dos, tres o cuatro capas, de manera muy preferente dos o tres capas y de manera especialmente preferente dos capas. En el caso de dos capas se obtiene exactamente una primera banda de pasta y una segunda banda de pasta. Con tres capas hay una banda de pasta adicional como tercera banda de pasta y con cuatro capas hay otra banda de pasta adicional como cuarta banda de pasta. Una tercera y opcionalmente una cuarta banda de pasta están conectadas al conjunto de capas de la primera banda de pasta y la segunda banda de pasta. A continuación siguen las etapas (D-2), (E-2) y (F-2).

La primera banda de pasta y la segunda banda de pasta contribuyen, cada una, al gramaje del papel multicapa seco. Estas contribuciones pueden ser iguales o diferentes. Las contribuciones resultan aproximadamente del peso por metro cuadrado de la respectiva banda de pasta. La contribución de la primera banda de pasta al gramaje del papel multicapa seco es preferentemente mayor que la contribución de la segunda banda de pasta, muy preferentemente la relación es de 3 o más partes de la primera banda de pasta por 2 o menos partes de la segunda banda de pasta. De manera particularmente preferente, la relación es de 3 o más partes de la primera banda de pasta respecto a 2 o menos partes de la segunda banda de pasta respecto a 4 partes de la primera banda de pasta respecto a 1 parte de la segunda banda de pasta.

El contenido seco del papel monocapa seco o del papel multicapa seco asciende, por ejemplo, a al menos el 88 % en peso. El contenido seco del papel monocapa seco o del papel multicapa seco se sitúa preferentemente entre el 89 % en peso y el 100 % en peso, de manera especialmente preferente entre el 90 % en peso y el 98 % en peso, de forma especialmente preferente entre el 91 % en peso y el 96 % en peso, de manera muy particularmente preferente entre el 92 % en peso y el 95 % en peso y de manera particularmente preferente entre el 93 % en peso y el 94 % en peso.

El método para producir papel monocapa o multicapa seco puede incluir etapas adicionales. Por ejemplo, a la etapa (F-1) o la etapa (F-2) le puede seguir el calandrado del papel multicapa seco.

Se prefiere un método en el que después de la etapa (D-1) y antes de la etapa (F-1) no se lleva a cabo ninguna aplicación de un material sumergiendo la primera banda de pasta parcialmente deshidratada o la primera banda de pasta parcialmente deshidratada rociada en una solución acuosa o rociando un lado de superficie de la primera banda de pasta parcialmente deshidratada o de la primera banda de pasta parcialmente deshidratada rociada con una solución acuosa. Es muy preferente un método en el que después de la etapa (D-1) y antes de la etapa (F-1), con excepción de la etapa (E-1), ninguna aplicación de un material contribuye a aumentar el gramaje del papel monocapa seco en al menos 2 g/m<sup>2</sup>. Es particularmente preferente un método en el que después de la etapa (D-1) y antes de la etapa (F-1), con excepción de la etapa (E-1), no hay aplicación de un material que aumente el gramaje del papel monocapa seco en al menos 1 g/m<sup>2</sup>. Se prefiere muy particularmente un método en el que, después de la etapa (D-1) y antes de la etapa (F-1), se aplica únicamente en la etapa (E-1) un material que contribuye a aumentar el gramaje del papel monocapa seco.

Se prefiere un método en el que después de la etapa (D-2) y antes de la etapa (F-2) no se lleva a cabo ninguna aplicación de un material sumergiendo el conjunto de capas parcialmente deshidratado o el conjunto de capas rociado en una solución acuosa o rociando un lado de superficie del conjunto de capas parcialmente deshidratado o del conjunto de capas rociado con una solución acuosa. Es muy preferente un método en el que después de la etapa (D-2) y antes de la etapa (F-2), con excepción de la etapa (E-2), ninguna aplicación de un material contribuye a aumentar el gramaje del papel multicapa seco en al menos 2 g/m<sup>2</sup>. Es particularmente preferente un método en el que después de la etapa (D-2) y antes de la etapa (F-2), con excepción de la etapa (E-2), no hay aplicación de un material que aumente el gramaje del papel multicapa seco en al menos 1 g/m<sup>2</sup>. Se prefiere muy particularmente un método en el que, después de la etapa (D-2) y antes de la etapa (F-2), se aplica únicamente en la etapa (E-2) un material que contribuye a aumentar el gramaje del papel multicapa seco.

Un polímero P es soluble en agua si su solubilidad en agua en condiciones normales (20 °C, 1013 mbar) y pH 7,0 es al menos el 5 % en peso, preferentemente al menos el 10 % en peso. Los porcentajes en peso se refieren al contenido de sólidos del polímero P. El contenido de sólidos del polímero P se determina después de su preparación como solución polimérica acuosa. Se seca una muestra de la solución polimérica en una tapa metálica en un horno de secado con aire circulante a 140 °C durante 120 minutos. El secado se realiza a presión ambiente, posiblemente 101,32 kPa, sin corrección por desviaciones debidas a las condiciones meteorológicas y al nivel del mar.

La solución de rociamiento o suspensión de rociamiento tiene preferentemente un pH de 5,5 o mayor. La solución de rociamiento o suspensión de rociamiento tiene muy preferentemente un valor de pH entre 5,8 y 12, de forma especialmente preferente entre 6,2 y 11, de forma muy especialmente preferente entre 6,4 y 10, de forma especialmente preferente entre 6,8 y 9 y de forma especialmente preferente entre 7,2 y 8,8.

Debido al alto contenido de agua, se puede suponer que la densidad de la solución o suspensión de rociamiento es de aproximadamente 1 g/cm<sup>3</sup>.

La solución de rociamiento o suspensión de rociamiento contiene preferentemente

(e-a) agua

(e-b) al menos un polímero P

(e-c) opcionalmente un conector de capa adicional que es diferente de un polímero P,

(e-d) opcionalmente un coadyuvante de rociamiento que es diferente de un polímero P y el conector de capa adicional,

en donde el contenido de agua (e-a) es al menos el 80 % en peso basándose en el peso de la solución de rociamiento o suspensión de rociamiento.

La solución o suspensión de rociamiento contiene preferentemente entre al menos el 85 % en peso y el 99,99 % en peso de agua (e-a) con respecto al peso total de la solución o suspensión de rociamiento, de manera muy preferente entre al menos el 95 % en peso y el 99,95 % en peso de agua, de manera particularmente preferente entre el 98 % en peso y el 99,9 % en peso de agua y de la manera más preferente entre el 99 % en peso y el 99,7 % en peso de agua.

La solución de rociamiento o suspensión de rociamiento contiene preferentemente entre el 0,01 % en peso y menos del 15 % en peso de polímero P (e-b) con respecto al peso total de la solución de rociamiento o suspensión de rociamiento, muy preferentemente entre el 0,05 % en peso y menos del 5 % en peso de polímero P, de manera especialmente preferente entre el 0,1 % en peso y menos del 2 % en peso de polímero P, de manera muy particularmente preferente entre el 0,15 % en peso y menos del 1 % en peso de polímero P y de manera particularmente preferente entre 0,3 % en peso y menos del 0,8 % en peso de polímero P. El peso del polímero P en una solución de rociamiento o suspensión de rociamiento se refiere al contenido sólido de polímero P.

El conector de capa adicional (e-c), que se diferencia de un polímero P, es, por ejemplo, un polímero orgánico. Se prefiere un polisacárido natural, un polisacárido modificado, una proteína o un alcohol polivinílico. También se incluye una mezcla de varios conectores de capa. Un polisacárido natural es, por ejemplo, almidón natural o goma guar. Un polisacárido modificado es, por ejemplo, un almidón modificado químicamente o un éter de celulosa. Una proteína es, por ejemplo, glutina o caseína. Un éter de celulosa es, por ejemplo, carboximetilcelulosa.

Un almidón natural es, por ejemplo, un almidón de maíz, trigo, avena, cebada, arroz, mijo, patata, guisantes, mandioca, sorgo o sagú. Un almidón degradado tiene, en el presente documento, un peso molecular promedio en peso reducido en comparación con el almidón de partida natural. La degradación del almidón puede ocurrir de forma enzimática, mediante oxidación, acción ácida o básica. La degradación enzimática y la degradación por acción ácida o básica conduce a niveles elevados de oligosacáridos o dextrinas en presencia de agua mediante hidrólisis. Algunos almidones extraídos están disponibles en el mercado. La descomposición del almidón es un proceso químico. La modificación química en el presente documento es la funcionalización de un almidón natural uniendo covalentemente un grupo químico o rompiendo enlaces covalentes en el almidón. Un almidón modificado

- químicamente está disponible, por ejemplo, mediante esterificación o eterificación de un almidón natural seguida de degradación del almidón. La esterificación puede estar soportada por un ácido inorgánico u orgánico. Por ejemplo, se utiliza como reactivo un anhídrido del ácido o un cloruro del ácido. Un enfoque común para la eterificación de un almidón implica tratar el almidón con un reactivo orgánico que contiene un átomo de halógeno reactivo, una
- 5 funcionalidad epóxido o un grupo sulfato en una mezcla de reacción acuosa alcalina. Tipos conocidos de eterificación de almidones son éteres alquílicos, éteres hidroxialquilados no cargados, éteres alquílicos de ácidos carboxílicos o éter 3-trimetilamonio-2-hidroxipropílico. Un almidón modificado químicamente es, por ejemplo, almidón degradado fosfatado y almidón degradado acetilado. Un almidón modificado químicamente puede ser neutro, aniónico o catiónico.
- 10 El conector de capa adicional (e-c) puede ser neutro, aniónico o catiónico. El neutro se divide en neutro no cargado y neutro anfótero. La distinción se realiza de acuerdo con las definiciones dadas para el polímero orgánico (a-c). neutro no cargado significa que a un valor de pH de 7 no hay átomos ni grupos funcionales portadores de carga. Neutro anfótero significa que a un valor de pH de 7 hay átomos o grupos funcionales con carga positiva y átomos o
- 15 grupos funcionales con carga negativa, pero las cargas totales difieren en menos del 7 % en moles, y todas las cargas dan el 100 % en moles. El catiónico se divide en catiónico puro y catiónico anfótero. El aniónico se divide en aniónico puro y aniónico anfótero. Es muy preferente otro conector de capas (e-c), que sea neutro no cargado, neutro anfótero, puramente aniónico, aniónico anfótero o catiónico anfótero. Se prefiere especialmente otro conector de capas (e-c) que sea neutro o aniónico. Se prefiere especialmente otro conector de capas (e-c) neutro no cargado o puramente aniónico. Se prefiere especialmente otro conector de capas (e-c), que sea no neutro no cargado.
- 20 La solución o suspensión de rociamiento contiene preferentemente entre el 0 % en peso y el 15 % en peso de otro conector de capa (e-c), basándose en el peso total de la solución o suspensión de rociamiento. La cantidad de conector de capa adicional (e-c) está muy preferentemente entre el 0,05 % en peso y menos del 5 % en peso de conector de capa adicional (e-c), de manera especialmente preferente entre el 0,1 % en peso y menos del 2 % en peso de capa adicional. conector (e-c), de manera muy particularmente preferente entre el 0,15 % en peso y menos
- 25 del 1 % en peso de otro conector de capa (e-c) y especialmente entre el 0,3 % en peso y menos del 0,8 % en peso de otro conector de capa (e-c).
- Preferentemente, la cantidad en peso de un conector de capa adicional (e-c) es igual o menor que la cantidad en peso de polímero P (e-b), determinadas como el contenido de sólidos de polímero P (e-b) y como el contenido de sólidos del conector de capa adicional (e-c), en una solución de rociamiento o suspensión de rociamiento
- 30 preferentemente igual o menor que la mitad de la cantidad en peso de polímero P (e-b), de manera particularmente preferente igual o menor que un tercio de la cantidad en peso de polímero P (e-b) y de la manera más preferente igual o menor que un cuarto de la cantidad en peso de polímero P (e-b).
- Preferentemente, la solución o suspensión de rociamiento no contiene ningún conector de capa adicional (e-c), que sea un almidón catiónico. De manera especialmente preferente, la solución o suspensión de rociamiento no contiene
- 35 ningún conector de capa adicional (e-c), que sea almidón. De manera especialmente preferente, la solución o suspensión de rociamiento no contiene ningún conector de capa adicional (e-c) que sea puramente catiónico. De manera muy especialmente preferente, la solución o suspensión de rociamiento no contiene ningún conector de capa (e-c) catiónico adicional. Preferentemente, la solución de rociamiento o suspensión de rociamiento no contiene ningún conector de capa adicional (e-c), que sea un polímero orgánico y sea diferente del polímero P.
- 40 El coadyuvante de rociamiento (e-d), que se diferencia de un polímero P y del otro conector de capas, es, por ejemplo, un regulador de viscosidad, un regulador de pH, un antiespumante o un biocida. La solución de rociamiento o suspensión de rociamiento contiene preferentemente entre el 0 % en peso y menos del 2 % en peso de coadyuvante de rociamiento (e-d) basándose en el peso total de la solución de rociamiento o suspensión de rociamiento. La cantidad de coadyuvante de rociamiento (e-d) se sitúa muy preferentemente entre el 0,001 % en
- 45 peso y menos del 1 % en peso de coadyuvante de rociamiento (e-d), de manera especialmente preferente entre el 0,005 % en peso y menos del 0,8 % en peso de coadyuvante de rociamiento (c-d) y de manera muy particularmente preferente entre el 0,01 % en peso y menos del 0,5 % en peso de coadyuvante de rociamiento (e-d).
- Preferentemente, la cantidad en peso de un coadyuvante de rociamiento (e-d) es igual o menor que una décima parte de la cantidad en peso de polímero P (e-b), determinada como el contenido de sólidos de polímero P (e-b), en
- 50 una solución de rociamiento o suspensión de rociamiento, muy preferentemente igual o menor que una vigésima parte de la cantidad en peso de polímero P (e-b), de manera particularmente preferente igual o menor que una trigésima parte de la cantidad en peso de polímero P (e-b) y de la manera más preferente igual o menor de una cuadragésima parte de la cantidad en peso de polímero P (e-b).
- La solución de rociamiento o suspensión de rociamiento preferentemente no contiene cloruro de polidialildimetilamonio o pentaetilenhexamina que esté sustituida con un alquilo que tenga al menos 5 átomos de carbono o con un arilalquilo. La solución o suspensión de rociamiento muy preferentemente no contiene ningún
- 55 homo- o copolímero de acrilato de dialquilaminoalquilo protonado o cuaternizado, homo- o copolímero de metacrilato de dialquilaminoalquilo protonado o cuaternizado, homo- o copolímero de dialquilaminoalquilacrilamida protonada o cuaternizada, homo- o copolímero de dialquilaminoalquilmetacrilamida protonada o cuaternizada, homo o copolímero de cloruro de dialildimetilamonio o pentaetilenhexamina sustituida con un alquilo que tiene al menos 5
- 60

átomos de carbono o con un arilalquilo.

La solución de rociamiento o suspensión de rociamiento preferentemente no contiene ningún relleno de acuerdo con la definición anterior de relleno (a-d).

La solución de rociamiento consiste preferentemente en

5 (e-a) Agua

(e-b) polímero P soluble en agua,

(e-c) otro conector de capa que es diferente de un polímero P,

(e-d) un coadyuvante de rociamiento,

10 en donde el contenido de agua (e-a) es al menos el 80 % en peso basándose en el peso de la solución de rociamiento o suspensión de rociamiento y el contenido de coadyuvante de rociamiento (e-d) está entre el 0 % en peso y menos del 2 % en peso basándose en el peso de la solución de rociamiento o suspensión de rociamiento.

15 La cantidad de aplicación de solución de rociamiento o suspensión de rociamiento es preferentemente de 0,05 a 5 g/m<sup>2</sup> basándose en el contenido sólido de la solución de rociamiento o suspensión de rociamiento y en función de la superficie rociada. Es muy preferente de 0,1 a 3 g/m<sup>2</sup>, particularmente preferente de 0,3 a 1,5 g/m<sup>2</sup>, muy particularmente preferente de 0,4 a 1,0 g/m<sup>2</sup> y particularmente preferente de 0,5 a 0,8 g/m<sup>2</sup>.

20 Para polimerizar los monómeros (i) y (ii) se dispone de polimerización en solución, precipitación, suspensión o emulsión para dar el polímero P. Se prefiere la polimerización en solución en medios acuosos. Los medios acuosos adecuados son agua y mezclas de agua y al menos un disolvente miscible con agua, por ejemplo, un alcohol. Ejemplos de alcohol son metanol, etanol o n-propanol. La polimerización se realiza de forma radical, por ejemplo mediante el uso de iniciadores de polimerización por radicales, por ejemplo peróxidos, hidroperóxidos, los llamados catalizadores redox o compuestos azo, que se descomponen en radicales. La polimerización se lleva a cabo, por ejemplo, en agua o una mezcla que contiene agua como disolvente en un intervalo de temperatura de 30 a 140 °C, pudiendo trabajarse bajo presión ambiente, presión reducida o aumentada. Para la polimerización en solución se elige preferentemente un iniciador de polimerización soluble en agua, por ejemplo diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida).

25 Cuando se polimerizan los monómeros (i) y (ii) para dar polímero P, se pueden añadir reguladores de polimerización a la reacción. Normalmente se utiliza del 0,001 al 5 % en moles, basándose en la cantidad total de todos los monómeros (i) y (ii). Los reguladores de polimerización se conocen por la bibliografía e incluyen, por ejemplo, compuestos de azufre, hipofosfito de sodio, ácido fórmico o tribromoclorometano. Ejemplos individuales de compuestos de azufre son mercaptoetanol, tioglicolato de 2-etilhexilo, ácido tioglicólico y dodecilmercaptano.

30 El polímero P tiene preferentemente un peso molecular promedio en peso Mw entre 75.000 y 5.000.000 Dalton. El polímero P tiene muy preferentemente un peso molecular promedio en peso Mw entre 100.000 y 4.500.000 Dalton, de forma especialmente preferente entre 180.000 y 2.500.000 Dalton y de forma especialmente preferente entre 210.000 y 1.500.000 Dalton. El peso molecular promedio en peso se puede determinar mediante dispersión de luz estática, por ejemplo a un valor de pH de 9,0 en una solución salina 1000 milimolar.

