

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 483 515**

51 Int. Cl.:

C08F 251/00 (2006.01)

C08L 51/02 (2006.01)

C09D 151/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.02.2004** **E 10180072 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.05.2014** **EP 2258735**

54 Título: **Copolímeros de injerto de almidón catiónicos**

30 Prioridad:

28.02.2003 DE 10308753

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

06.08.2014

73 Titular/es:

KEMIRA OYJ (100.0%)
Porkkalankatu 3
00180 Helsinki, FI

72 Inventor/es:

HAUSCHEL, BERND;
THIELE, BERND;
HÜBBE, THOMAS y
JANSEN, BERNHARD

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 483 515 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

Copolímeros de injerto de almidón catiónicos.

El presente invento se refiere a un procedimiento para la preparación de unos copolímeros de injerto de almidón catiónicos, que son apropiados para conseguir el aumento de la resistencia mecánica en seco del papel.

5 Dentro del concepto de la resistencia mecánica en seco del papel se suman diferentes parámetros de resistencia mecánica, que son determinados en un papel seco, tales como la carga de rotura en seco, la resistencia mecánica al reventamiento, resistencia al hendimiento o respectivamente la resistencia mecánica en la dirección z, la rigidez, la estabilidad frente al pandeo y la resistencia mecánica superficial (compárese la referencia "Dry Strength Additives" [Aditivos para la resistencia mecánica en seco], coordinador de edición W. F. Reynolds, TAPPI Press
10 1980, Atlanta). Con el fin de aumentar la resistencia mecánica en seco, se le pueden añadir al papel ciertos aditivos. La resistencia mecánica en seco, junto a la resistencia mecánica propia de las fibras de celulosa propiamente dichas, es determinada en primer término mediante enlaces de puentes de hidrógeno dentro de la hoja de papel. Por lo tanto, se han acreditado unos aditivos hidrófilos poliméricos, que forman con las fibras de celulosa unos enlaces de puentes de hidrógeno y de esta manera pueden aumentar el área de la superficie de contacto entre las
15 fibras de celulosa. Unos ejemplos típicos de ellos son los almidones, los galactomananos, las poli(acrilamidas), las carboximetilcelulosas y los poli(alcoholes vinílicos).

Los aditivos para el aumento de la resistencia mecánica en seco, que se denominan también "agentes de resistencia en seco", se pueden añadir a la masa de papel y/o se pueden aplicar sobre la superficie del papel. Para el empleo en la masa se emplean o bien unos polímeros autorretenedores catiónicos o sino se utilizan unos
20 polímeros aniónicos o anfóteros en combinación con un agente de fijación catiónico. En el caso del empleo sobre la superficie, la carga eléctrica necesaria para la fijación no tiene ninguna importancia, de manera tal que en el presente caso se pueden emplear unos polímeros que prácticamente no están cargados eléctricamente, tales como un poli(cloruro de vinilo). Los almidones y los galactomananos, que se emplean como agentes de resistencia en seco en la masa, están usualmente modificados catiónicamente. Las poli(acrilamidas) pasan a emplearse en una
25 forma aniónica, anfótera o catiónica, siendo combinadas unas poli(acrilamidas) anfóteras o respectivamente aniónicas, en el caso del empleo en la masa, usualmente junto con un agente de fijación, con el fin de conseguir una buena retención en el papel.

En el documento de patente de los EE.UU. US 4 400 496 se describen unos polímeros de injerto constituidos sobre la base de un almidón y de acrilamida, sirviendo el almidón como la base para el injerto y estando constituidos los
30 ramales de injerto o bien solamente por acrilamida, es decir que son no iónicos o estando constituidos estos ramales por acrilamida y ácido acrílico, es decir que son aniónicos. Tales productos, cuando ellos se añaden como agentes de resistencia en seco a la masa de papel, deben de ser combinados con un agente de fijación, con el fin de garantizar una retención suficiente. El documento de solicitud de patente europea EP-A 194 987 describe unos polímeros de injerto de almidón catiónicos como agentes de resistencia en seco del papel, siendo utilizado el
35 almidón como la base para el injerto y estando constituidos los ramales del injerto a base de unos fragmentos catiónicos de poli(acrilamida). Esto se consigue mediante el recurso de que la acrilamida es injertada en común con un monómero vinílico catiónico. Los productos descritos se pueden usar en la masa de papel sin ningún agente de fijación. En tal caso se consigue un aumento significativo de la carga de rotura en seco. Los documentos US 4028290, EP 0147380 y US 5886124 divulgan la preparación a base de una etapa de polímero de injerto de almidón
40 (polimerización de monómeros en presencia de un almidón).