35 El polímero P tiene preferentemente un equivalente catiónico de menos de 3 meq/g, de manera muy preferente de menos de 2,4 meq/g, de manera particularmente preferente de menos de 2,2 y más de 0,1 meq/g, y de manera particularmente preferente de 2,0 meq/g a 0,5 meq/g. El equivalente catiónico se determina preferentemente mediante valoración de una solución acuosa del polímero P, que se ajusta a un valor de pH de 3, con una solución acuosa de polivinilsulfato de potasio. La determinación del equivalente catiónico se lleva a cabo de manera particularmente preferente i) proporcionando un volumen predeterminado de una solución acuosa del polímero P, que se ajusta a un valor de pH de 3, en un detector de carga de partículas, por ejemplo el detector de carga de partículas PCD-02 fabricado por Müttek, ii) valoración de la solución acuosa provista de una solución acuosa de polivinilsulfato de potasio, por ejemplo con una concentración de N/400, hasta el punto en el que el potencial de flujo es cero, y iii) cálculo de la carga eléctrica.

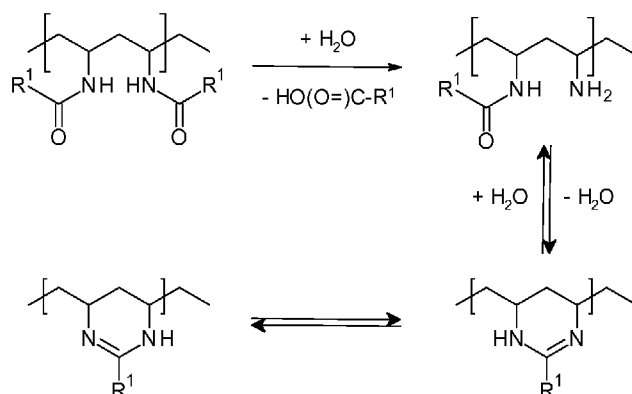
40 Ejemplos de monómeros (i) de fórmula I son N-vinilformamida (R<sup>1</sup> = H), N-vinilacetamida (R<sup>1</sup> = alquilo C<sub>1</sub>), N-vinilpropionamida (R<sup>1</sup> = alquilo C<sub>2</sub>) y N-vinilbutiramida (R<sup>1</sup> = alquilo C<sub>3</sub>). Los alquilos C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> pueden ser lineales o ramificados. Un ejemplo de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> es metilo, etilo, n-propilo, 1-metiletilo, n-butilo, 2-metilpropilo, 3-metilpropilo, 1,1-dimetiletilo, n-pentilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 2,2-dimetilpropilo o n-hexilo. R<sup>1</sup> es preferentemente H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, muy preferentemente H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, de manera particularmente preferente H o alquilo C<sub>1</sub> y de manera muy particularmente preferente H, es decir, el monómero (i) es N-vinilformamida. Con un monómero de fórmula I en singular, aquí también se incluye como monómero (i) una mezcla de diferentes monómeros de fórmula I. La proporción numérica del monómero con R<sup>1</sup> = H en el número total de todos los monómeros (i) de la fórmula I es preferentemente del 85 al 100 %, de manera muy especialmente preferente del 90 % al 100 %, de forma especialmente preferente del 95 % al 100 % y de forma muy especialmente preferente del 99-100 %.

La cantidad total de todos los monómeros (i) es preferentemente del 45 al 85 % en moles basándose en todos los monómeros polimerizados para obtener el polímero P, es decir, todos los monómeros (i) y (ii) o de acuerdo con las siguientes especificaciones de (ii) y en consecuencia (i), (ii-A), (ii-B), (ii-C) y (ii-D) o (i), (ii-1), (ii-2), (ii-3), (ii-4), (ii-5), (ii-6), (ii-7) y (ii-8), muy preferentemente del 50 al 83 % en moles, de manera especialmente preferente del 55 al 82 % en moles, de forma muy especialmente preferente del 60 a 81 % en moles y de manera especialmente preferente del 62 al 80 % en moles.

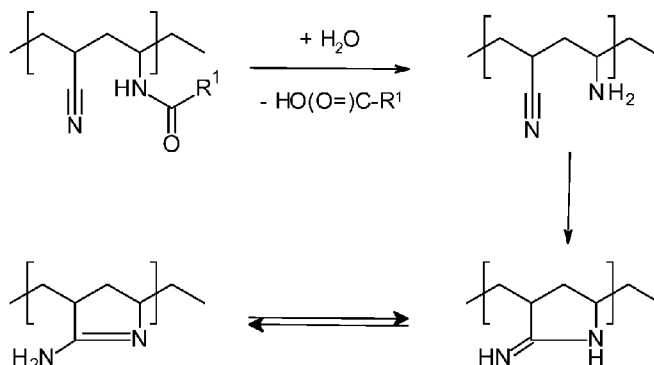
Como se usa en el presente documento, un monómero etilénicamente insaturado es un monómero que contiene al menos una unidad  $C_2$  cuyos dos átomos de carbono están unidos por un doble enlace carbono-carbono. En el caso de los átomos de hidrógeno como único sustituyente, se trata de etileno. En el caso de sustitución con 3 átomos de hidrógeno, está presente un derivado vinílico. En el caso de sustitución con dos átomos de hidrógeno está presente un isómero E/Z o un derivado de eteno-1,1-diilo. Monómero monoetilénicamente insaturado significa en el presente documento que exactamente una unidad  $C_2$  está presente en el monómero.

La cantidad total de todos los monómeros (ii) es preferentemente del 15 al 55 % en moles basándose en todos los monómeros polimerizados para obtener el polímero P, es decir, todos los monómeros (i) y (ii) o de acuerdo con las siguientes especificaciones de (ii) y en consecuencia (i), (ii-A), (ii-B), (ii-C) y (ii-D) o (i), (ii-1), (ii-2), (ii-3), (ii-4), (ii-5), (ii-6), (ii-7) y (ii-8), muy preferentemente del 17 al 50 % en moles, de manera particularmente preferente del 18 al 45 % en moles, de manera muy especialmente preferente del 19 al 40 % en moles y de manera especialmente preferente del 20 al 38 % en moles.

Al polimerizar monómeros de la fórmula I, el polímero P contiene inicialmente grupos amida resultantes de estos monómeros. En el caso de la N-vinilformamida, es decir, fórmula I con  $R^1 = H$ , este es el grupo formamida  $-NH-C(=O)H$ . Como es bien sabido, por ejemplo, en el documento EP 0438744 A1, página 8/líneas 26 a 34, el grupo amida se puede hidrolizar de forma ácida o básica con eliminación del ácido carboxílico y formación de un grupo amino primario en el polímero P. Se prefiere una hidrólisis básica del grupo amida. Si no se hidrolizan todos los grupos amida, se sabe que es posible la formación de una amidina cíclica de seis miembros mediante condensación del grupo amino primario con un grupo amida adyacente. A este respecto, la hidrólisis de un grupo amida conduce a la formación de un grupo amino primario o un grupo amidina en el polímero P de acuerdo con el siguiente esquema de reacción.



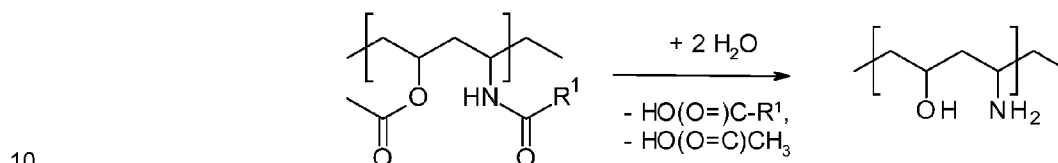
En el caso de la polimerización de derivados de etileno sustituidos directamente en la función etileno con ciano, por ejemplo, el polímero P, por ejemplo acrilonitrilo, contiene además grupos ciano. Como es sabido, el grupo amino primario del polímero P formado por hidrólisis puede reaccionar con uno de estos grupos ciano para formar una amidina cíclica de 5 miembros. La hidrólisis de un grupo amida conduce en este caso a un grupo amidina en el polímero P de acuerdo con el siguiente esquema de reacción. En el siguiente esquema de reacción, el derivado de etileno sustituido con ciano es acrilonitrilo polimerizado.





En ambos casos presentados, la hidrólisis de un grupo amida derivado de un monómero de fórmula I da como resultado un grupo amino primario o un grupo amidina. Un grupo amino primario o un grupo amidina está cargado positivamente a pH = 7 y corresponde a una carga catiónica en el polímero P.

- 5 Las condiciones para la hidrólisis de los grupos amida en el polímero P, que se originan a partir de monómeros de la fórmula I, pueden conducir también a la hidrólisis de otros grupos en el polímero P, que en estas condiciones son sensibles a la hidrólisis. Como es bien sabido, por ejemplo, en el documento EP 0216387 A2, columna 6/líneas 7 a 43, o en el documento WO 2016/001016 A1, página 17/líneas 1 a 8, hidrolizar en el polímero P grupos acetato, que proceden del acetato de vinilo como monómero (ii). En consecuencia, se forma un grupo hidroxí secundario en el polímero P, como se muestra a continuación.



- 15 Ejemplos de uno o más monómeros etilénicamente insaturados (ii) son (ii-A) un monómero aniónico, (ii-B) un monómero no cargado, (ii-C) un monómero catiónico y (ii-D) un monómero zwitteriónico. Un monómero aniónico porta al menos una carga negativa a pH = 7, un monómero no cargado no porta carga a pH = 7, un monómero catiónico porta al menos una carga positiva a pH = 7 y un monómero zwitteriónico porta al menos una carga aniónica a pH = 7 y al menos una carga catiónica. La cuestión de si un átomo o grupo funcional en un monómero porta una carga a pH = 7 se puede decidir aproximadamente observando el comportamiento del átomo o grupo funcional en un entorno molecular comparable de un no monómero. Un monómero aniónico (ii-A) es preferentemente ácido acrílico, ácido metacrílico o sus sales de metales alcalinos, alcalinotérreos o de amonio. Un monómero no cargado (ii-B) es preferentemente acrilonitrilo, metacrilonitrilo o acetato de vinilo.

- 20 El uno o más monómeros etilénicamente insaturados (ii) se seleccionan preferentemente de

- (ii-A) un monómero aniónico,
- (ii-B) un monómero no cargado,
- (ii-C) un monómero catiónico,
- (ii-D) el 0 - 10 % en moles de un monómero zwitteriónico,

- 25 en donde la cantidad total de todos los monómeros (i) y (ii-A) a (ii-D) es el 100 % en moles y el % en moles se refiere a la cantidad total de todos los monómeros (i) y (ii-A) a (ii-D).

El uno o más monómeros etilénicamente insaturados (ii) se seleccionan preferentemente de

- (ii-A) un monómero aniónico,
- (ii-B) un monómero no cargado,
- 30 (ii-C) un monómero catiónico,
- (ii-D) del 0 - 10 % en moles de un monómero zwitteriónico,

en donde al menos un monómero etilénicamente insaturado es un monómero aniónico o un monómero no cargado,

- 35 en donde la cantidad total de todos los monómeros (i) y (ii-A) a (ii-D) es del 100 % en moles y el % en moles se refiere a la cantidad total de todos los monómeros (i) y (ii-A) a (ii-D).

El uno o más monómeros etilénicamente insaturados (ii) se seleccionan preferentemente de

- (ii-A) un monómero aniónico, en donde al menos el 50 % de todos los monómeros aniónicos son ácido acrílico, ácido metacrílico o sus sales de metales alcalinos, alcalinotérreos o de amonio, con respecto al número total de monómeros aniónicos,
- (ii-B) un monómero no cargado, en donde al menos el 50 % de todos los monómeros no cargados son acetato de vinilo, acrilonitrilo o metacrilonitrilo con respecto al número total de todos los monómeros no cargados,
- (ii-C) un monómero catiónico,

(ii-D) del 0 al 10 % en moles un monómero zwitteriónico,

en donde al menos un monómero etilénicamente insaturado es un monómero aniónico o un monómero no cargado,

en donde la cantidad total de todos los monómeros (i) y (ii-A) a (ii-D) es del 100 % en moles y el en moles se refiere a la cantidad total de todos los monómeros (i) y (ii-A) a (ii-D).

5 El uno o más monómeros etilénicamente insaturados (ii) se seleccionan preferentemente de

(ii-A) un monómero aniónico, donde al menos el 50 % de todos los monómeros aniónicos son ácido acrílico, ácido metacrílico o sus sales de metales alcalinos, alcalinotérreos o de amonio, con respecto al número total de monómeros aniónicos,

(ii-B) un monómero no cargado, en donde al menos el 50 % de todos los monómeros no cargados son acetato de vinilo, acrilonitrilo o metacrilonitrilo con respecto al número total de todos los monómeros no cargados,

(ii-C) del 0 al 15 % en moles un monómero catiónico,

(ii-D) del 0 al 10 % en moles un monómero zwitteriónico,

en donde al menos un monómero etilénicamente insaturado es un monómero aniónico o un monómero no cargado, y la cantidad de monómeros aniónicos y monómeros no cargados es del 15 al 60 % en moles,

en donde la cantidad total de todos los monómeros (i) y (ii-A) a (ii-D) es del 100 % en moles y el % en moles se refiere a la cantidad total de todos los monómeros (i) y (ii-A) a (ii-D).

10 El uno o más monómeros etilénicamente insaturados (ii) se seleccionan preferentemente de

(ii-A) un monómero aniónico, en donde al menos el 50 % de todos los monómeros aniónicos son ácido acrílico, ácido metacrílico o sus sales de metales alcalinos, alcalinotérreos o de amonio, con respecto al número total de monómeros aniónicos,

(ii-B) un monómero no cargado, en donde al menos el 50 % de todos los monómeros no cargados son acetato de vinilo, acrilonitrilo o metacrilonitrilo con respecto al número total de todos los monómeros no cargados,

en donde la cantidad total de todos los monómeros (i), (ii-A) y (ii-B) es del 100 % en moles y el % en moles se refiere a la cantidad total de todos los monómeros (i), (ii-A) y (ii-B).

El uno o más monómeros etilénicamente insaturados (ii) se seleccionan preferentemente de

(ii-1) Ácido acrílico o ácido metacrílico o sus sales de metales alcalinos, alcalinotérreos o de amonio,

(ii-2) acrilonitrilo o metacrilonitrilo,

(ii-3) Acetato de vinilo,

(ii-4) un ácido sulfónico monoetilénicamente insaturado, un ácido fosfónico monoetilénicamente insaturado, un mono o diéster monoetilénicamente insaturado de ácido fosfórico o un ácido carboxílico monoetilénicamente insaturado con de 4 a 8 átomos de carbono que sea diferente del ácido metacrílico, o sus sales de metales alcalinos, alcalinotérreos o de amonio,

(ii-5) un monómero monoetilénicamente insaturado cuaternizado, un monómero monoetilénicamente insaturado que porta al menos un grupo amino secundario o terciario y cuyo al menos un grupo amino secundario o terciario está protonado a pH 7, o una amina sustituida con dialilo que tiene exactamente dos dobles enlaces etilénicos y se cuaterniza o a pH 7 se protona, o su forma salina,

(ii-6) un monómero monoetilénicamente insaturado que no porta carga a pH 7 y que es diferente del acrilonitrilo, el metacrilonitrilo y el acetato de vinilo, o un monómero etilénicamente insaturado cuyos exactamente dos dobles enlaces etilénicos están conjugados y que no porta carga a pH 7,

(ii-7) del 0 al 2 % en moles un monómero que tiene al menos dos dobles enlaces etilénicamente insaturados que no están conjugados,

y que es diferente de una amina sustituida con dialilo que tiene exactamente dos dobles enlaces etilénicos,

(ii-8) del 0 al 10 % en moles un monómero etilénicamente insaturado que es diferente de los monómeros (i) y (ii-1) a (ii-7),

en donde la cantidad total de todos los monómeros (i) y (ii-1) a (ii-8) es del 100 % en moles y el % en moles se refiere a la cantidad total de todos los monómeros (i) y (ii-1) a (ii-8).

Los monómeros (ii-1) y (ii-4) son ejemplos de un monómero aniónico (ii-A). Los monómeros (ii-2), (ii-3) y (ii-6) son ejemplos de un monómero no cargado (ii-B). Los monómeros (ii-5) son ejemplos de un monómero catiónico (ii-C). Los monómeros (ii-8) pueden ser un ejemplo de monómero zwitteriónico (ii-D).

Las sales de metales alcalinos, alcalinotérreos o de amonio tienen como cationes, por ejemplo, iones de sodio, iones de potasio, iones de magnesio, iones de calcio o iones de amonio. Por consiguiente, para neutralizar los ácidos libres se han utilizado bases de metales alcalinos o alcalinotérreos, amoníaco, aminas o alcanolaminas. Por ejemplo, se han utilizado sosa cáustica, potasa cáustica, sosa, potasa, bicarbonato de sodio, óxido de magnesio, hidróxido de calcio, óxido de calcio, trietanolamina, etanolamina, morfolina, dietilentriamina o tetraetilenpentamina. Se prefieren las sales de metales alcalinos y de amonio, y son muy preferidas las sales de sodio, potasio o  $(\text{NH}_4)^+$ .

Para los monómeros (ii-4), no se incluye un monómero que porta simultáneamente un grupo que está protonado a pH 7 o que porta un nitrógeno cuaternizado.

Para los monómeros (ii-4), los ácidos sulfónicos monoetilénicamente insaturados son, por ejemplo, ácido vinilsulfónico, ácido acrilamido-2-metil-propanosulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metilsulfónico, acrilato de sulfoetilo, metacrilato de sulfoetilo, acrilato de sulfopropilo, metacrilato de sulfopropilo, ácido 2-hidroxi-3-metacriloxipropilsulfónico o ácido estirenosulfónico.

Para los monómeros (ii-4), los ácidos fosfónicos monoetilénicamente insaturados son, por ejemplo, ácido vinilfosfónico, éster monometílico del ácido vinilfosfónico, ácido alilfosfónico, éster monometílico del ácido alilfosfónico, ácido acrilamidometilpropilfosfónico o ácido acrilamidometilfosfónico.

Para los monómeros (ii-4) los mono o diésteres monoetilénicamente insaturados del ácido fosfórico son, por ejemplo, ésteres del ácido monoalil fosfórico, ácido metacriletilenglicol fosfórico o ácido metacriletilenglicol fosfórico.

Para los monómeros (ii-4) son ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados con de 4 a 8 átomos de carbono, diferentes del ácido metacrílico, por ejemplo ácido dimetacrílico, ácido etacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido mesacónico, ácido citracónico, ácido metilenmalónico, ácido alilacético, ácido vinilacético o ácido crotonico.

Para los monómeros (ii-5), no se incluye un monómero que porta simultáneamente un grupo que está desprotonado a pH 7. En el caso de un monómero (ii-5), la forma de sal significa que un anión correspondiente garantiza la neutralidad de carga en el caso de un nitrógeno cuaternizado o una protonación. Dichos aniones son, por ejemplo, cloruro, bromuro, hidrogenosulfato, sulfato, hidrogenofosfato, metilsulfato, acetato o formiato. Se prefieren cloruro y sulfato de hidrógeno, particularmente cloruro.

Para los monómeros (ii-5), los monómeros monoetilénicamente insaturados cuaternizados son, por ejemplo, cloruro de [2-(acrililoiloxi)etil]trimetilamonio, cloruro de [2-(metacrililoiloxi)etil]trimetilamonio, cloruro de [3-(acrililoiloxi)propil]trimetilamonio, cloruro de [3-(metacrililoiloxi)propil]trimetilamonio, cloruro de 3-(acrilamidopropil)trimetilamonio o cloruro de 3-(metacrilamidopropil)trimetilamonio. Como agentes cuaternizantes preferidos se utilizan sulfato de dimetilo, sulfato de dietilo, cloruro de metilo, cloruro de etilo o cloruro de bencilo. Se prefiere particularmente el cloruro de metilo.

Para los monómeros (ii-5) se trata de monómeros monoetilénicamente insaturados que portan al menos un grupo amino secundario o terciario y cuyo al menos un grupo amino secundario o terciario está protonado a pH 7, por ejemplo ésteres de ácidos monocarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados con aminoalcoholes, mono y diésteres de ácidos dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados con aminoalcoholes, amidas de ácidos monocarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados con diaminas dialquiladas, vinilimidazol o alquilvinilimidazol.

En el caso de los ésteres de ácidos monocarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados con aminoalcoholes, el componente ácido es preferentemente ácido acrílico o ácido metacrílico. Los aminoalcoholes, preferentemente aminoalcoholes  $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ , pueden estar  $\text{C}_1\text{-C}_8$ -mono- o  $\text{C}_1\text{-C}_8$ -dialquilados sobre el nitrógeno de la amina. Ejemplos son acrilatos de dialquilaminoetilo, metacrilatos de dialquilaminoetilo, acrilatos de dialquilaminopropilo o metacrilatos de dialquilaminopropilo. Ejemplos individuales son acrilato de N-metilaminoetilo, metacrilato de N-metilaminoetilo, acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo, acrilato de N,N-dietilaminoetilo, metacrilato de N,N-dietilaminoetilo, acrilato de N,N-dimetilaminopropilo, N, metacrilato de N-dimetilaminopropilo, acrilato de N,N-dietilaminopropilo, metacrilato de N,N-dietilaminopropilo, acrilato de N,N-dimetilaminociclohexilo o metacrilato de

N,N-dimetilaminociclohexilo.

En el caso de los mono y diésteres de ácidos dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados con aminoalcoholes, el componente ácido es preferentemente ácido fumárico, ácido maleico, maleato de monobutilo, ácido itacónico o ácido crotonico. Los aminoalcoholes, preferentemente aminoalcoholes  $C_2-C_{12}$ , pueden estar  $C_1-C_8$ -mono- o  $C_1-C_8$ -dialquilados sobre el nitrógeno de la amina.

Las amidas de ácidos monocarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados con diaminas dialquiladas son, por ejemplo, dialquilaminoetilacrilamidas, dialquilaminoetilmetacrilamidas, dialquilaminopropilacrilamidas o dialquilaminopropilmetacrilamidas. Ejemplos individuales son N-[2-(dimetilamino)etil]acrilamida, N-[2-(dimetilamino)etil]metacrilamida, N-[3-(dimetilamino)propil]acrilamida, N-[3-(dimetilamino)propil]metacrilamida, N-[4-(dimetilamino)butil]acrilamida, N-[4-(dimetilamino)butil]metacrilamida, N-[2-(diethylamino)-etil]acrilamida o N-[2-(diethylamino)-etil]metacrilamida.

Para los monómeros (ii-5) las aminas dialilsustituidas que presentan exactamente dos dobles enlaces etilénicos y que están cuaternizadas o protonadas a pH 7 son, por ejemplo, dialilamina o cloruro de dialildimetilamonio.

Ejemplos de monómeros (ii-6) son monoésteres de ácidos monocarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados con alcanos  $C_1-C_{30}$ , monoésteres de ácidos monocarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados con alcanodiolos  $C_2-C_{30}$ , diésteres de ácidos dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados con alcanos  $C_1-C_{30}$  o alcanodiolos  $C_2-C_{30}$ , amidas primarias de ácidos monocarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados, N-alquilamidas de ácidos monocarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados, N,N-dialquilamidas de ácidos monocarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados, nitrilos de ácidos monocarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados distintos del acrilonitrilo y metacrilonitrilo, dinitrilos de ácidos dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados, ésteres de alcohol vinílico con ácidos monocarboxílicos  $C_1$  o  $C_3-C_{30}$ , ésteres de alcohol alílico con ácidos monocarboxílicos  $C_1-C_{30}$ , N-vinil lactamas, heterociclos libres de nitrógeno con un doble enlace  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado, vinilaromáticos, haluros de vinilo, haluros de vinilideno, monoolefinas  $C_2-C_8$  u olefinas  $C_4-C_{10}$  con exactamente dos dobles enlaces que están conjugados.

Monoésteres de ácidos monocarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados con alcanos  $C_1-C_{30}$  son, por ejemplo, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, etacrilato de metilo (= acrilato de metil-2-etilo), acrilato de etilo, metacrilato de etilo, etacrilato de etilo (= -acrilato de 2-etilo), acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, metacrilato de isobutilo, acrilato de terc-butilo, metacrilato de terc-butilo, etacrilato de terc-butilo, acrilato de n-octilo, metacrilato de n-octilo, acrilato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, metacrilato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo o acrilato de 2-etilhexilo.

Monoésteres de ácidos monocarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados con alcanodiolos  $C_2-C_{30}$  son, por ejemplo, acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, etacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 3-hidroxipropilo, metacrilato de 3-hidroxipropilo, acrilato de 3-hidroxibutilo, metacrilato de 3-hidroxibutilo, acrilato de 4-hidroxibutilo, metacrilato de 4-hidroxibutilo, acrilato de 6-hidroxihexilo o metacrilato de 6-hidroxihexilo.

Las amidas primarias de ácidos monocarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados son, por ejemplo, acrilamida o metacrilamida.

Las N-alquilamidas de ácidos monocarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados son, por ejemplo, N-metilacrilamida, N-metilmetacrilamida, N-isopropilacrilamida, N-isopropilmetacrilamida, N-etilacrilamida, N-etilmetacrilamida, N-(n-propil)acrilamida, N-(n-propil)metacrilamida, N-(n-butil)acrilamida, N-(n-butil)metacrilamida, N-(terc-butil)acrilamida, N-(terc-butil)metacrilamida, N-(n-octil)acrilamida, N-(n-octil)metacrilamida, N-(1,1,3,3-tetrametilbutil)acrilamida, N-(1,1,3,3-tetrametilbutil)metacrilamida, N-(2-etilhexil)acrilamida o N-(2-etilhexil)metacrilamida.

Las N,N-dialquilamidas de ácidos monocarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados son, por ejemplo, N,N-dimetilacrilamida o N,N-dimetilmetacrilamida.

Los ésteres de alcohol vinílico con ácidos monocarboxílicos  $C_1$  o  $C_3-C_{30}$  son, por ejemplo, formiato de vinilo o propionato de vinilo.

Ejemplos de N-vinil-lactamas son 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 o N-vinil-7-etil-2-caprolactama.

Los vinilaromáticos son, por ejemplo, estireno o metilestireno.

Los halogenuros de vinilo son, por ejemplo, cloruro de vinilo o fluoruro de vinilo.

Los halogenuros de vinilideno son, por ejemplo, cloruro de vinilideno o fluoruro de vinilideno.

Las monoolefinas C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> son, por ejemplo, etileno, propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno.

Las olefinas C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> que tienen exactamente dos dobles enlaces conjugados son, por ejemplo, butadieno o isopreno.

5 Los monómeros (ii-7) actúan como reticulantes. Ejemplos de los monómeros (ii-7) son trialilamina, metilen bisacrilamida, diacrilato de glicol, dimetacrilato de glicol, triacrilato de glicerol, pentaeritritol trialil éter, N,N-diviniletilenurea, cloruro de tetraallamonio, polialquilenglicoles esterificados al menos dos veces con ácido acrílico y/o ácido metacrílico o polioles tales como pentaeritritol, sorbitol y glucosa.

10 Ejemplos de monómeros (ii-8) son el 3-(dimetil(metacrilato)etil)amonio)propanosulfonato de sulfobetaina, el 3-(2-metil-5-vinilpiridinio)propanosulfonato de sulfobetaina, la N-3-metacrilamidopropil-N,N-dimetilo de carboxibetaina, propionato de beta-amonio, N-2-acrilamidoetil-N,N-dimetil-beta-amonio propionato de carboxibetaina, N-óxido de 3-vinilimidazol, N-óxido de 2-vinilpiridina o N-óxido de 4-vinilpiridina.

Se prefiere un polímero P que se puede obtener mediante polimerización de

- (i) del 50 al 85 % en moles un monómero de fórmula I,
  - (ii) del 15 al 50 % en moles uno o más monómeros etilénicamente insaturados,
- que son diferentes de un monómero de fórmula I,

En donde entre los monómeros (ii)

- (ii-2) contiene del 0 al 35 % en moles de acrilonitrilo o metacrilonitrilo,

y opcionalmente hidrolizando posteriormente parcial o completamente las unidades de los monómeros (i) polimerizados en el polímero P.

15 El contenido de los monómeros (ii-1) en % en moles se refiere al número total de todos los monómeros (i) y (ii), es decir, todos los monómeros usados durante la polimerización. El número total de todos los monómeros es del 100 % en moles. Es muy preferente un contenido de (i) del 50 al 83 % en moles, de (ii) del 17 al 50 % en moles y de (ii-1) del 17 al 50 % en moles. Es particularmente preferente un contenido de (i) del 55 al 82 % en moles, de (ii) del 18 al 45 % en moles y de (ii-1) del 18 al 45 % en moles. Es muy especialmente preferente un contenido de (i) del 60 al 81 % en moles, de (ii) del 19 al 40 % en moles y de (ii-1) del 19 a 40 % en moles. Un contenido particularmente preferente de (i) es del 62 al 80 % en moles, (ii) del 20 al 38 % en moles y (ii-1) del 20 al 38 % en moles.

20 El contenido de los monómeros (ii-2) en % en moles se refiere al número total de todos los monómeros (i) y (ii), es decir, todos los monómeros usados durante la polimerización. El número total de todos los monómeros es del 100 % en moles. Los grupos ciano o nitrilo de los monómeros polimerizados (ii-2) también pueden hidrolizarse parcialmente a grupos carboxamida o ácido carboxílico, dependiendo de las condiciones de hidrólisis seleccionadas del polímero P. Además, en el caso de la hidrólisis, un grupo un ciano o nitrilo también reacciona con un monómero polimerizado (i) para formar una amidina cíclica de 5 miembros. Es muy preferente del 0 al 34 % en moles de los monómeros (ii-2), de manera especialmente preferente del 0,1 al 34 % en moles y de manera muy particularmente preferente del 1 al 27 % en moles.

30 Se prefiere un polímero P que se puede obtener mediante polimerización de

- (i) del 50 al 85 % en moles un monómero de fórmula I,
  - (ii) del 15 al 50 % en moles uno o más monómeros etilénicamente insaturados,
- que son diferentes de un monómero de fórmula I,

en donde entre los monómeros (ii)

- (ii-3) del 0 al 35 % en moles contiene acetato de vinilo,

y opcionalmente hidrolizando posteriormente parcial o completamente las unidades de los monómeros (i) polimerizados en el polímero P.

35 El contenido de los monómeros (ii-3) en % en moles se refiere al número total de todos los monómeros (i) y (ii), es decir, todos los monómeros usados en la polimerización. El número total de todos los monómeros es del 100 % en moles. En el caso de la hidrólisis, los grupos acetato de los monómeros polimerizados (ii-3) pueden hidrolizarse parcial o completamente para dar grupos hidroxilo secundarios. Es muy preferente del 0 al 34 % en moles de los monómeros (ii-3), de manera especialmente preferente del 0,1 al 34 % en moles y de manera muy particularmente

preferente del 1 al 27 % en moles.

Se prefiere un polímero P que se puede obtener mediante polimerización de

- (i) del 50 al 85 % en moles un monómero de fórmula I,
  - (ii) del 15 al 50 % en moles uno o más monómeros etilénicamente insaturados,
- que son diferentes de un monómero de fórmula I,

en donde entre los monómeros (ii)

- (ii-4) contiene del 0 al 10 % en moles un ácido sulfónico monoetilénicamente insaturado, un ácido fosfónico monoetilénicamente insaturado, un mono o diéster monoetilénicamente insaturado de ácido fosfórico o un ácido carboxílico monoetilénicamente insaturado con 4 a 8 átomos de carbono, que es diferente del ácido metacrílico, o sus sales de metales alcalinos, alcalinotérreos o de amonio,

5 y opcionalmente hidrolizando posteriormente parcial o completamente las unidades de los monómeros (i) polimerizados en el polímero P.

El contenido de los monómeros (ii-4) en % en moles se refiere al número total de todos los monómeros (i) y (ii), es decir, todos los monómeros usados durante la polimerización. El número total de todos los monómeros es del 100 % en moles.

10 Es muy preferente del 0 al 5 % en moles de los monómeros (ii-4), de manera especialmente preferente del 0,1 al 5 % en moles y de manera muy particularmente preferente del 1 al 3 % en moles.

Se prefiere un polímero P que se pueda obtener mediante polimerización de

- (i) del 50 al 85 % en moles un monómero de fórmula I,
  - (ii) del 15 al 50 % en moles uno o más monómeros etilénicamente insaturados,
- que son diferentes de un monómero de fórmula I,

donde entre los monómeros (ii)

- (ii-5) contiene del 0 al 20 % en moles de un monómero monoetilénicamente insaturado cuaternizado, un monómero monoetilénicamente insaturado que porta al menos un grupo amino secundario o terciario y cuyo al menos un grupo amino secundario o terciario está protonado a pH 7, o una amina sustituida con dialilo que tiene exactamente dos dobles enlaces etilénicos y se cuaterniza o a pH 7 se protona, o su forma salina,

y opcionalmente hidrolizando posteriormente parcial o completamente las unidades de los monómeros (i) polimerizados en el polímero P.

15 El contenido de los monómeros (ii-5) en % en moles se refiere al número total de todos los monómeros (i) y (ii), es decir, todos los monómeros usados en la polimerización. El número total de todos los monómeros es del 100 % en moles. Es muy especialmente preferente del 0 al 34 % en moles de los monómeros (ii-5), de manera especialmente preferente del 0,1 al 34 % en moles y de manera muy particularmente preferente del 1 al 27 % en moles.

Se prefiere un polímero P que se pueda obtener mediante polimerización de

- (i) del 50 al 85 % en moles un monómero de fórmula I,
  - (ii) del 15 al 50 % en moles uno o más monómeros etilénicamente insaturados,
- que son diferentes de un monómero de fórmula I,

20 en donde entre los monómeros (ii)

- (ii-6) contiene del 0 al 35 % en moles de un monómero monoetilénicamente insaturado que no porta carga a pH 7 y es diferente del acrilonitrilo, metacrilonitrilo y acetato de vinilo, o un monómero etilénicamente insaturado cuyos exactamente dos dobles enlaces están conjugados, que no porta carga a pH 7 y es diferente del acrilonitrilo, metacrilonitrilo y acetato de vinilo,

y opcionalmente hidrolizando posteriormente parcial o completamente las unidades de los monómeros (i)

polimerizados en el polímero P.

- 5 El contenido de los monómeros (ii-6) en % en moles se refiere al número total de todos los monómeros (i) y (ii), es decir, todos los monómeros usados durante la polimerización. El número total de todos los monómeros es del 100 % en moles. Es muy especialmente preferente del 0 al 34 % en moles de los monómeros (ii-6), de manera especialmente preferente del 0,1 al 34 % en moles y de manera muy particularmente preferente del 1 al 27 % en moles.

Se prefiere un polímero P, en el que durante la polimerización se utiliza menos del 5 % en moles de acrilamida como monómero (ii), de manera especialmente preferente menos de un 1 % en moles de acrilamida y de manera especialmente preferente no se utiliza acrilamida.

- 10 Se prefiere un polímero P que se pueda obtener mediante polimerización de

- (i) del 50 al 85 % en moles un monómero de fórmula I,
- (ii) del 15 al 50 % en moles uno o más monómeros etilénicamente insaturados, que son diferentes de un monómero de fórmula I,

en donde entre los monómeros (ii)

- (ii-7) contiene del 0 al 1 % en moles de un monómero que tiene al menos dos dobles enlaces etilénicamente insaturados que no están conjugados y que es diferente de una amina sustituida con dialilo que tiene exactamente dos dobles enlaces etilénicos,

y opcionalmente hidrolizando posteriormente parcial o completamente las unidades de los monómeros (i) polimerizados en el polímero P.

- 15 El contenido de los monómeros (ii-7) en % en moles se refiere al número total de todos los monómeros (i) y (ii), es decir, todos los monómeros usados durante la polimerización. El número total de todos los monómeros es del 100 % en moles. Es muy preferente del 0 al 0,5 % en moles de los monómeros (ii-7), de manera especialmente preferente del 0,001 al 0,5 % en moles y de manera muy particularmente preferente del 0,01 al 0,1 % en moles.

Se prefiere un polímero P que se pueda obtener mediante polimerización de

- (i) del 50 al 85 % en moles un monómero de fórmula I,
- (ii) del 15 al 50 % en moles uno o más monómeros etilénicamente insaturados, que son diferentes de un monómero de fórmula I,

donde entre los monómeros (ii)

- (ii-8) contiene del 0 al 5 % en moles de un monómero etilénicamente insaturado que es diferente de los monómeros (i) y (ii-1) a (ii-7),

- 20 y opcionalmente hidrolizando posteriormente parcial o completamente las unidades de los monómeros (i) polimerizados en el polímero P.

- 25 El contenido de los monómeros (ii-7) en % en moles se refiere al número total de todos los monómeros (i) y (ii), es decir, todos los monómeros usados durante la polimerización. El número total de todos los monómeros es del 100 % en moles. Es muy preferente del 0 al 3 % en moles de los monómeros (ii-8), de manera especialmente preferente del 0,1 al 3 % en moles y de manera muy particularmente preferente del 1 al 2 % en moles.