Se encontró por fin, de modo sorprendente, que unos polímeros de injerto de almidón catiónicos, cuyos ramales de injerto se componen de manera preferida predominantemente a base de acrilamida y/o metacrilamida, se pueden mejorar todavía más en su efecto como agentes de resistencia en seco, cuando durante la polimerización por injerto de acrilamida o respectivamente de metacrilamida se emplean en común un monómero vinílico catiónico y
45 eventualmente otros monómeros vinílicos monofuncionales que sirven como agentes reticulantes con una funcionalidad de 2 o más alta.

El presente invento se refiere por lo tanto a un procedimiento para la preparación de un polímero de injerto de almidón catiónico constituido sobre la base de los monómeros a) hasta d)

- a) 20 - 80 % en peso de acrilamida, metacrilamida o unas mezclas de ellas,
- 50 b) 3 - 20 % en peso de por lo menos un monómero vinílico de carácter básico o catiónico,
- c) 0 - 1,5 % en peso de por lo menos un agente reticulante bifuncional o de funcionalidad más alta,
- d) 0 - 10 % en peso de por lo menos un monómero vinílico no iónico o aniónico, que se diferencia de los monómeros expuestos dentro de a) hasta c), en presencia de una base para el injerto e)
- e) 15 - 70 % en peso de por lo menos un almidón o de un derivado de almidón, como se reivindica en las
55 reivindicaciones 1 hasta 5 de esta patente.

Los polímeros de injerto de almidón son obtenibles mediante una polimerización por radicales de los monómeros a) hasta d) en presencia de la base para el injerto e).

Como unos monómeros mencionados dentro de a) entran en cuestión acrilamida, metacrilamida y unas mezclas arbitrarias de estos dos monómeros. De manera preferida se emplea acrilamida pura.

- 5 Como unos monómeros mencionados dentro de b) entran en cuestión unos compuestos vinílicos que tienen un doble enlace polimerizable por radicales, que o bien llevan una carga eléctrica catiónica permanente, p.ej. en la forma de un grupo de amonio, o contienen un grupo de carácter básico, que ya en unas condiciones débilmente ácidas (a un pH de 2,5 - 6) se presenta en un estado por lo menos parcialmente protonado. Por ejemplo, se pueden emplear N,N-acrilatos o respectivamente -metacrilatos de dialquilaminoalquilo o N,N-dialquilaminoalquil-acrilamidas o respectivamente -metacrilamidas así como sus respectivos productos de cuaternización. Unos ejemplos concretos de ellos son N,N-acrilato de dimetilaminoetilo, N,N-metacrilato de dimetilaminoetilo, N,N-acrilato de dietilaminoetilo, N,N-metacrilato de dietilaminoetilo, N,N-dimetilaminopropil-acrilamida, N,N-dimetilaminopropil-metacrilamida así como las correspondientes sales cuaternarias de amonio, que se pueden preparar a partir de los compuestos que se acaban de mencionar, p.ej. por reacción con unos habituales reactivos de cuaternización tales como cloruro de metilo, sulfato de dimetilo, epiclorhidrina o cloruro de bencilo, o tales como, por ejemplo, cloruro de 2-(acrilóiloxi)etil-trimetilamonio, cloruro de 2-(metacrilóiloxi)etil-trimetil-amonio, cloruro de 3-(acrilamido)propil-trimetil-amonio, cloruro de 3-(metacrilamido)propil-trimetil-amonio, cloruro de 2-(acrilóiloxi)etil-bencil-dimetil-amonio y cloruro de 2-(metacrilóiloxi)etil-bencil-dimetil-amonio. Otros ejemplos de unos apropiados monómeros, que se mencionan dentro de b), son vinil-piridina y cloruro de dialil-dimetil-amonio. De manera preferida se emplean unos monómeros permanentemente catiónicos. Son especialmente preferidos en este contexto cloruro de 2-(acrilóiloxi)etil-trimetil-amonio, cloruro de 2-(metacrilóiloxi)etil-trimetil-amonio y cloruro de dialil-dimetil-amonio.

Como unos monómeros mencionados dentro de c) se pueden emplear p.ej. los que tienen una solubilidad en agua de por lo menos 3 g/l a 23°C, por ejemplo unos compuestos divinílicos tales como N,N'-metilen-bisacrilamida, o diacrilato así como dimetacrilato de etilenglicol. De manera preferida se emplea N,N'-metilen-bisacrilamida.