Se prefiere un polímero P que se pueda obtener mediante polimerización de

- (i) del 50 al 85 % en moles un monómero de fórmula I
- (ii-1) del 15 al 50 % en moles ácido acrílico o ácido metacrílico o sus sales de metales alcalinos, alcalinotérreos o de amonio,
- (ii-2) del 0 al 35 % en moles acrilonitrilo o metacrilonitrilo,
- (ii-3) del 0 al 35 % en moles acetato de vinilo,
- (ii-4) del 0 al 35 % en moles un ácido sulfónico monoetilénicamente insaturado, un ácido fosfónico monoetilénicamente insaturado, un mono o diéster monoetilénicamente insaturado de ácido fosfórico o un ácido carboxílico monoetilénicamente

insaturado con 4 a 8 átomos de carbono que es diferente del ácido metacrílico, o sus sales de metales alcalinos, metales alcalinotérreos o amonio,

- (ii-5) del 0 al 35 % en moles un monómero monoetilénicamente insaturado cuaternizado, un monómero monoetilénicamente insaturado que lleva al menos un grupo amino secundario o terciario y cuyo al menos un grupo amino secundario o terciario está protonado a pH 7, o una amina sustituida con dialilo que tiene exactamente dos dobles enlaces etilénicos y se cuaterniza o a pH 7 se protona, o su forma salina,
- (ii-6) del 0 al 35 % en moles un monómero monoetilénicamente insaturado que no porta carga a pH 7 y que es diferente del acrilonitrilo, el metacrilonitrilo y el acetato de vinilo, o un monómero etilénicamente insaturado cuyos exactamente dos dobles enlaces etilénicos están conjugados y que no porta carga a pH 7,
- (ii-7) del 0 al 2 % en moles un monómero que tiene al menos dos dobles enlaces etilénicamente insaturados que no están conjugados y que es diferente de una amina sustituida con dialilo que tiene exactamente dos dobles enlaces etilénicos,
- (ii-8) del 0 al 10 % en moles un monómero etilénicamente insaturado que es diferente de los monómeros (ii-1) a (ii-7),

y opcionalmente hidrolizando posteriormente parcial o completamente las unidades de los monómeros de fórmula (I) polimerizadas en el polímero P para formar grupos amino primarios o grupos amidina, estando hidrolizado parcial o completamente el grupo éster del acetato de vinilo polimerizado, la cantidad total de todos los monómeros (i) y (ii-1) a (ii-8) es del 100 % en moles y el % en moles se refiere a la cantidad total de todos los monómeros (i) y (ii-1) a (ii-8).

- 5 Es muy preferente un contenido de (i) del 50 al 83 % en moles y de (ii-1) del 17 al 50 % en moles. Un contenido particularmente preferente de (i) es del 55 al 82 % en moles y de (ii-1) del 18 al 45 % en moles, un contenido muy especialmente preferente de (i) es del 60 al 81 % en moles y de (ii-1) del 19 al 40 % en moles. Un contenido particularmente preferente de (i) es del 62 al 80 % en moles y de (ii-1) del 20 al 38 % en moles.

Se prefiere un polímero P que se pueda obtener mediante polimerización de

- (i) del 50 al 85 % en moles un monómero de fórmula I
- (ii-1) del 15 al 50 % en moles ácido acrílico o ácido metacrílico o sus sales de metales alcalinos, alcalinotérreos o de amonio,
- (ii-2) del 0 al 35 % en moles acrilonitrilo o metacrilonitrilo,
- (ii-3) del 0 al 35 % en moles acetato de vinilo,

- 10 y opcionalmente hidrolizando posteriormente parcial o completamente las unidades de los monómeros de fórmula (I) polimerizadas en el polímero P para formar grupos amino primarios o grupos amidina, estando hidrolizado parcial o completamente el grupo éster del acetato de vinilo polimerizado, la cantidad total de todos los monómeros (i), (ii-1), (ii-2) y (ii-3) es del 100 % en moles y el % en moles se refiere a la cantidad total de todos los monómeros (i), (ii-1), (ii-2) y (ii-3). Es muy preferente un contenido de (i) del 50 al 83 % en moles y de (ii-1) del 17 al 50 % en moles. Un contenido particularmente preferente de (i) es del 55 al 82 % en moles y de (ii-1) del 18 al 45 % en moles. Un contenido muy especialmente preferente de (i) es del 60 al 81 % en moles y de (ii-1) del 19 a 40 % en moles. Un contenido particularmente preferente de (i) es del 62 al 80 % en moles y de (ii-1) del 20 al 38 % en moles.

- 15 contenido particularmente preferente de (i) es del 62 al 80 % en moles y de (ii-1) del 20 al 38 % en moles.

Se prefiere un polímero P que se pueda obtener mediante polimerización de

- (i) del 50 al 85 % en moles un monómero de fórmula I
- (ii-1) del 15 al 50 % en moles ácido acrílico o ácido metacrílico o sus sales de metales alcalinos, alcalinotérreos o de amonio,
- (ii-2) del 0 al 35 % en moles acrilonitrilo o metacrilonitrilo,

- 20 y opcionalmente hidrolizando posteriormente parcial o completamente las unidades de los monómeros de fórmula (I) polimerizadas en el polímero P para formar grupos amino primarios o grupos amidina, la cantidad total de todos los monómeros (i), (ii-1) y (ii-2) es del 100 % en moles y el % en moles se refiere a la cantidad total de todos los monómeros (i), (ii-1) y (ii-2). Es muy preferente un contenido de (i) del 50 al 83 % en moles y de (ii-1) del 17 al 50 % en moles. Un contenido particularmente preferente de (i) es del 55 al 82 % en moles y de (ii-1) del 18 al 45 % en moles. Un contenido muy especialmente preferente de (i) es del 60 al 81 % en moles y de (ii-1) del 19 al 40 % en moles. Un contenido particularmente preferente de (i) es del 62 al 80 % en moles y de (ii-1) del 20 al 38 % en moles.
- 25



El método se lleva a cabo preferentemente en una máquina papelera.

Para un papel monocapa, la máquina papelera tiene preferentemente un equipo que comprende una primera sección de tamiz con el primer tamiz, que tiene una primera parte superior de tamiz y una primera parte inferior de tamiz, una sección de prensa, un dispositivo de rociamiento que contiene la solución de rociamiento o suspensión de rociamiento, y una sección de secado con cilindros calentados, y en la máquina papelera estos están dispuestos en el orden de la primera sección de tamiz, seguida de la sección de prensa, seguida del dispositivo de rociamiento y a continuación la sección de secado. El dispositivo de rociamiento se encuentra preferentemente al final de la sección de prensa. En la máquina papelera, la etapa (A) tiene lugar en la primera sección de tamiz, la etapa (D-1) tiene lugar en la sección de prensa, la etapa (E-1) tiene lugar al final de la sección de prensa o entre la sección de prensa y la sección de secado y la etapa (F-1) tiene lugar en la sección de secado.

Para un papel multicapa, la máquina papelera preferentemente tiene un equipo que tiene una primera sección de tamiz con el primer tamiz, que tiene una primera parte superior de tamiz y una primera parte inferior de tamiz, una segunda sección de tamiz con el segundo tamiz, que tiene una segunda parte superior de tamiz y una segunda parte inferior de tamiz, una sección de prensa, un dispositivo de rociamiento que contiene la solución de rociamiento o suspensión de rociamiento y una sección de secado con cilindros calentados, y en la máquina papelera, estos están dispuestos en el orden de la primera sección de tamiz y la segunda sección de tamiz, seguidas por la sección de prensa, seguida por el dispositivo de rociamiento y a continuación la sección de secado. El dispositivo de rociamiento se encuentra preferentemente al final de la sección de prensa. En la máquina papelera, la etapa (A) tiene lugar en la primera sección de tamiz, la etapa (B) tiene lugar en la segunda sección de tamiz, la etapa (C) tiene lugar antes de la sección de prensa, preferentemente al final de la primera sección de tamiz y la segunda sección de tamiz, la etapa (D-2) tiene lugar en la sección de prensa, la etapa (E-2) tiene lugar al final de la sección de prensa o entre la sección de prensa y la sección de secado y la etapa (F-2) tiene lugar en la sección de secado.

Preferentemente, el dispositivo de rociamiento comprende al menos una boquilla, de manera especialmente preferente una o varias boquillas, que permiten rociar la solución de rociamiento o la suspensión de rociamiento con una sobrepresión de 0,5 a 4,5 bar en comparación con la presión ambiente.

La primera suspensión de pasta para un papel monocapa pasa a través de la máquina papelera con deshidratación sobre un tamiz, deshidratación mediante prensado, rociamiento en al menos un lado de superficie y deshidratación suministrando calor a un papel monocapa en la dirección desde la sección de tamiz hacia la sección de secado.

La primera suspensión de pasta y la segunda suspensión de pasta para un papel multicapa pasan a través de la máquina papelera con deshidratación sobre un tamiz, unión, deshidratación mediante prensado, rociamiento sobre al menos un lado de superficie y deshidratación suministrando calor a un papel multicapa en la dirección desde las secciones de tamiz hacia la sección de secado.

Las preferencias para el método de producción de papel monocapa o multicapa también se aplican a los demás elementos descritos.

Otro objeto descrito es un papel monocapa seco que se puede obtener mediante un método para producir papel monocapa seco que comprende las etapas

(A) deshidratar una primera suspensión de pasta acuosa, que tiene un contenido seco entre el 0,1 % en peso y el 6 % en peso, en un primer tamiz, con lo que se forma una primera banda de pasta que tiene un contenido seco entre el 14 % en peso y el 25 % en peso,

(D-1) deshidratar la primera banda de pasta mediante prensado, con lo que se forma una primera banda de pasta parcialmente deshidratada,

(E-1) rociar la primera banda de pasta parcialmente deshidratada en al menos un lado de superficie con una solución de rociamiento o suspensión de rociamiento, con lo que se forma una primera banda de pasta parcialmente deshidratada y rociada,

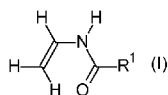
(F-1) deshidratar la primera banda de pasta parcialmente deshidratada y rociada aplicando calor, con lo que se forma el papel monocapa seco,

en donde la solución de rociamiento o suspensión de rociamiento contiene

(e-a) agua

(e-b) al menos un polímero P soluble en agua, que se puede obtener mediante polimerización de

(i) del 40 al 85 % en moles de un monómero de fórmula I



en la que  $R^1 = H$  o alquilo  $C_1-C_6$ ,

(ii) del 15 al 60 % en moles de uno o más monómeros etilénicamente insaturados que son diferentes de un monómero de fórmula I,

5 en donde la cantidad total de todos los monómeros (i) y (ii) es del 100 % en moles,

y opcionalmente mediante una hidrólisis parcial o completa posterior de las unidades de los monómeros de fórmula (I) polimerizadas en el polímero P para formar amino primario o grupos amidina,

en donde la proporción de agua es de al menos el 75 % en peso con respecto a la solución de rociamiento o la suspensión de rociamiento.

10 El papel monocapa seco se puede obtener preferentemente mediante un método en el que la solución o suspensión de rociamiento tiene un valor de pH de 5,5 o superior.

El contenido seco se determina preferentemente mediante secado a 105 °C hasta masa constante.

El papel monocapa seco tiene preferentemente un contenido seco de al menos el 88 % en peso.

15 El papel monocapa seco tiene preferentemente una resistencia interna de 180 a 500 J/m<sup>2</sup>, de manera muy preferente de 200 a 430 J/m<sup>2</sup>, de manera particularmente preferente de 210 a 400 J/m<sup>2</sup> y muy preferentemente de 230 a 380 J/m<sup>2</sup>, en donde la resistencia interna corresponde a la de la norma Tappi T833 pm-94.

Otro objeto descrito es un papel multicapa seco que se puede obtener mediante un método para producir papel multicapa seco que comprende las etapas

20 (A) deshidratar una primera suspensión de pasta acuosa, que tiene un contenido seco entre el 0,1 % en peso y el 6 % en peso, en un primer tamiz, con lo que se forma una primera banda de pasta, que tiene un contenido seco entre el 14 % en peso y el 25 % en peso,

(B) deshidratar una segunda suspensión de pasta acuosa, que tiene un contenido seco entre el 0,1 % en peso y el 6 % en peso en un segundo tamiz, con lo que se forma una segunda banda de pasta que tiene un contenido seco entre el 14 % en peso y el 25 % en peso,

25 (C) unir la primera banda de pasta con la segunda banda de pasta de modo que las dos bandas de pasta se toquen entre sí en todo un lado de superficie, con lo que forma un conjunto de capas,

(D-2) deshidratar el conjunto de capas presionando, con lo que se forma un conjunto de capas parcialmente deshidratado,

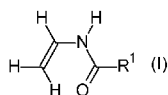
30 (E-2) rociar el conjunto de capas parcialmente deshidratado en al menos un lado de superficie con una solución de rociamiento o suspensión de rociamiento, con lo que se forma un conjunto de capas rociado,

(F-2) deshidratar el conjunto de capas rociado aplicando calor, mediante lo cual se forma el papel multicapa seco, en donde la solución de rociamiento o suspensión de rociamiento contiene

(e-a) agua

(e-b) al menos un polímero P soluble en agua, que se puede obtener mediante polimerización de

35 (i) del 40 al 85 % en moles de un monómero de fórmula I



en la que  $R^1 = H$  o alquilo  $C_1-C_6$ ,

40 (ii) del 15 al 60 % en moles de uno o más monómeros etilénicamente insaturados que son diferentes de un monómero de fórmula I, en donde la cantidad total de todos los monómeros (i) y (ii) es del 100 % en moles, y opcionalmente mediante una hidrólisis parcial o completa posterior de las unidades de los monómeros de fórmula (I) polimerizadas en el polímero P para formar grupos amino primarios o grupos amidina,

en donde la proporción de agua es de al menos el 75 % en peso con respecto a la solución de rociamiento o la suspensión de rociamiento.

El papel multicapa seco se puede obtener preferentemente mediante un método en el que la solución o suspensión de rociamiento tiene un valor de pH de 5,5 o mayor.

- 5 El contenido seco se determina preferentemente mediante secado a 105 °C hasta masa constante.

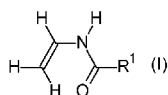
El papel multicapa seco tiene preferentemente un contenido seco de al menos el 88 % en peso.

El papel multicapa secado se fabrica preferentemente a partir de dos capas, de manera especialmente preferente a partir de una capa con un gramaje de 20 a 60 g/m<sup>2</sup> y una capa de 60 a 100 g/m<sup>2</sup>.

- 10 El papel multicapa seco tiene preferentemente una resistencia interna de 180 a 500 J/m<sup>2</sup>, muy preferentemente de 200 a 430 J/m<sup>2</sup>, de manera particularmente preferente de 210 a 400 J/m<sup>2</sup> y de la manera más preferente de 230 a 380 J/m<sup>2</sup>, en donde la resistencia interna corresponde a la de la norma Tappi T833 pm-94.

- 15 Otro objeto de la invención es una máquina papelera, cuyo equipo incluye una primera sección de tamiz con un primer tamiz que tiene una primera parte superior de tamiz y una primera parte inferior de tamiz, una sección de prensa, un dispositivo de rociamiento y una sección de secado con cilindros calentables, y en la máquina papelera, estos están dispuestos en el orden primera sección de tamiz, seguida por la sección de prensa, seguida por el dispositivo de rociamiento y a continuación la sección de secado, el dispositivo de rociamiento contiene una solución de rociamiento o suspensión de rociamiento, en la solución de rociamiento o suspensión de rociamiento contiene (e-a) agua (e-b) al menos un polímero P soluble en agua que está disponible mediante polimerización de

- (i) del 40 al 85 % en moles de un monómero de fórmula I



- 20 en la que R<sup>1</sup> = H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>,
- (ii) del 15 al 60 % en moles de uno o más monómeros etilénicamente insaturados que son diferentes de un monómero de fórmula I,

en donde la cantidad total de todos los monómeros (i) y (ii) es del 100 % en moles,

- 25 y opcionalmente hidrolizando posteriormente parcial o completamente las unidades de los monómeros de fórmula (I) polimerizadas en el polímero P para formar grupos amino primarios o grupos amidina,

en donde la proporción de agua es de al menos el 75 % en peso con respecto a la solución de rociamiento o la suspensión de rociamiento, y la máquina papelera es adecuada para un método para producir papel monocapa seco que comprende las etapas

- 30 (A) deshidratar una primera suspensión de pasta acuosa que tiene un contenido seco entre el 0,1 % en peso y el 6 % en peso en el primer tamiz, con lo que se forma una primera banda de pasta que tiene un contenido seco entre el 14 % en peso y el 25 % en peso,

(D-1) deshidratar la primera banda de pasta mediante prensado, con lo que se forma una primera banda de pasta parcialmente deshidratada,

- 35 (E-1) rociar la primera banda de pasta parcialmente deshidratada en al menos un lado de superficie con la solución de rociamiento o suspensión de rociamiento del dispositivo de rociamiento, con lo que se forma una primera banda de pasta parcialmente deshidratada, rociada,

(F-1) deshidratar la primera banda de pasta parcialmente deshidratada rociada aplicando calor, con lo que se forma el papel monocapa seco.

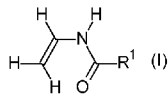
- 40 Se prefiere una máquina papelera, cuyo equipo incluye una primera sección de tamiz con un primer tamiz que tiene una primera parte superior de tamiz y una primera parte inferior de tamiz, una segunda sección de tamiz con un segundo tamiz que tiene una segunda parte superior de tamiz y una segunda parte de inferior tamiz, una sección de prensa, un dispositivo de rociamiento y una sección de secado con cilindros calentables, y en la máquina papelera estos están dispuestos en el orden de la primera sección de tamiz y la segunda sección de tamiz, seguidas por la
- 45 sección de prensa, seguida por el dispositivo de rociamiento y a continuación la sección de secado, el dispositivo de rociamiento que contiene una solución o suspensión de rociamiento,

en donde la solución o suspensión de rociamiento contiene

(e-a) agua

(e-b) al menos un polímero P soluble en agua, que se puede obtener mediante polimerización de

(i) del 40 al 85 % en moles de un monómero de fórmula I



5 en la que  $R^1 = H$  o alquilo  $C_1-C_6$ ,

(ii) del 15 al 60 % en moles de uno o más monómeros etilénicamente insaturados que son diferentes de un monómero de fórmula I,

en donde la cantidad total de todos los monómeros (i) y (ii) es del 100 % en moles,

10 y opcionalmente hidrolizando posteriormente parcial o completamente las unidades de los monómeros de fórmula (I) polimerizadas en el polímero P para formar grupos amino primarios o grupos amidina,

en donde la proporción de agua es de al menos el 75 % en peso con respecto a la solución de rociamiento o la suspensión de rociamiento, y la máquina papelera es adecuada para un método para producir papel multicapa seco que comprende las etapas

15 (A) deshidratar una primera suspensión de pasta acuosa, que tiene un contenido seco entre el 0,1 % en peso y el 6 % en peso, en un primer tamiz, con lo que se forma una primera banda de pasta, que tiene un contenido seco entre el 14 % en peso y el 25 % en peso,

(B) deshidratar una segunda suspensión de pasta acuosa, que tiene un contenido seco entre el 0,1 % en peso y el 6 % en peso en un segundo tamiz, con lo que se forma una segunda banda de pasta que tiene un contenido seco entre el 14 % en peso y el 25 % en peso,

20 (C) unir la primera banda de pasta con la segunda banda de pasta de modo que las dos bandas de pasta se toquen entre sí en todo un lado de superficie, con lo que forma un conjunto de capas,

(D-2) deshidratar el conjunto de capas presionando, con lo que se forma un conjunto de capas parcialmente deshidratado,

25 (E-2) rociar el conjunto de capas parcialmente deshidratado en al menos un lado de superficie con una solución de rociamiento o suspensión de rociamiento, con lo que se forma un conjunto de capas rociado,

(F-2) deshidratar el conjunto de capas rociado aplicando calor, mediante lo cual se forma el papel multicapa seco.

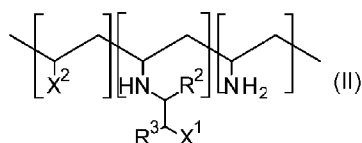
La solución de rociamiento o suspensión de rociamiento en el dispositivo de rociamiento tiene preferentemente un pH de 5,5 o mayor.

30 El contenido seco se determina preferentemente mediante secado a 105 °C hasta masa constante.

Se prefiere una máquina papelera que tenga un dispositivo para generar una presión negativa en la primera cara inferior de tamiz o en la segunda cara inferior de tamiz. Es muy preferente una máquina papelera que tiene un dispositivo para generar una presión negativa en la primera cara inferior de tamiz y un dispositivo para generar una presión negativa en la segunda cara inferior de tamiz.

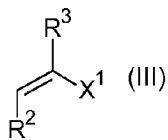
35 Otra invención es un método para la producción de papel monocapa o multicapa seco, en el que, en comparación con el método anterior, se sustituye el polímero P por un polímero PA. Además del método mencionado, el objeto de esta otra invención es también el papel correspondiente que se puede obtener de acuerdo con este método y una máquina papelera adecuada para este método, que contiene un dispositivo de rociamiento que contiene la solución de rociamiento acuosa o la suspensión de rociamiento con polímero PA. El polímero PA, que es diferente de un polímero P, es un polímero modificado con el sistema Michael que contiene grupos amino primarios, una polivinilamina alquilada que contiene grupos amino primarios o un polímero de polimerización por injerto que contiene grupos amino primarios.

40 Se puede obtener un polímero modificado con el sistema de Michael que contiene grupos amino primarios haciendo reaccionar sistemas de Michael con un polímero de partida que contiene grupos amino primarios. Esta implementación al tipo de polímero mostrado de fórmula II



se describe en el documento WO 2007/136756.

Los sistemas de Michael son compuestos con un doble enlace insaturado que están conjugados con un grupo aceptor de electrones. Los sistemas de Michael adecuados se describen mediante la fórmula III.

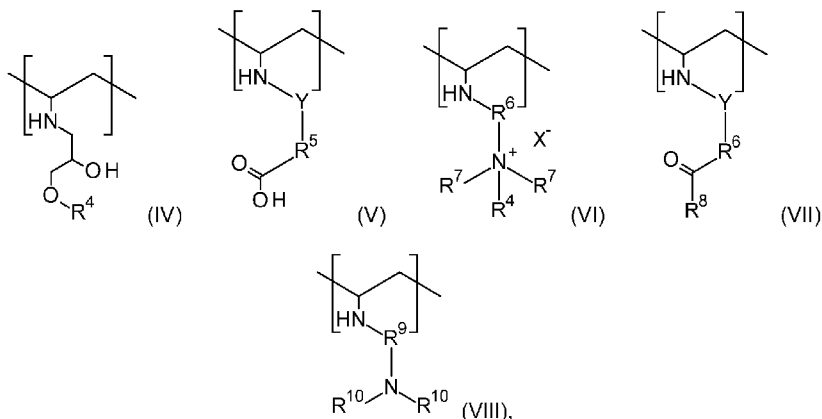


en donde R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> representan independientemente H, alquilo, alquenilo, carbonilo, carboxilo o carboxamida y X<sup>1</sup> representa un grupo aceptor de electrones o una amina aceptor de electrones.

Ejemplos de sistemas Michael son acrilamida, N-alquilacrilamida, metacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N-alquilmetacrilamida, acrilamida del ácido N-(2-metilpropanosulfónico), acrilamida del N-(ácido glicólico), cloruro de N-[3-(propil)trimetilamonio]acrilamida, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acroleína, acrilato de metilo, acrilato de alquilo, metacrilato de metilo, metacrilato de alquilo, acrilato de arilo, metacrilatos de arilo, cloruro de [2-(metacriloiloxi)etil]-trimetilamonio, N-[3-(dimetil-amino)propil]metacrilamida, N-etilacrilamida, acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 3-sulfopropilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de glicidilo, acrilato de pentafluorofenilo, diacrilato de etileno, dimetacrilato de etileno, heptafluorobuti-1-acrilato, poli(metacrilato de metilo), acrilolmorfolina, metacrilato de 3-(acriloloxi)-2-hidroxipropilo, maleato de dialquilo, itaconato de dialquilo, fumarato de dialquilo, acrilato de 2-cianoetilo, acrilato de carboxietilo, acrilato de feniltioetilo, metacrilato de 1-adamantilo, acrilato de dimetilaminoneopentilo, acrilato de 2-(4-benzoil-3-hidroxifenoxi)etilo y metacrilato de dimetilaminoetilo.

Como sistema de Michael se prefiere la acrilamida. Los sistemas de Michael se usan en una cantidad del 1 al 75 % en moles, basándose en los grupos amino primarios y/o amidina. Las condiciones de reacción para la implementación se describen en el documento WO2007/136756, cuya divulgación se incorpora expresamente como referencia.

Una polivinilamina alquilada que contiene grupos amino primarios se obtiene haciendo reaccionar los grupos amino primarios y/o los grupos amidina de las polivinilaminas. Esta implementación se describe en el documento WO 2009/017781 así como las condiciones de reacción. Los productos de implementación contienen preferentemente unidades estructurales seleccionadas del grupo de unidades poliméricas (IV), (V), (VI), (VII) y (VIII)



en donde

X<sup>-</sup> un anión, preferentemente cloruro, bromuro o yoduro,

Y carbonilo o metileno o un enlace simple,

R<sup>4</sup> hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub> lineal o ramificado,

R<sup>5</sup> alquilenos C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub> lineal o ramificado, o alquilenos C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub> lineal o ramificado,

R<sup>6</sup> alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> lineal o ramificado, que está opcionalmente sustituido con hidroxilo, preferentemente -

$\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$  o  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,

$\text{R}^7$  hidrógeno, alquilo  $\text{C}_1-\text{C}_{22}$  lineal o ramificado, preferentemente metilo o etilo,

$\text{R}^8$  hidrógeno, alquilo  $\text{C}_1-\text{C}_{22}$  lineal o ramificado, alcoxi  $\text{C}_1-\text{C}_{22}$  lineal o ramificado, dialquilamina  $\text{C}_1-\text{C}_{22}$  lineal o ramificada, preferentemente amino,

5  $\text{R}^9$  alquileo  $\text{C}_1-\text{C}_{12}$  lineal o ramificado, preferentemente  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,

$\text{R}^{10}$  hidrógeno, alquilo  $\text{C}_1-\text{C}_{22}$  lineal o ramificado, preferentemente metilo o etilo.

Los productos de implementación que contienen unidades de la fórmula IV se pueden obtener mediante reacción análoga a los polímeros de los grupos amino primarios de polivinilaminas con agentes alquilantes. La alquilación también puede realizarse con éteres de alquilglicidilo, glicidol (2,3-epoxi-1-propanol) o cloropropanodiol. Los éteres de alquilglicidilo preferidos son éter de butilglicidilo, éter de 2-etilhexilglicidilo, éter de hexadecilglicidilo y éter de glicidilo C12/C14. La reacción con éteres de alquilglicidilo se lleva a cabo generalmente en agua, pero también se puede llevar a cabo en mezclas de disolventes acuosos/orgánicos.

Los productos de implementación que contienen unidades de las fórmulas V y VII se pueden obtener mediante reacción análoga a los polímeros de los grupos amino primarios de las polivinilaminas con agentes alquilantes o agentes acilantes.

Dichos agentes alquilantes se seleccionan entre ácido cloroacético, sales de ácido cloroacético, ácido bromoacético, sales de ácido bromoacético, acrilamidas de ácido alcanoico sustituidas con halógeno y acrilamidas de ácido alquenoico sustituidas con halógeno, cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamonio, clorhidrato de 2-(etilamino)cloruro de etilo, cloruros de (dialquilamino)alquilo tales como cloruro de 2-(dimetilamino)etilo, cloruros de 3-cloro-2-hidroxipropilalquil-dimetilamonio tales como cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropilaurildimetilamonio, cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropil-cocoalquildimetilamonio, cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropilestearildimetilamonio, cloruros de (haloalquil)trimetilamonio tales como cloruro de (4-clorobutil)trimetilamonio, cloruro de (6-clorohexil)trimetilamonio, cloruro de (8-clorooctil)trimetilamonio y cloruro de glicidilpropiltrimetilamonio. Dichos agentes acilantes se seleccionan entre anhídrido succínico, anhídridos succínicos sustituidos que están sustituidos con alquilo  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$  lineal o reticulado o alqueno  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$  lineal o reticulado, anhídrido maleico, anhídrido glutárico, anhídrido 3-metilglutárico, anhídrido 2-dimetilsuccínico, anhídridos alquilcarboxílicos cíclicos, anhídridos alquenilcarboxílicos cíclicos y anhídridos alquenoilsuccínicos (ASA).

Un polímero de polimerización por injerto que contiene grupos amino primarios son, por ejemplo, polímeros de injerto hidrolizados de, por ejemplo, N-vinilformamida sobre polialquilenglicoles, acetato de polivinilo, alcohol polivinílico, polivinilformamidas, polisacáridos tales como almidón, oligosacáridos o monosacáridos. Los polímeros de injerto se pueden obtener, por ejemplo, polimerizando radicalmente N-vinilformamida en un medio acuoso en presencia de al menos una de las bases de injerto mencionadas, dado el caso junto con otros monómeros copolimerizables, y a continuación hidrolizando las unidades de vinilformamida injertadas de manera conocida para dar unidades de vinilamina polimerizadas. Dichos polímeros de injerto se describen, por ejemplo, en los documentos DE-A-19515943, DE-A-4127733 y DE-A-10041211.

Ejemplos

Los porcentajes en los ejemplos son porcentajes en peso a menos que se indique lo contrario.

A) Aditivos

A-1) Métodos de caracterización de los polímeros.

40 El contenido de sólidos se determina distribuyendo de 0,5 a 1,5 g de la solución polimérica en una tapa metálica con un diámetro de 4 cm y a continuación secándola en una estufa de secado con aire circulante a 140 °C durante 120 minutos. La relación entre la masa de la muestra después del secado en las condiciones anteriores y la masa de la muestra pesada multiplicada por 100 da el contenido sólido de la solución polimérica en % en peso. El secado se realiza a presión ambiente, posiblemente 101,32 kPa, sin corrección por desviaciones debidas a las condiciones meteorológicas y al nivel del mar.

El grado de hidrólisis es la proporción en % de los grupos N-CHO hidrolizados de los monómeros de N-vinilformamida usados en la polimerización de la cantidad total de N-vinilformamida usada en la polimerización. La determinación del grado de hidrólisis de los homopolímeros o los copolímeros en los que se usa N-vinilformamida en la polimerización y que se someten a hidrólisis se determina mediante análisis enzimático del ácido fórmico o formiatos libreados durante la hidrólisis (equipo de prueba de Boehringer Mannheim).

El contenido de polímero indica el contenido de polímero sin contraiones en la solución acuosa en % en peso, es decir los contraiones no se tienen en cuenta. El contenido de polímero es la suma de las fracciones en peso de todas las unidades estructurales del polímero en g que están presentes en 100 g de solución acuosa. Su

determinación se realiza matemáticamente. Para ello se tienen en cuenta las unidades estructurales potencialmente portadoras de carga en forma cargada, es decir, por ejemplo, grupos amino en forma protonada y grupos ácidos en forma desprotonada. No se tienen en cuenta los contraiones de las unidades estructurales cargadas, tales como el catión sodio, cloruro, fosfato, formiato, acetato, etc. El cálculo se puede realizar de tal manera que en un enfoque basado en las cantidades de monómeros usadas, en su caso, se tenga en cuenta un grado de hidrólisis de determinados monómeros y, en su caso, una proporción de reactivos, que se hace reaccionar de forma similar a un polímero mediante reacción con el polímero para formar un enlace covalente, se determinan las cantidades molares de las unidades estructurales del polímero presentes al final de la reacción y éstas se convierten en partes en peso utilizando las masas molares de las unidades estructurales. Para ello se parte de una conversión completa, es decir del 100 %, de todos los monómeros utilizados o, en general, de los reactivos. La suma de las partes en peso da la cantidad total de polímero en este lote. El contenido de polímero resulta de la relación entre la cantidad total de polímero y la masa total del lote. Además de la cantidad total de polímero mencionada anteriormente, la masa total del lote contiene por lo tanto medio de reacción, eventualmente cationes o aniones y todo lo añadido al lote de reacción que no se supone que esté incorporado en el polímero. Se eliminan sustancias de la mezcla de reacción (por ejemplo, agua que se puede haber destilado, etc.).

El contenido total en grupos amino primarios y/o grupos amidina se puede llevar a cabo de forma análoga al procedimiento descrito anteriormente para el contenido en polímero. En función de las cantidades de monómeros utilizadas, se determinó analíticamente el grado de hidrólisis, se determinó la relación entre grupos amidina y grupos amino primarios mediante espectroscopia de RMN  $^{13}\text{C}$  y, en su caso, la proporción que reaccionó de forma análoga a un polímero mediante reacción con el polímero para formar un enlace covalente, la composición molar de las unidades estructurales del polímero presentes al final de la reacción. A partir de la masa molar de las distintas unidades estructurales se puede calcular la proporción molar de grupos amino primarios y/o unidades de amidina en meq que se encuentran en 1 g de polímero. Al determinar mediante espectroscopia RMN  $^{13}\text{C}$ , el área del grupo formiato  $\text{HCOO}^-$  (173 [ppm]) se puede relacionar con el área del grupo amidina  $-\text{N}=\text{CH}-\text{N}-$  (152 ppm).

Los valores de K se miden de acuerdo con H. Fikentscher, Cellulosechemie, Volumen 13, 48-64 y 71-74 en las condiciones especificadas en cada caso. La información entre paréntesis indica la concentración de la solución de polímero en función del contenido de polímero y el disolvente. Las mediciones se llevaron a cabo a 25 °C y un pH de 7,5.

El peso molecular promedio en peso  $M_w$  se determina mediante dispersión de luz estática. Para ello, la muestra se disuelve en una solución salina 1000 milimolar a un valor de pH de 9,0. El  $M_w$  se da en Dalton.

El agua utilizada en los ejemplos de las polimerizaciones de acuerdo con A-2) y las hidrólisis de acuerdo con A-3) está completamente desalinizada.

#### A-2) Polimerizaciones

##### Ejemplo P-P1: P1 (polímero VFA = 100 % en moles, valor K 90)

Como alimentación 1 se proporcionan 234 g de N-vinilformamida.

Como alimentación 2, se disuelven 1,2 g de diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) en 56,8 g de agua a temperatura ambiente.

En un aparato de vidrio de 2 l con agitador de ancla, condensador descendente, termómetro interno y tubo de entrada de nitrógeno se colocan 1080,0 g de agua y 2,5 g de ácido fosfórico al 75 % en peso. A una velocidad de 100 rpm se añaden 2,1 g de sosa cáustica al 25 % en peso, de modo que se alcanza un pH de 6,6. La carga inicial se calienta a 73 °C y la presión en el aparato se reduce hasta tal punto que la mezcla de reacción comienza a hervir a 73 °C (aprox. 350 mbar). A continuación, las alimentaciones 1 y 2 se activan simultáneamente. A una temperatura constante de 73 °C, se añade la alimentación 1 en una hora y 15 minutos y la alimentación 2 en 2 horas. Una vez finalizada la adición de la alimentación 2, la mezcla de reacción se polimeriza posteriormente durante otras tres horas a 73 °C. Durante toda la polimerización y postpolimerización se destilan aproximadamente 190 g de agua. A continuación se enfría el lote hasta temperatura ambiente bajo presión normal.

Se obtiene una solución viscosa, ligeramente amarilla, con un contenido de sólidos del 19,7 % en peso y un contenido de polímero del 19,5 % en peso. El valor K del polímero es 90 (0,5 % en peso en agua). El  $M_w$  es de 0,34 millones de Dalton. Se espera que el valor de pH sea de 6 a 7 debido al tampón utilizado.

##### Ejemplo P-P2: P2 (copolímero VFA/acrilato de Na = 70 % en moles/30 % en moles, valor K 122)

Como alimentación 1 se proporciona una mezcla de 330 g de agua, 217,8 g de solución acuosa de acrilato de sodio al 32 % en peso ajustada a pH 6,4 y 124,2 g de N-vinilformamida.

Como alimentación 2, se disuelven 0,3 g de diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) en 66,8 g de agua a temperatura ambiente.

Como alimentación 3, se disuelven 0,2 g de diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) en 17,4 g de agua a temperatura ambiente.