- 25 Como un monómero mencionado dentro de d) entran en cuestión unos compuestos vinílicos no iónicos o respectivamente aniónicos, tales como p.ej. estireno, ciertos ésteres de ácido acrílico, ciertos ésteres de ácido metacrílico, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, N-vinil-formamida, acrilato o respectivamente metacrilato de hidroxietilo, y por lo demás ciertos ésteres de ácido acrílico o respectivamente de ácido metacrílico, que se pueden obtener por reacción de por lo menos 2 equivalentes de óxido de etileno, así como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, anhídrido de ácido maleico, ácido vinil-sulfónico y ácido estireno-sulfónico. Sin embargo, de manera preferida, la proporción de los monómeros que se mencionan dentro de d) es de < 3 % en peso, referida a la suma de a) hasta e).

- Si es que se utiliza un monómero aniónico expuesto dentro de d), entonces su cantidad en relación con la proporción del monómero catiónico expuesto dentro de b), se escoge de tal manera que como máximo se empleen 0,66 moles de un monómero aniónico, referido a 1 mol de un monómero catiónico. De esta manera, se obtienen exclusivamente unos productos que tienen una carga catiónica en exceso.

- 40 Como unos almidones mencionados dentro e) entran en consideración de manera preferida los que están constituidos sobre la base de almidones de patata, arroz, trigo, maíz o tapioca. Usualmente, no se emplea ningún almidón natural, sino preferiblemente los que ya han sido reducidos en su peso molecular mediante una degradación parcial y/o los que se habían obtenido por derivatización. Por lo demás, entran en cuestión unos almidones en los que se habían combinado ambas etapas de modificación, es decir los que están parcialmente degradados y adicionalmente derivatizados. Unos métodos típicos para la degradación de los almidones son p.ej. un tratamiento enzimático, de oxidación, térmico o también hidrolítico. Unos ejemplos de apropiados derivados de almidones son unos hidroxietil-almidones o unos almidones catiónicos. Como un almidón catiónico se entienden, entre otros, unos éteres de almidones, que contienen grupos de amonio cuaternario. Son preferidos en el sentido del presente invento unos hidroxietil-almidones y unos almidones catiónicos y son preferidos especialmente unos almidones catiónicos previamente degradados, en cada caso con un grado de sustitución DS > 0,01.

- La polimerización se lleva a cabo usualmente en un medio acuoso en el intervalo de valores de pH desde neutros hasta ácidos, de manera preferida en el intervalo de pH de 2,5 - 6. El valor del pH puede ser en tal caso ajustado a un apropiado valor, antes del comienzo de la polimerización, mediante la adición de unas pequeñas cantidades de ácidos inorgánicos o de ácidos orgánicos, tales como p.ej. ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido fórmico o ácido acético. El almidón, por regla general es dispuesto previamente de manera total en una suspensión o respectivamente solución acuosa y los otros monómeros son añadidos o bien en un procedimiento discontinuo (por tandas) o en un procedimiento de afluencia y son convertidos químicamente mediante unos apropiados agentes iniciadores en una polimerización por radicales. En el documento EP-A 194 987 se describe como un procedimiento típico el que consiste en que se disponen previamente en forma de una mezcla un almidón engrudado, un

monómero no iónico y otro monómero catiónico en forma de mezcla y la polimerización se inicia y se lleva a cabo por medio de la adición de un agente iniciador.

El invento se refiere también a un procedimiento para la preparación del polímero de injerto de almidón de acuerdo con el invento, que **está caracterizado por que** se polimerizan por radicales los componentes a) hasta e) en el seno de agua en presencia de unos agentes iniciadores del tipo de radicales.

El invento se refiere además a un procedimiento para la preparación de un polímero de injerto de almidón catiónico, **caracterizado por que** los monómeros a) hasta d)

- a) 20 - 80 % en peso de acrilamida, metacrilamida o unas mezclas de ellas,
- b) 3 - 20 % en peso de por lo menos un monómero vinílico de carácter básico o catiónico,
- c) 0 - 1,5 % en peso de por lo menos un agente reticulante bifuncional o de funcionalidad más alta,
- d) 0 - 10 % en peso de por lo menos un monómero vinílico no iónico o aniónico, que se diferencia de los monómeros que se exponen dentro de a) hasta c)

se polimerizan por radicales en presencia de

- e) 15 -70 % en peso de por lo menos un almidón o de un derivado de almidón,

caracterizado por que, en una primera etapa, se polimeriza por radicales como la base para el injerto el componente e) en el seno de agua con por lo menos un 30 % en peso de la cantidad total del componente b) y a continuación, en una segunda etapa, se polimerizan por radicales los demás componentes a), c), d) y la cantidad restante de b) en presencia de la mezcla de reacción que ha resultado en la primera etapa, y la suma de a) hasta e) proporciona un 100 % en peso.