En un aparato de vidrio de 2 l con agitador de ancla, condensador descendente, termómetro interno y tubo de entrada de nitrógeno se colocan 668,3 g de agua y 1,9 g de ácido fosfórico al 75 % en peso. A una velocidad de 100 rpm se añaden 3,1 g de sosa cáustica al 25 % en peso, de modo que se alcanza un pH de 6,6. La carga inicial se calienta a 73 °C y la presión en el aparato se reduce a aproximadamente 340 mbar de modo que la mezcla de reacción comienza a hervir a 73 °C. A continuación, las alimentaciones 1 y 2 se activan simultáneamente. A una temperatura constante de 73 °C, la alimentación 1 se añade en dos horas y la alimentación 2 en 3 horas. Una vez finalizada la adición de la alimentación 2, la mezcla de reacción se polimeriza posteriormente durante 2 horas más a 73 °C. A continuación se añade la alimentación 3 en 5 minutos y se polimeriza durante otras dos horas a 73 °C. Durante toda la polimerización y postpolimerización se destilan aproximadamente 190 g de agua. A continuación se enfría el lote hasta temperatura ambiente bajo presión normal. Se obtiene una solución viscosa, ligeramente amarilla, con un contenido de sólidos del 15,9 % en peso y un contenido de polímero del 15,6 % en peso. El valor K del copolímero es 122 (0,1 % en peso en una solución acuosa de NaCl al 5 % en peso). El Mw es de 2,2 millones de Dalton.

Ejemplo P-P3: P3 (copolímero VFA/acrilato de Na = 70 % en moles/30 % en moles, valor K 85)

Como alimentación 1 se proporciona una mezcla de 240,0 g de agua, 176,5 g de solución acuosa de acrilato de sodio al 32 % ajustada a pH 6,4 y 100,6 g de N-vinilformamida.

Como alimentación 2, se disuelven 5,8 g de diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) en 164,2 g de agua a temperatura ambiente.

Como alimentación 3, se disuelven 5,8 g de diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) en 164,2 g de agua a temperatura ambiente.

En un aparato de vidrio de 2 l con agitador de ancla, condensador descendente, termómetro interno y tubo de entrada de nitrógeno se colocaron 330 g de agua y 1,2 g de ácido fosfórico al 85 % en peso. A una velocidad de 100 rpm se añaden 4,2 g de una solución de sosa cáustica al 25 % en peso, de modo que se alcanza un pH de 6,6. La carga inicial se calienta a 80 °C y la presión en el aparato se reduce a aproximadamente 450 mbar de modo que la mezcla de reacción comienza a hervir a 80 °C. A continuación se inician las alimentaciones 1 y 2 al mismo tiempo y se dosifican de forma sincronizada en 2 horas. A continuación se lleva a cabo la polimerización a 80 °C durante una hora más. A continuación se añade la alimentación 3 en 5 minutos y se polimeriza posteriormente durante otras dos horas a 80 °C. Durante toda la polimerización y postpolimerización se destilan aproximadamente 190 g de agua. A continuación se enfría el lote hasta temperatura ambiente bajo presión normal.

Se obtiene una solución viscosa, ligeramente amarilla, con un contenido de sólidos del 16,0 % en peso y un contenido de polímero del 15,7 % en peso. El valor K del copolímero es 85 (0,5 % en peso en NaCl acuoso al 5 % en peso). El Mw es de 0,8 millones de Dalton. Se espera que el valor de pH sea de 6 a 7 debido al tampón utilizado.

Ejemplo P-P4: P4 (copolímero VFA/acrilato de Na = 70 % en moles/30 % en moles, valor K 152)

Como alimentación 1, se disuelven 0,4 g de diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) en 81,2 g de agua a temperatura ambiente.

Como alimentación 2, se disuelven 0,6 g de diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) en 104,7 g de agua a temperatura ambiente.

Como alimentación 3 se proporcionan 212 g de agua.

En un aparato de vidrio de 2 l con agitador de ancla, condensador descendente, termómetro interno y tubo de entrada de nitrógeno se colocan 950 g de agua y 1,4 g de ácido fosfórico al 75 % en peso. A una velocidad de 100 rpm se añaden 2,5 g de sosa cáustica al 25 % en peso de modo que se alcance un pH de 6,5. A esta solución tampón se le añaden 144,7 g de una solución acuosa de acrilato de sodio al 32 % en peso ajustada a pH 6,4 y 82,5 g de N-vinilformamida. La carga inicial se calienta a 63 °C y la presión en el aparato se reduce a aproximadamente 230 mbar de modo que la mezcla de reacción comienza a hervir a 63 °C. A continuación se añade la alimentación 1 en 5 minutos. La mezcla se mantiene a 63 °C durante 3 horas mientras se destila constantemente el agua. A continuación se aumenta la temperatura a 75 °C y la presión se ajusta a aproximadamente 390 mbar para garantizar una destilación continua. Después de 3,5 horas, se añade la alimentación 2 en 15 minutos. A continuación se mantiene la temperatura a 75 °C durante 1,25 h más. A continuación se añade la alimentación 3 al cabo de 20 minutos, se rompe el vacío y se enfría el lote hasta temperatura ambiente. Durante la polimerización y postpolimerización se destilan aproximadamente 270 g de agua.

Se obtiene una solución viscosa, ligeramente amarilla, con un contenido de sólidos del 10,2 % en peso y un contenido de polímero del 9,9 % en peso. El valor K del copolímero es 152 (0,1 % en peso en NaCl acuoso al 5 % en peso). El Mw es de 4,1 millones de Dalton.



Ejemplo P-P5: P5 (copolímero VFA/acrilato de Na = 60 % en moles/40 % en moles, valor K 90)

Como alimentación 1 se proporciona una mezcla de 423,5 g de solución acuosa de acrilato de sodio al 32 % en peso ajustada a pH 6,4 y 155,1 g de N-vinilformamida.

5 Como alimentación 2, se disuelven 2,1 g de diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) en 227,9 g de agua a temperatura ambiente.

10 En un aparato de vidrio de 2 l con agitador de ancla, condensador descendente, termómetro interno y tubo de entrada de nitrógeno se colocan 573,4 g de agua y 3,0 g de ácido fosfórico al 85 % en peso. A una velocidad de 100 rpm se añaden 5,2 g de una solución de sosa cáustica al 25 % en peso, de modo que se alcanza un pH de 6,6. La carga inicial se calienta a 77 °C y la presión en el aparato se reduce a aproximadamente 450 mbar de modo que la mezcla de reacción comienza a hervir a 77 °C. A continuación las alimentaciones 1 y 2 se activan simultáneamente. A una temperatura constante de 77 °C, la alimentación 1 se añade en 1,5 horas y la alimentación 2 en 2,5 horas. Una vez finalizada la adición de la alimentación 2, la mezcla de reacción se polimeriza posteriormente durante 2,5 horas más a 80 °C. Durante toda la polimerización y postpolimerización se destilan aproximadamente 200 g de agua. A continuación se enfría el lote hasta temperatura ambiente bajo presión normal. Se obtiene una solución viscosa, ligeramente amarilla, con un contenido de sólidos del 25,0 % en peso y un contenido de polímero del 24,5 % en peso. El valor K del copolímero es 90 (0,5 % en peso en una solución acuosa de NaCl al 5 % en peso). El Mw es de 0,9 millones de Dalton.

Ejemplo P-P6: P6 (copolímero VFA/acrilato de Na = 80 % en moles/20 % en moles, valor K 86)

20 Como alimentación 1 se proporciona una mezcla de 293,7 g de agua, 243,0 g de solución acuosa de acrilato de sodio al 32 % en peso ajustada a pH 6,4 y 237,2 g de N-vinilformamida.

Como alimentación 2, se disuelven 1,4 g de diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) en 203,6 g de agua a temperatura ambiente.

En un aparato de vidrio de 2 l con agitador de ancla, condensador descendente, termómetro interno y tubo de entrada de nitrógeno se colocan 659,4 g de agua y 3,5 g de ácido fosfórico al 75 % en peso.

25 A una velocidad de 100 rpm se añaden 6,0 g de sosa cáustica al 25 % en peso de modo que se alcance un pH de 6,6. La carga inicial se calienta a 80 °C y la presión en el aparato se reduce a aproximadamente 460 mbar de modo que la mezcla de reacción comienza a hervir a 80 °C. A continuación las alimentaciones 1 y 2 se activan simultáneamente. A una temperatura constante de 80 °C, la alimentación 1 se añade en 2 horas y la alimentación 2 en 2,5 horas. Una vez finalizada la adición de la alimentación 2, la mezcla de reacción se polimeriza posteriormente durante otras 2,5 horas a 80 °C. Durante toda la polimerización y postpolimerización se destilan aproximadamente 170 g de agua. A continuación se enfría el lote hasta temperatura ambiente bajo presión normal.

Se obtiene una solución viscosa, ligeramente amarilla, con un contenido de sólidos del 21,5 % en peso y un contenido de polímero del 21,3 % en peso. El valor K del copolímero es 86 (0,5 % en peso en una solución acuosa de NaCl al 5 % en peso). El Mw es de 0,7 millones de Dalton.

35 A-3) Hidrólisis de polímeros que contienen vinilformamida en forma polimerizada

Ejemplo H-H1P1: H1P1 (polímero VFA[32] de P1)

40 Se mezclan 603,3 g de la solución polimérica obtenida de acuerdo con el ejemplo P-P1 con 8,6 g de una solución acuosa de bisulfito de sodio al 40 % en peso en un matraz de cuatro bocas de 1 litro con un agitador de paletas, un termómetro interno, un embudo de goteo y un condensador de reflujo a una velocidad del agitador de 80 rpm y a continuación se calentó a 80 °C. A continuación se añaden 94,9 g de una solución acuosa de sosa cáustica al 25 %. La mezcla se mantiene a 80 °C durante 3,5 horas. El producto obtenido se enfría a temperatura ambiente y se ajusta a pH 3,0 con 31,7 g de ácido clorhídrico al 37 % en peso.

Se obtiene una solución viscosa, ligeramente amarilla, con un contenido de polímero del 14,0 % en peso. El grado de hidrólisis de las unidades de vinilformamida polimerizadas asciende al 32 % en moles.

Ejemplo H-H2P1: H2P1 (polímero VFA[100] de P1)

50 Se calientan 300,0 g de la solución polimérica obtenida de acuerdo con el ejemplo P-P1 a 80 °C en un matraz de cuatro bocas de 1 l con un agitador de paletas, un termómetro interno, un embudo de goteo y un condensador de reflujo a una velocidad del agitador de 80 rpm. A continuación se añaden 157,3 g de una solución acuosa de sosa cáustica al 25 % en peso. La mezcla se mantiene a 80 °C durante 3 horas. El producto obtenido se enfría a temperatura ambiente y se ajusta a pH 7 con ácido clorhídrico al 37 %.

Se obtiene una solución viscosa, ligeramente amarilla, con un contenido de polímero del 7,2 % en peso. El grado de hidrólisis de las unidades de vinilformamida es del 100 % en moles.

Ejemplo H-H3P2: H3P2 (copolímero VFA[50]/acrilato de Na = 70 % en moles/30 % en moles de P2)

Se mezclan 1224,3 g de la solución polimérica obtenida de acuerdo con el ejemplo P-P2 con 704,4 g de agua y 8,9 g de una solución acuosa de bisulfito de sodio al 40 % en peso en un matraz de cuatro bocas de 2 l con agitador de paletas, termómetro interno y embudo de goteo y condensador de reflujo a una velocidad del agitador de 80 rpm y a continuación se calentó a 80 °C. A continuación se añaden 140,4 g de una solución de hidróxido de sodio al 25 % en peso. La mezcla se mantiene a 80 °C durante 5 horas. A continuación se enfría la mezcla a temperatura ambiente y se ajusta a pH 8,5 con ácido clorhídrico al 37 %.

Se obtiene una solución ligeramente amarilla, ligeramente turbia y viscosa con un contenido en polímero del 7,1 % en peso. El grado de hidrólisis de las unidades de vinilformamida es del 50 % en moles.

Ejemplo H-H4P3: H4P3 (copolímero VFA[100]/acrilato de Na = 70 % en moles/30 % en moles de P2)

Se mezclan 600,0 g de la solución polimérica obtenida de acuerdo con el ejemplo P-P3 con 4,5 g de una solución acuosa de bisulfito de sodio al 40 % en peso en un matraz de cuatro bocas de 2 l con un agitador de paletas, un termómetro interno, un embudo de goteo y un condensador de reflujo a una velocidad del agitador de 80 rpm y a continuación se calentó a 80 °C. A continuación se añaden 150,0 g de una solución acuosa de sosa cáustica al 25 %. La mezcla se mantiene a 80 °C durante 7 horas. El producto obtenido se enfría a temperatura ambiente y se ajusta a pH 8,5 con ácido clorhídrico al 37 %.

Se obtiene una solución viscosa, ligeramente amarilla, con un contenido de polímero del 7,7 % en peso. El grado de hidrólisis de las unidades de vinilformamida es del 100 % en moles.

Ejemplo H-H5P3: H5P3 (copolímero VFA[51]/acrilato de Na = 70 % en moles/30 % en moles de P3)

Se mezclan 600,0 g de la solución polimérica obtenida de acuerdo con el ejemplo P-P3 con 4,5 g de una solución acuosa de bisulfito de sodio al 40 % en peso en un matraz de cuatro bocas de 2 l con un agitador de paletas, un termómetro interno, un embudo de goteo y un condensador de reflujo a una velocidad del agitador de 80 rpm y a continuación se calentó a 80 °C. A continuación se añaden 72,0 g de una solución acuosa de sosa cáustica al 25 %. La mezcla se mantiene a 80 °C durante 3,5 horas. El producto obtenido se enfría a temperatura ambiente y se ajusta a pH 8,5 con ácido clorhídrico al 37 %.

Se obtiene una solución ligeramente amarilla, ligeramente turbia y viscosa con un contenido en polímero del 10,4 % en peso. El grado de hidrólisis de las unidades de vinilformamida es del 51 % en moles.

Ejemplo H-H6P3: H6P3 (copolímero VFA[30]/acrilato de Na = 70 % en moles/30 % en moles de P2)

Se mezclan 600,0 g de la solución polimérica obtenida de acuerdo con el ejemplo P-P3 con 4,5 g de una solución acuosa de bisulfito de sodio al 40 % en peso en un matraz de cuatro bocas de 2 l con un agitador de paletas, un termómetro interno, un embudo de goteo y un condensador de reflujo a una velocidad del agitador de 80 rpm y a continuación se calentó a 80 °C. A continuación se añaden 45,5 g de una solución acuosa de sosa cáustica al 25 %. La mezcla se mantiene a 80 °C durante 7 horas. El producto obtenido se enfría a temperatura ambiente y se ajusta a pH 8,5 con ácido clorhídrico al 37 %.

Se obtiene una solución ligeramente amarilla, ligeramente turbia y viscosa con un contenido en polímero del 11,7 % en peso. El grado de hidrólisis de las unidades de vinilformamida es del 30 % en moles.

Ejemplo H-H7P4: H7P4 (copolímero VFA[51]/acrilato de Na = 70 % en moles/30 % en moles de P4)

Se mezclan 159,8 g de la solución polimérica obtenida de acuerdo con el Ejemplo P-P4 con 0,7 g de una solución acuosa de bisulfito de sodio al 40 % en peso en un matraz de cuatro bocas de 500 ml con un agitador de paletas, un termómetro interno, un embudo de goteo y un condensador de reflujo a una velocidad del agitador de 80 rpm y a continuación se calentó a 80 °C. A continuación se añaden 11,8 g de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 25 %. La mezcla se mantiene a 80 °C durante 4,5 horas. El producto obtenido se diluye con 71,4 g de agua y se enfría a temperatura ambiente. A continuación se ajusta un pH de 8,5 con 4,7 g de ácido clorhídrico al 37 %.

Se obtiene una solución ligeramente amarilla, ligeramente turbia y viscosa con un contenido de polímero del 5,0 % en peso. El grado de hidrólisis de las unidades de vinilformamida es del 51 % en moles.

Ejemplo H-H8P5: H8P5 (copolímero VFA[100]/acrilato de Na = 60 % en moles/40 % en moles de P5)

Se mezclaron 1102,9 g de la solución polimérica obtenida de acuerdo con el ejemplo P-P5 con 10,5 g de una solución acuosa de bisulfito de sodio al 40 % en peso en un matraz de cuatro bocas con agitador de paletas, termómetro interno, embudo de goteo y condensador de reflujo a una velocidad de agitación de 80 rpm y a continuación se calentó a 80 °C. A continuación se añaden 355,6 g de una solución de hidróxido de sodio al 25 % en peso. La mezcla se mantiene a 80 °C durante 7 horas y a continuación se enfría a temperatura ambiente y se ajusta a pH 8,5 con ácido clorhídrico al 37 %.

Se obtiene una solución viscosa, ligeramente turbia, con un contenido de polímero del 11,5 % en peso. El grado de hidrólisis de las unidades de vinilformamida es del 100 % en moles.

Ejemplo H-H9P6: H9P6 (copolímero VFA[35]/acrilato de Na = 80 % en moles/20 % en moles de P6)

- 5 Se mezclan 600,0 g de la solución polimérica obtenida de acuerdo con el ejemplo P-P6 con 4,5 g de una solución acuosa de bisulfito de sodio al 40 % en peso en un matraz de cuatro bocas de 2 l con un agitador de paletas, un termómetro interno, un embudo de goteo y un condensador de reflujo a una velocidad del agitador de 80 rpm y a continuación se calentó a 80 °C. A continuación se añaden 83,3 g de una solución de hidróxido de sodio al 25 % en peso. La mezcla se mantiene a 80 °C durante 3,5 horas. El producto obtenido se enfría a temperatura ambiente y se ajusta a pH 8,5 con ácido clorhídrico al 37 %.
- 10 Se obtiene una solución ligeramente amarilla, ligeramente turbia y viscosa con un contenido en polímero del 15,3 % en peso. El grado de hidrólisis de las unidades de vinilformamida es del 35 % en moles.

#### A-4) Descripción general de los polímeros individuales producidos

Tabla tabA1

Polímero	N-CHO no hidrolizado de la N-vinilformamida original [% en moles] <sup>a)</sup>	N-CHO hidrolizado de la N-vinilformamida original [% en moles] <sup>b)</sup>	Acrilato de sodio [% en moles] <sup>c)</sup>	Mw [millones de Dalton]	Grado de hidrólisis [% en moles]
P1	100	(0)	0	0,34	(0)
H1P1	68	32	0	-	32
H2P1	0	100	0	-	100
P2	70	(0)	30	2,2	(0)
H3P2	35	35	30	-	50
P3	70	(0)	30	0,8	(0)
H4P3	0	70	30	-	100
H5P3	35	35	30	-	51
H6P3	49	21	30	-	30
P4	70	(0)	30	4,1	(0)
H7P4	35	35	30	-	51
P5	60	(0)	40	0,9	(0)
H8P5	0	60	40	-	100
P6	80	(0)	20	0,7	(0)
H9P6	52	28	20	0,5	35

Notas al pie:

a) grupos N-CHO no hidrolizados de la N-vinilformamida utilizada en la polimerización calculados basándose en la cantidad de N-vinilformamida utilizada en la polimerización menos los grupos N-CHO hidrolizados de la N-vinilformamida utilizada en la polimerización

b) grupos N-CHO hidrolizados de la N-vinilformamida utilizada en la polimerización calculados basándose en la cantidad de N-vinilformamida utilizada durante la polimerización y un cierto grado de hidrólisis

c) acrilato de sodio en forma polimerizada calculado basándose en la cantidad de acrilato de sodio utilizado durante la polimerización

- 15 B) Preparación de las suspensiones o soluciones para rociamiento.

Para preparar las suspensiones o soluciones para rociamiento se añaden en forma sólida, mientras se agita, las soluciones acuosas correspondientes de los ejemplos que contienen el polímero mencionado y, en su caso, el almidón mencionado, en un recipiente de vidrio con una marca de 4 litros, en el que ya se encuentran 2 litros de agua potable. Para ello, en el caso de las soluciones acuosas de los ejemplos que contienen el polímero mencionado, se añade una cantidad de esta solución acuosa tal que se añaden 20 g o, en el caso de la combinación con almidón, 10 g de polímero con respecto al contenido de polímero. En el caso de una combinación con almidón, se añaden 10 g de almidón en función del contenido de sólidos del almidón. Después de la adición, se pone en suspensión o se disuelve. A continuación se añade agua potable hasta alcanzar la marca de 4 litros en el borde del recipiente. La producción de la suspensión de almidón puro se describe a continuación. La solución de referencia sin aditivos (= L(0) en la tabla TabB1) consiste únicamente en agua potable. Las composiciones de las soluciones de

rociamiento L se dan en la Tabla TabB1 y las de las suspensiones de rociamiento S en la Tabla TabB2.

#### Ejemplo S-St1: St1 (Almidón)

- 5 Se prepara una suspensión de almidón del almidón comercial Cargill\* tamaño 35802 (almidón catiónico, disponible de Cargill, polvo insoluble/parcialmente soluble en agua) suspendiendo 20 g del polvo sólido de este almidón en 2 litros de agua potable a temperatura ambiente y diluyendo aún más con agua potable hasta un volumen total de 4 litros. La concentración de almidón en la suspensión acuosa es de 5 g/l basándose en el contenido de sólidos. El pH de la suspensión acuosa es 7,3.

Tabla TabB1

Solución de rociamiento L	Aditivos contenidos	Polímero de concentración [g/l] <sup>c)</sup>
L0(-) <sup>a)</sup>	-	0
L1(P1) <sup>a)</sup>	P1	5
L2(H1P1) <sup>a)</sup>	H1P1	5
L3(H2P1) <sup>a)</sup>	H2P1	5
L4(H3P2) <sup>b)</sup>	H3P2	5
L5(H4P3) <sup>b)</sup>	H4P3	5
L6(H5P3) <sup>b)</sup>	H5P3	5
L7(H6P3) <sup>b)</sup>	H6P3	5
L8(P3) <sup>b)</sup>	P3	5
L9(H7P4) <sup>b)</sup>	H7P4	5
L10(H8P5) <sup>b)</sup>	H8P5	5
L11(H9P6) <sup>b)</sup>	H9P6	5
Notas al pie:		
a) comparativo		
b) de acuerdo con la invención		
c) concentración basada en el contenido de polímero de la solución acuosa del ejemplo		

10

Tabla TabB2

Suspensión de rociamiento S	Aditivos contenidos	Concentración de almidón [g/L]	Polímero de concentración [g/L] <sup>c)</sup>
S1(St1) <sup>a)</sup>	St1	5	-
S2(St1+P1) <sup>a)</sup>	St1 + P1	2,5	2,5
S3(St1+H1P1) <sup>a)</sup>	St1 + H1P1	2,5	2,5
S4(St1+H2P1) <sup>a)</sup>	St1 + H2P1	2,5	2,5
S5(St1+H3P2) <sup>b)</sup>	St1 + H3P2	2,5	2,5
S6(St1+H4P3) <sup>b)</sup>	St1 + H4P3	2,5	2,5
S7(St1+H5P3) <sup>b)</sup>	St1 + H5P3	2,5	2,5
S8(St1+H6P3) <sup>b)</sup>	St1 + H6P3	2,5	2,5
S9(St1 + P3) <sup>b)</sup>	St1 + P3	2,5	2,5
S10(St1+H7P4) <sup>b)</sup>	St1 + H7P4	2,5	2,5
S11(St1+H8P5) <sup>b)</sup>	St1 + H8P5	2,5	2,5
S12(St1+H9P6) <sup>b)</sup>	St1 + H9P6	2,5	2,5
Notas al pie de:			
a) comparativo			
b) de acuerdo con la invención			
c) concentración basada en el contenido de polímero de la solución acuosa del ejemplo			

C) Papeles

C-1) Caracterizaciones físicas

Determinación del contenido seco

Para determinar el contenido seco (TG), la masa de la muestra húmeda (MF) se determina a partir de una muestra de papel húmedo en una balanza rápida calibrada de platillo superior que se puede pesar hasta 0,01 g. La muestra de papel húmeda tiene preferentemente un área de al menos 10 cm x 10 cm. A continuación, la muestra de papel húmeda se coloca en un horno de secado calibrado, que puede mantener una temperatura establecida de  $\pm 2^\circ\text{C}$  de desviación, y se seca a una temperatura establecida de  $105^\circ\text{C}$  hasta obtener una masa constante. Esto ocurre normalmente después de 90 minutos. La muestra de papel seca todavía caliente se transfiere a continuación a un desecador que contiene un agente desecante adecuado, tal como gel de sílice. Después de enfriar a temperatura ambiente, se determina la masa de la muestra de papel seco (MT) en la escala mencionada anteriormente. El contenido seco de la muestra de papel se calcula de acuerdo con  $\text{TG} = 100 \cdot \text{MT} / \text{MF}$  y se expresa en % en peso. El valor porcentual suele indicarse con un decimal. Si este porcentaje ya no cambia con el primer decimal redondeado, esto es una indicación de que se ha logrado estabilidad de masa con contenidos secos del 1 al 100 % en peso. Para contenidos secos del 0 a menos del 1 % en peso, el segundo decimal redondeado del valor porcentual es la indicación correspondiente. El secado se realiza a presión ambiente, posiblemente 101,32 kPa, sin corrección por desviaciones debidas a las condiciones meteorológicas y al nivel del mar. Durante el proceso de secado se mantiene la presión del aire ambiente normal, posiblemente 101,32 kPa. No se realiza ninguna corrección para la presión del aire ligeramente diferente debido a las condiciones meteorológicas y al nivel del mar. En el caso de una muestra húmeda que aún no tiene la consistencia de una hoja, por ejemplo, una suspensión de pasta o una pasta de papel, la muestra húmeda se seca en un recipiente correspondiente con una gran superficie.

#### Resistencia interna de una hoja de papel seca obtenida

Una hoja de papel seca obtenida se examina después de su almacenamiento en una habitación climática a una temperatura constante de  $23^\circ\text{C}$  y un 50 % de humedad durante 12 horas. La resistencia interna se realiza mediante un procedimiento que cumple con la norma Tappi T833 pm-94. En este caso se cortan 10 tiras de papel con una anchura de 2,5 cm y una longitud de 12,7 cm a partir de dos hojas de papel en formato DIN A4, que se obtuvieron previamente a partir de la banda de papel seca de la máquina de prueba. Cada muestra de papel individual se fija a una placa de base independiente y a un soporte metálico mediante cinta adhesiva de doble cara. El soporte metálico se extrae con un péndulo, de modo que la muestra de papel a examinar se divide en un plano paralelo a la superficie del papel. Se mide la energía necesaria para este proceso. El dispositivo utilizado para la medición es una estación de prueba de unión interna de TMI (Testing Machines Inc. Islandia, Nueva York, EE. UU.). La cinta adhesiva de doble cara es un producto de 3M (anchura 25,4 mm, tipo Scotch No. 140). El dispositivo de medición suministra la energía necesaria para la división basándose en un área estandarizada en  $\text{J/m}^2$ . El valor medio se obtiene a partir de 10 mediciones individuales.

#### C-2) Producción de la materia prima del papel

La materia prima para la producción de papel es la pasta de papel que se produce batiendo bandas de papel en una separadora de celulosa. La pasta de papel se obtiene disolviéndola en agua potable y procesando mecánicamente las bandas de papel en la separadora de celulosa a aprox. el 3,5 - 4 % en peso de contenido seco obtenido. La pasta de papel presenta normalmente una finura de aproximadamente  $50^\circ$  Schopper Riegler. Las bandas de papel son papeles base para embalaje de la especificación "Testliner 2" con un peso base de  $120 \text{ g/m}^2$ , que proceden de Thurpapiert de Weinfelden (Suiza).

#### C-3) Producción de papeles con tratamiento por rociamiento de la banda de papel húmeda

Los papeles producidos consisten en dos capas: una capa superior con un gramaje de  $40 \text{ g/m}^2$  y una capa base con un gramaje de  $80 \text{ g/m}^2$ . Este papel se produce en una máquina papelera experimental de la Paper Technology Foundation (PTS) en Heidenau. Para permitir dos capas, la máquina de prueba está equipada con una caja de entrada adicional para el tamiz superior además de una caja de entrada para el tamiz inferior. La pasta de papel se diluye con agua potable hasta un contenido seco del 0,35 % en peso. A continuación, la pasta de papel se bombea a las dos cajas de entrada y desde allí se aplica al tamiz superior en forma de tamiz Fourdrinier y al tamiz inferior en forma de tamiz Fourdrinier. El tamiz para la capa superior y el tamiz para la capa base convergen en un ángulo de  $60^\circ$  y forman al final un hueco estrecho. La capa superior y la capa base entran en contacto y forman suficiente adherencia para desprenderse de los tamices que se desvían tras el hueco. Las capas débilmente adheridas entre sí corren hacia la sección de prensa y se comprimen entre sí en el lado opuesto a los tamices en la sección de prensa de la máquina, es decir, se prensan entre sí con deshidratación. La banda de papel resultante se envía luego a través de los cilindros calentados de la sección de secado, donde se pueden alcanzar picos de temperatura de hasta  $100^\circ\text{C}$ , y el papel seco se enrolla al final de la sección de secado. El contenido seco del papel seco obtenido es normalmente del 93-94 % en peso para el tipo de material descrito anteriormente, el gramaje especificado y una velocidad de la máquina de  $0,85 \text{ m}^2$  por minuto. Las presiones de contacto en la sección de prensa se pueden variar, dando como resultado diferentes contenidos secos después de la sección de prensa. Dependiendo de la presión de contacto en la máquina papelera de prueba, estos se sitúan entre el 40 % en peso y el 52 % en peso. El contenido seco antes de la prensa se puede variar usando un agente deshidratante químico y/o aplicando vacío a las partes inferiores de los tamices superior e inferior. Esto permite variar el contenido seco antes de la prensa en la máquina papelera experimental en un intervalo entre el 15 % en peso y el 22 % en peso.

Se utilizan tres configuraciones:

1. En la configuración "B", que es la configuración básica, se dosifica la cantidad de agente de retención (Percol 540, RTM BASF, poliacrilamida catiónicamente modificada, emulsionada en hidrocarburos y agua, densidad aprox. 1 g/cm<sup>3</sup>, valor de pH 3-6, color crema, contenido de sólidos 44 % en peso), muy bajo y es de aproximadamente 100 g de contenido de sólidos de agente de retención por tonelada de papel para el material total del que están hechos la capa superior y la capa base (0,01 % en peso). Se añade la misma cantidad relativa del mismo agente de retención a la capa superior y a la capa base. En estas condiciones, el contenido seco antes de la prensa es de aprox. el 15,8 % en peso.

2. En la configuración "V", en la que se utiliza vacío, el agente de retención y la cantidad de agente de retención permanecen constantes en 100 g por tonelada de papel como se indica en la configuración de acuerdo con el punto 1. Sin embargo, se aplica un vacío adicional a la parte inferior de cada tamiz después de las dos cajas de entrada. El vacío se ajusta de modo que se produzcan los efectos deseados en una medida suficiente sin alterar la formación. Esta situación corresponde a una configuración del vacío, que en este caso da lugar a un contenido seco de las bandas de papel húmedas delante de la prensa de aprox. el 18,2 % en peso.

3. En la configuración "R", en la que se utiliza agente de retención adicional, el vacío se desconecta después de la configuración en el punto 2. La cantidad de agente de retención en la configuración de acuerdo con el punto 1 se incrementa hasta aproximadamente 370 g de contenido de agente de retención sólido por tonelada de papel del material total (0,037 % en peso). El contenido seco de las bandas de papel mojadas antes de la prensa alcanza aprox. el 18,2 % en peso del valor previamente conseguido con vacío de acuerdo con el punto 2.

Para un tratamiento por rociamiento de la banda de papel húmeda con soluciones o suspensiones de rociamiento, la solución de rociamiento o la suspensión de rociamiento se rocía con una boquilla después de la prensa ("aP" = "después de la prensa") sobre una cara exterior plana de las capas que ya se han unido, aquí el exterior lo forma la base. Para ello se utiliza una boquilla de dos fluidos de la marca Schlick. La posición de la boquilla de rociamiento está a aproximadamente 20 cm delante de la línea de contacto de la banda de papel con el primer cilindro de la sección de secado. La presión para abrir la válvula de la boquilla y rociar la solución de rociamiento o la suspensión de rociamiento es de 1 bar. La anchura de rociamiento con cobertura uniforme es de 35 cm. Sin embargo, cuando se preparan las hojas de papel secas para su posterior análisis, no se tienen en cuenta los 5 cm del borde. La solución de rociamiento o la suspensión de rociamiento se rocían con dos cantidades de aplicación diferentes. La primera cantidad está en el entorno de 0,1 l/m<sup>2</sup>. Esto corresponde a una cantidad de aplicación de 0,5 g/m<sup>2</sup> a una concentración aproximada de 5 g/l. La segunda cantidad está en el entorno de 0,2 l/m<sup>2</sup>, lo que corresponde a una cantidad de aplicación de 1,0 g/m<sup>2</sup> a una concentración aproximada de 5 g/l. Debido a la alta dilución, se puede suponer que la densidad de la solución de rociamiento o de la suspensión de rociamiento es de aproximadamente 1 g/cm<sup>3</sup>.

#### C-4) Ensayos y medidas de los papeles secos obtenidos

Los papeles secos se producen en la máquina papelera como se describe en C-3), teniendo en cuenta la información respectiva en las tablas TabC1 - TabC3 sobre la concentración de la solución de rociamiento o dispersión de rociamiento y la configuración de la máquina. Las tablas TabC1 a TabC3 también proporcionan las resistencias internas medidas de las hojas de prueba de papel seco como se describe en C-1).

Tabla TabC1

"aP" - 0,1 l/m <sup>2</sup>		Resistencia interna [J/m <sup>2</sup> ]		
Ejemplo n.º	Solución de rociamiento	Configuración "B"	Configuración "V"	Configuración "R"
R1	L0(-) a)	147	139	142
C1-1	L1(P1) a)	163	156	168
C1-2	L2(H1P1) a)	162	157	159
C1-3	L3(H2P1) a)	165	156	161
C1-4	L4(H3P2) b)	292	346	338
C1-5	L5(H4P3) b)	263	331	335
C1-6	L6(H5P3) b)	265	314	322
C1-7	L7(H6P3) b)	265	313	321
C1-8	L8(P3) b)	262	335	329
C1-9	L9(H7P4) b)	266	318	312
C1-10	L10(H8P5) b)	266	313	316
C1-11	L11(H9P6) b)	263	314	317
Notas al pie: a) comparativa				
b) de acuerdo con la invención				

- 5 La tabla TabC1 muestra, en comparación con los ejemplos comparativos, que los papeles producidos con soluciones de rociamiento de acuerdo con la invención tienen una resistencia interna significativamente mejorada. Además, el aumento del contenido seco después de la sección de tamiz mediante presión negativa o una mayor cantidad de polímero de retención conduce a una mejora adicional de la resistencia interna de los papeles fabricados con soluciones de rociamiento de acuerdo con la invención, mientras que estas medidas tienen un efecto escaso e inconsistente en los ejemplos comparativos.

Tabla TabC2

"aP" - 0,1 l/m <sup>2</sup>		Resistencia interna [J/m <sup>2</sup> ]		
Ejemplo n.º	Solución de rociamiento	Configuración "B"	Configuración "V"	Configuración "R"
R2	L0(-) a)	149	158	156
C2-1	L1(P1) a)	174	167	173
C2-2	L2(H1P1) a)	171	165	173
C2-3	L3(H2P1) a)	173	163	172
C2-4	L4(H3P2) b)	312	383	371
C2-5	L5(H4P3) b)	281	351	363
C2-6	L6(H5P3) b)	279	339	345
C2-7	L7(H6P3) b)	277	338	340
C2-8	L8(P3) b)	303	349	353
C2-9	L9(H7P4) b)	296	348	342
C2-10	L10(H8P5) b)	285	334	342
C2-11	L11(H9P6) b)	289	341	338
Notas a pie de página: a) comparativa				
b) de acuerdo con la invención				

- 10 La Tabla TabC2 muestra que incluso cuando se duplica la cantidad de aplicación, los papeles producidos con soluciones de rociamiento de acuerdo con la invención tienen una resistencia interna significativamente mejorada en comparación con los ejemplos comparativos. El aumento del contenido seco después de la sección de tamiz mediante presión negativa o una mayor cantidad de polímero de retención conduce casi siempre a una mejora adicional de la resistencia interna de los papeles fabricados con soluciones de rociamiento de acuerdo con la invención, mientras que estas medidas tienen un efecto escaso e inconsistente en los ejemplos comparativos.
- 15

Tabla TabC3

"aP" - 0,1 l/m <sup>2</sup>		Resistencia interna [J/m <sup>2</sup> ]		
Ejemplo n.º	Solución de rociamiento	Configuración "B"	Configuración "V"	Configuración "R"
R1	L0(-) a)	147	139	142
C3-1	S1 (St1) a)	153	161	151
C3-2	S2(St1+P1) a)	154	153	171
C3-3	S3(St1+H1P1) a)	162	168	171
C3-4	S4(St1+H2P1) a)	155	148	162
C3-5	S5(St1+H3P2) b)	187	222	219
C3-6	S6(St1+H4P3) b)	191	219	225
C3-7	S7(St1+H5P3) b)	206	223	229
C3-8	S8(St1+H6P3) b)	195	231	219
C3-9	S9(St1+P3) b)	199	227	221
C3-10	S10(St1+H7P4) b)	197	238	241
C3-11	S11(St1+H8P5) b)	200	226	223
C3-12	S12(St1+H9P6) b)	197	217	223
Notas a pie de página: a) comparativa				
b) de acuerdo con la invención				

La Tabla TabC3 muestra, al igual que la Tabla TabC1 y la Tabla TabC2, que los papeles producidos con

dispersiones de rociamiento de acuerdo con la invención tienen una resistencia interna significativamente mejorada en comparación con los ejemplos comparativos. El aumento del contenido seco después de la sección de tamiz mediante presión negativa o una mayor cantidad de polímero de retención conduce a una mejora adicional de la resistencia interna de los papeles fabricados con dispersiones de rociamiento de acuerdo con la invención, mientras que estas medidas tienen un efecto escaso e inconsistente en los ejemplos comparativos. En comparación con la Tabla TabC1, la Tabla TabC3 muestra que reemplazar la mitad de la cantidad de polímeros utilizados con almidón catiónico ya no conduce a una mejora igual en la resistencia interna de los papeles.