Son asimismo objeto del invento los polímeros de injerto de almidón catiónicos que son obtenibles de acuerdo con este procedimiento.

De manera preferida, este procedimiento de dos etapas se lleva a cabo de tal manera que, en una primera etapa, el monómero vinílico mencionado dentro de b) se polimeriza por radicales mediante la adición de un agente iniciador en presencia del componente mencionado dentro e), siendo la temperatura de reacción por lo menos de 70°C, siendo la duración de la polimerización por lo menos de 15 min y siendo la cantidad del agente iniciador de por lo menos 2,0 % en peso, referido a la cantidad total del monómero mencionado dentro de b) y, en una segunda etapa, se hacen reaccionar los restantes monómeros en presencia de la mezcla de reacción resultante.

De manera preferida, en este caso, el almidón previamente dispuesto en agua se calienta hasta un valor situado por encima de su temperatura de engrudado, antes de que se inicie la primera etapa de polimerización. El usual intervalo de temperaturas para ambas etapas de polimerización es el de 70 – 100°C. La temperatura puede también ser más alta, cuando se trabaja a sobrepresión en un reactor a presión. La duración usual de la polimerización para la primera etapa es de 0,25 - 1,5 h, y la usual para la segunda etapa es de 0,5 - 4 h. En tal caso, los monómeros y los agentes iniciadores pueden ser añadidos en cada caso en una o varias porciones a lo largo de la duración de la polimerización, o también pueden ser añadidos dosificadamente de un modo continuo. La polimerización se agita a fondo en una atmósfera inerte, p.ej. bajo nitrógeno.

Como agentes iniciadores para la polimerización se utilizan, entre otros, unos agentes iniciadores por radicales, de manera preferida unos compuestos peroxídicos o azoicos. Unos ejemplos de ellos son peróxido de hidrógeno, los peroxodisulfatos de sodio, potasio y amonio, peróxido di-terc.-butilo, peróxido de dibenzoilo, el dinitrilo de ácido azoisobutírico, 2,2'-azobis(2-metil-butironitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetil-valeronitrilo) y el dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2-amidino-propano). Entre éstos se prefieren unos agentes iniciadores que tienen una solubilidad en agua de > 1 % en peso a 23°C, tales como p.ej. peróxido de hidrógeno y los peroxodisulfatos de potasio y amonio.

Por lo demás, entran en cuestión como agentes iniciadores unos denominados sistemas de iniciadores redox, en cuyos casos los mencionados agentes iniciadores por radicales se emplean en común con un agente reductor. Ejemplos de unos apropiados agentes reductores son sulfito de sodio, piro-sulfito de sodio, hidrógeno-sulfito de sodio, ditionito de sodio, formaldehído-sulfoxilato de sodio así como ácido ascórbico. Además de ello, los mencionados agentes iniciadores por radicales se pueden combinar también con unas sales de metales pesados, tales como ciertas sales de cerio(IV), manganeso o hierro, para formar un apropiado sistema redox. Entran en cuestión por lo demás unos sistemas de agentes iniciadores ternarios, que se componen de ciertos agentes iniciadores por radicales, ciertos agentes reductores y una sal de un metal pesado.

Si se utiliza un sistema redox binario constituido a base de un agente iniciador por radicales y de un agente reductor, entonces el agente reductor es dispuesto previamente de modo preferido antes del comienzo de la polimerización.

Se utiliza para la primera etapa de polimerización preferentemente una proporción del agente iniciador por radicales de 2,0 - 4,5 % en peso, referida a la cantidad total del monómero b).

En conjunto las condiciones de la reacción se escogen preferentemente de una manera tal que se hace reaccionar por lo menos un 50 % en peso del monómero b) durante la primera etapa de polimerización del procedimiento de dos etapas. El grado de conversión al final de la primera etapa se puede determinar mediante unos métodos conocidos por un experto en la especialidad, tales como p.ej. una HPLC (cromatografía de fase líquida de alto rendimiento) o una espectroscopia de ^1H -RMN (resonancia magnética nuclear de protón).