Tabla TabC4

"aP" - 0,1 l/m <sup>2</sup>		Resistencia interna [J/m <sup>2</sup> ]		
Ejemplo n.º	Solución de rociamiento	Configuración "B"	Configuración "V"	Configuración "R"
R2	L0(-) a)	149	158	156
C4-1	S1 (St1) a)	159	167	164
C4-2	S2(St1+P1) a)	161	172	164
C4-3	S3(St1+H1P1) a)	174	168	171
C4-4	S4(St1+H2P1) a)	162	172	174
C4-5	S5(St1+H3P2) b)	205	235	241
C4-6	S6(St1+H4P3) b)	199	231	227
C4-7	S7(St1+H5P3) b)	214	236	238
C4-8	S8(St1+H6P3) b)	207	225	228
C4-9	S9(St1+P3) b)	209	238	229
C4-10	S10(St1+H7P4) b)	211	246	249
C4-11	S11(St1+H8P5) b)	212	234	229
C4-12	S12(St1+H9P6) b)	208	231	239
Notas a pie de página: a) comparativa				
b) de acuerdo con la invención				

La tabla TabC4 muestra que incluso cuando se duplica la cantidad de aplicación, los papeles producidos con suspensiones de rociamiento de acuerdo con la invención tienen una resistencia interna significativamente mejorada en comparación con los ejemplos comparativos. El aumento del contenido seco después de la sección de tamiz mediante presión negativa o una mayor cantidad de polímero de retención conduce a una mejora adicional de la resistencia interna de los papeles producidos con suspensiones de rociamiento de acuerdo con la invención, mientras que estas medidas tienen un efecto escaso e inconsistente en los ejemplos comparativos. En comparación con la tabla TabC2, la tabla TabC4 muestra que reemplazar la mitad de la cantidad de polímero usado con almidón catiónico ya no conduce a una mejora igual en la resistencia interna de los papeles.



## REIVINDICACIONES

1. Método para producir papel seco monocapa o multicapa, que contiene las etapas para un papel monocapa

(A) deshidratar una primera suspensión de pasta acuosa que tiene un contenido seco entre el 0,1 % en peso y el 6 % en peso en un primer tamiz, con lo que se forma una primera banda de pasta que tiene un contenido seco entre el 14 % en peso y el 25 % en peso,

(D-1) deshidratar la primera banda de pasta mediante prensado, con lo que se forma una primera banda de pasta parcialmente deshidratada,

(E-1) rociar la primera banda de pasta parcialmente deshidratada en al menos un lado de superficie con una solución de rociamiento o suspensión de rociamiento, con lo que se forma una primera banda de pasta parcialmente deshidratada y rociada,

(F-1) deshidratar la primera banda de pasta parcialmente deshidratada y rociada aplicando calor, con lo que se forma el papel monocapa seco,

o que contiene las etapas para un papel multicapa

(A) deshidratar una primera suspensión de pasta acuosa que tiene un contenido seco entre el 0,1 % en peso y el 6 % en peso en un primer tamiz, con lo que se forma una primera banda de pasta que tiene un contenido seco entre el 14 % en peso y el 25 % en peso,

(B) deshidratar una segunda suspensión de pasta acuosa que tiene un contenido seco entre el 0,1 % en peso y el 6 % en peso en un segundo tamiz, con lo que se forma una segunda banda de pasta que tiene un contenido seco entre el 14 % en peso y el 25 % en peso,

(C) unir la primera banda de pasta con la segunda banda de pasta de modo que las dos bandas de pasta se toquen entre sí en todo un lado de superficie, con lo que se forma un conjunto de capas,

(D-2) deshidratar el conjunto de capas mediante prensado, con lo que se forma un conjunto de capas parcialmente deshidratado,

(E-2) rociar el conjunto de capas parcialmente deshidratado en al menos un lado de superficie con una solución de rociamiento o suspensión de rociamiento, con lo que se forma un conjunto de capas rociado,

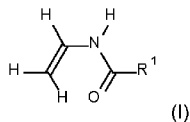
(F-2) deshidratar el conjunto de capas rociado aplicando calor, con lo que se forma el papel multicapa seco,

en donde la solución de rociamiento o suspensión de rociamiento contiene

(e-a) agua

(e-b) al menos un polímero P soluble en agua, que se puede obtener mediante polimerización de

(i) del 40 al 85 % en moles de un monómero de fórmula I



en la que  $R^1 = H$  o alquilo  $C_1-C_6$ ,

(ii) del 15 al 60 % en moles de uno o más monómeros etilénicamente insaturados que son diferentes de un monómero de fórmula I, siendo la cantidad total de todos los monómeros (i) y (ii) del 100 % en moles, y opcionalmente mediante una subsiguiente hidrólisis parcial o completa de las unidades de los monómeros de fórmula (I) polimerizadas en el polímero P con formación de grupos amino primarios o grupos amidina,

en donde la proporción de agua es de al menos el 75 % en peso con respecto a la solución de rociamiento o la suspensión de rociamiento.

2. Método de acuerdo con la reivindicación 1 para producir papel multicapa seco, que comprende las etapas

(A) deshidratar una primera suspensión de pasta acuosa que tiene un contenido seco entre el 0,1 % en peso y el 6 % en peso en un primer tamiz, con lo que se forma una primera banda de pasta que tiene un contenido seco

entre el 14 % en peso y el 25 % en peso,

(B) deshidratar una segunda suspensión de pasta acuosa que tiene un contenido seco entre el 0,1 % en peso y el 6 % en peso en un segundo tamiz, con lo que se forma una segunda banda de pasta que tiene un contenido seco entre el 14 % en peso y el 25 % en peso,

5 (C) unir la primera banda de pasta con la segunda banda de pasta de modo que las dos bandas de pasta se toquen entre sí en todo un lado de superficie con lo que se forma un conjunto de capas,

(D-2) deshidratar el conjunto de capas mediante prensado, con lo que se forma un conjunto de capas parcialmente deshidratado,

10 (E-2) rociar el conjunto de capas parcialmente deshidratado en al menos un lado de superficie con una solución de rociamiento o suspensión de rociamiento, con lo que se forma un conjunto de capas rociado,

(F-2) deshidratar el conjunto de capas rociado aplicando calor, con lo que se forma el papel multicapa seco.

3. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde la solución de rociamiento o la suspensión de rociamiento tiene un valor de pH de 5,5 o mayor.

15 4. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde para el papel monocapa en la etapa (D-1) la primera banda de pasta parcialmente deshidratada tiene un contenido seco entre el 35 % en peso y el 65 % en peso, y para el papel multicapa en la etapa (D-2) el conjunto de capas parcialmente deshidratado tiene un contenido seco entre el 35 % en peso y el 65 % en peso, y/o

20 en donde para el papel monocapa en la etapa (F-1), el papel monocapa seco tiene un contenido seco de al menos el 88 % en peso, y para el papel multicapa en la etapa (F-2), el papel multicapa seco tiene un contenido seco de al menos el 88 % en peso.

5. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el polímero P se puede obtener mediante polimerización de

(i) del 40 al 85 % en moles, preferentemente del 50 al 85 % en moles, de un monómero de fórmula I,

(ii) del 15 al 60 % en moles, preferentemente del 15 al 50 % en moles, de uno o más monómeros etilénicamente insaturados que son diferentes de un monómero de fórmula I,

en donde el uno o más monómeros etilénicamente insaturados se seleccionan de

30 (ii-1) ácido acrílico o ácido metacrílico o sus sales de metales alcalinos, alcalinotérreos o de amonio,

(ii-2) acrilonitrilo o metacrilonitrilo,

(ii-3) acetato de vinilo,

35 (ii-4) un ácido sulfónico monoetilénicamente insaturado, un ácido fosfónico monoetilénicamente insaturado, un mono o diéster monoetilénicamente insaturado de ácido fosfórico o un ácido carboxílico monoetilénicamente insaturado con de 4 a 8 átomos de carbono, que es diferente del ácido metacrílico, sus sales de metales alcalinos, alcalinotérreos o de amonio,

40 (ii-5) un monómero monoetilénicamente insaturado cuaternizado, un monómero monoetilénicamente insaturado que porta al menos un grupo amino secundario o terciario y cuyo al menos un grupo amino secundario o terciario está protonado a pH 7, o una amina sustituida con dialilo que tiene exactamente dos dobles enlaces etilénicos y está cuaternizado o protonado a pH 7, o su forma salina,

(ii-6) un monómero monoetilénicamente insaturado que no porta carga a pH 7 y es diferente del acrilonitrilo, metacrilonitrilo y acetato de vinilo, o un monómero etilénicamente insaturado cuyos exactamente dos dobles enlaces etilénicos están conjugados y que no porta carga a pH 7,

45 (ii-7) del 0 al 2 % en moles de un monómero que tiene al menos dos dobles enlaces etilénicamente insaturados que no están conjugados y que es diferente de una amina sustituida con dialilo que tiene exactamente dos dobles enlaces etilénicos,

(ii-8) del 0 al 10 % en moles de un monómero etilénicamente insaturado que es diferente de los monómeros

(ii-1) a (ii-7),

en donde la cantidad total de todos los monómeros (i) y (ii-1) a (ii-8) es del 100 % en moles y el % en moles se refiere a la cantidad total de todos los monómeros (i) y (ii-1) a (ii-8), y opcionalmente hidrolizando posteriormente parcial o completamente las unidades de los monómeros de fórmula (I) polimerizadas en el polímero P para formar grupos amino primarios o grupos amidina, con lo que en presencia de unidades polimerizadas de acetato de vinilo, estas también se hidrolizan parcialmente o completamente.

6. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el uno o más monómeros etilénicamente insaturados contienen

(ii-1) del 15 al 50 % en moles de ácido acrílico o ácido metacrílico o sus sales de metales alcalinos, metales alcalinotérreos o de amonio, y/o

(ii-2) del 0 al 35 % en moles de acrilonitrilo o metacrilonitrilo, y/o

(ii-3) del 0 al 35 % en moles de acetato de vinilo, y/o

(ii-4) del 0 al 10 % en moles de un ácido sulfónico monoetilénicamente insaturado, un ácido fosfónico monoetilénicamente insaturado, un mono o diéster monoetilénicamente insaturado de ácido fosfórico o un ácido carboxílico monoetilénicamente insaturado con de 4 a 8 átomos de carbono que es diferente del ácido metacrílico, o sus sales de metales alcalinos, metales alcalinotérreos o de amonio, y/o

(ii-5) del 0 al 20 % en moles de un monómero monoetilénicamente insaturado cuaternizado, un monómero monoetilénicamente insaturado que porta al menos un grupo amino secundario o terciario y cuyo al menos un grupo amino secundario o terciario está protonado a pH 7, o un amina sustituida con dialilo, que tiene exactamente dos dobles enlaces etilénicos y está cuaternizada o protonada a pH 7, o su forma salina, y/o

(ii-6) del 0 al 35 % en moles de un monómero monoetilénicamente insaturado que no porta carga a pH 7 y es diferente del acrilonitrilo, metacrilonitrilo y acetato de vinilo, o un monómero etilénicamente insaturado cuyos exactamente dos dobles enlaces están conjugados, que no porta carga a pH 7 y es diferente del acrilonitrilo, metacrilonitrilo y acetato de vinilo, y/o

(ii-7) del 0 al 1 % en moles de un monómero que tiene al menos dos dobles enlaces etilénicamente insaturados que no están conjugados y que es diferente de una amina sustituida con dialilo que tiene exactamente dos dobles enlaces etilénicos, y/o

(ii-8) del 0 al 5 % en moles de un monómero etilénicamente insaturado que es diferente de los monómeros (i) y (ii-1) a (ii-7),

en donde % en moles se refiere al número total de todos los monómeros usados en la polimerización y el número total de todos los monómeros es del 100 % en moles.

7. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el polímero P se puede obtener mediante polimerización de

(i) del 50 al 85 % en moles de un monómero de fórmula I

(ii-1) del 15 al 50 % en moles de ácido acrílico o ácido metacrílico o sus sales de metales alcalinos, alcalinotérreos o de amonio,

(ii-2) del 0 al 35 % en moles de acrilonitrilo o metacrilonitrilo

en donde la cantidad total de todos los monómeros (i) y (ii-1) a (ii-2) es del 100 % en moles y el % en moles se refiere a la cantidad total de todos los monómeros (i) y (ii-1) a (ii-2), y opcionalmente hidrolizando a continuación parcial o completamente las unidades de los monómeros de fórmula (I) polimerizadas en el polímero P para formar grupos amino primarios o grupos amidina.

8. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde para el papel monocapa en la etapa (A) la deshidratación se lleva a cabo hasta un contenido seco del 17 % en peso al 22 % en peso, y para el papel multicapa en las etapas (A) y (B) se deshidrata cada una hasta un contenido seco del 17 % en peso al 22 % en peso.

9. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde para el papel monocapa, se añade un polímero orgánico (a-c) como agente de retención a la primera suspensión acuosa de pasta que contiene (a-a) agua y (a-b) la primera pasta antes de la deshidratación en la etapa (A) y, para el papel multicapa, se añade un polímero orgánico (a-c) como agente de retención a la primera suspensión acuosa de pasta que contiene (a-a) agua y (a-b) la primera pasta antes de la deshidratación en la etapa (A) y se añade un polímero orgánico (b-c) como agente de retención a la segunda suspensión acuosa de pasta que contiene (b-a) agua y (b-b) segunda pasta, antes de la deshidratación en la etapa (B), siendo preferentemente la cantidad de polímero orgánico (a-c) añadido del 0,001 % en peso al 0,2 % en peso basándose en la primera pasta (a-b) y preferentemente para el papel multicapa, siendo preferentemente la cantidad de polímero orgánico (a-c) añadido del 0,001 % en peso al 0,2 % en peso basándose en la primera pasta (a-b) y preferentemente la cantidad de polímero orgánico añadido (b-c) es del 0,001 % en peso al 0,2 % en peso basándose en la segunda pasta (b-b).

10. Un método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, en donde, para el papel monocapa, en la etapa (A) la primera suspensión de pasta se aplica al primer tamiz con una parte superior del primer tamiz y una parte inferior del primer tamiz sobre la parte superior del primer tamiz y se apoya la deshidratación aplicando una presión negativa en la parte inferior del primer tamiz, y para el papel multicapa en la etapa (A) la primera suspensión de pasta se aplica al primer tamiz con una parte superior del primer tamiz y una parte inferior del primer tamiz sobre la parte superior del primer tamiz y se apoya la deshidratación aplicando una presión negativa en la parte inferior del primer tamiz, en la etapa (B) se aplica la segunda suspensión de pasta al segundo tamiz con una parte superior del segundo tamiz y una parte inferior del segundo tamiz sobre la parte superior del segundo tamiz y se apoya la deshidratación aplicando una presión negativa a la parte inferior del segundo tamiz, o en la etapa (A) la primera suspensión de pasta y en la etapa (B) la segunda suspensión de pasta se aplica a la parte superior del primer tamiz y a la parte superior del segundo tamiz correspondientes y se apoya la deshidratación respectiva aplicando una presión negativa a la parte inferior del primer tamiz y la parte inferior del segundo tamiz correspondientes.

11. Un método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, en donde para el papel monocapa el método se lleva a cabo en una máquina papelera, cuyo equipo tiene una primera sección de tamiz con el primer tamiz, que tiene una parte superior de primer tamiz y una parte inferior de primer tamiz, una sección de prensa, un dispositivo de rociamiento que contiene la solución de rociamiento o suspensión de rociamiento, y una sección de secado con cilindros calentados, y en la máquina papelera estos se disponen en el orden la primera sección de tamiz y la segunda sección de tamiz, seguidas por el dispositivo de rociamiento, a continuación la sección de prensa y a continuación la sección de secado, y para el papel multicapa el método se lleva a cabo en una máquina papelera, cuyo equipo tiene una primera sección de tamiz con el primer tamiz, que tiene una parte superior de primer tamiz y una parte inferior de primer tamiz, una segunda sección de tamiz con el segundo tamiz, que tiene una parte superior de segundo tamiz y una parte inferior de segundo tamiz, una sección de prensa, un dispositivo de rociamiento que contiene la solución de rociamiento o suspensión de rociamiento, y una sección de secado con cilindros calentados, y en la máquina papelera estos se disponen en el orden la primera sección de tamiz y la segunda sección de tamiz, seguidas por el dispositivo de rociamiento, a continuación la sección de prensa y a continuación la sección de secado.

12. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde para el papel monocapa en la etapa (E-1) la solución de rociamiento o la suspensión de rociamiento para el rociamiento se coloca bajo una sobrepresión de 0,5 a 4,5 bar en comparación con la presión ambiente, y para el papel multicapa en la etapa (E-2), la solución de rociamiento o suspensión de rociamiento para el rociamiento se coloca bajo una sobrepresión de 0,5 a 4,5 bar en comparación con la presión ambiente.

13. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en donde el contenido seco se determina secando a 105 °C hasta masa constante.