Durante todo el proceso de preparación, la mezcla de reacción es mezclada a fondo usualmente con unos apropiados equipos de agitación o respectivamente de mezcladura, de manera tal que los componentes añadidos sean distribuidos homogéneamente con la mayor rapidez que sea posible. Después de haberse terminado la adición de los monómeros y del agente iniciador de la segunda etapa de polimerización, se deja que la mezcla de reacción reaccione posteriormente de manera usual durante un cierto tiempo con el fin de completar la polimerización. De manera preferida, a continuación de este período de tiempo de reacción posterior, se añade de nuevo una determinada cantidad de un agente iniciador, con el fin de polimerizar lo más ampliamente que sea posible, con el fin de polimerizar lo más ampliamente que sea posible los monómeros restantes que todavía se encuentran en la mezcla de reacción. Después de otro período de tiempo de reacción posterior, el valor del pH de la resultante solución de polímero se puede ajustar por adición de unas bases apropiadas. De manera preferida, se ajusta en este caso un valor situado en el intervalo de 4 - 7; unas bases preferidas son ciertos hidróxidos y acetatos de metales alcalinos. Por lo demás, se pueden añadir todavía además unas sustancias tamponadoras, con el fin de estabilizar el valor del pH a lo largo del período de tiempo de almacenamiento.

La concentración de las soluciones de los polímeros de injerto que se han preparado después del procedimiento de dos etapas es de manera preferida de 5 - 25 % en peso y en particular de 12 - 22 % en peso. La viscosidad de las soluciones resultantes es de manera preferida de < 5.000 mPas, medida a 23°C mediante un viscosímetro rotatorio.

Con el fin de aumentar la estabilidad en almacenamiento de las resultantes soluciones de polímeros, al final del proceso de preparación se puede añadir un agente biocida, con el fin de conseguir una protección eficaz contra la infestación por hongos y bacterias. De manera preferida, para esto se añaden unos agentes biocidas constituidos sobre la base de unas isotiazolinonas o respectivamente benzoisotiazolinonas, o unos agentes biocidas que desprenden formaldehído.

Los polímeros de injerto de almidón catiónicos conformes al invento son apropiados en principio para la consolidación en seco de todos los papeles habituales, pudiendo ellos ser empleados tanto en la masa, es decir se pueden añadir a la pasta papelera antes de la formación de las hojas, y pudiendo también ser aplicados sobre la superficie de la banda continua de papel, p.ej. mediante una prensa de encolado, mediante una prensa de películas o por atomización.

La mayoría de los habituales sistemas de pastas papeleras se componen de materiales fibrosos, materiales de carga minerales y agua. Existen también unos sistemas de pastas papeleras exentas de materiales de carga. Como materiales fibrosos entran en consideración en el sentido del invento todos los tipos habituales, tales como unas pastas papeleras blanqueadas y no blanqueadas, las que están exentas de madera y las que contienen madera, las que contienen papel viejo y que han sido desprovistas de tinta (destintadas). Unos ejemplos de habituales materiales de carga son caolín, CaCO_3 natural o precipitado, talco y dióxido de titanio.

En una preferida forma de realización, los polímeros de acuerdo con el invento se emplean en la masa, extendiéndose ellos, a causa de su carga catiónica, ampliamente sobre las fibras de celulosa. Los polímeros de acuerdo con el invento se pueden emplear tanto en el caso de un modo de funcionamiento en condiciones ácidas como también en el caso de un modo de funcionamiento neutro. Las usuales proporciones añadidas (calculadas como material sólido polimérico) son de 0,05 - 2 % en peso, referidas a una pasta papelera seca. Eventualmente, los polímeros de acuerdo con el invento pueden ser combinados también con unos agentes de resistencia en húmedo provisionales o permanentes, con lo que se consigue la formación de una aumentada resistencia mecánica en húmedo y en seco. Los polímeros conformes al invento son muy bien apropiados para la combinación con unos agentes de resistencia en húmedo catiónicos. Ejemplos de ellos son unas resinas de urea o respectivamente de melamina y formaldehído, unas resinas de poliaminas o respectivamente de poli(amido-aminas) y de epiclorhidrina, unas poli(acrilamidas) catiónicas glioxaladas, tal como se describen p.ej. en el documento US-A 4 605 702, así como unos poliisocianatos hidrofílicos, tal como se describen p.ej. en los documentos EP-A 582 166 y EP-A 944 886.

En otra forma preferida de realización, los polímeros conformes al invento son aplicados sobre la superficie de la banda continua de papel, usualmente mediante unos apropiados equipos aplicadores, tales como una prensa de encolado o una prensa de películas. Las usuales proporciones añadidas (calculadas como material sólido polimérico) son de 0,05 - 2 % en peso, referidas a una pasta papelera seca. En el caso de este modo de efectuar la aplicación, los polímeros conformes al invento se pueden combinar con otros habituales agentes químicos para

papeles, que se emplean en la superficie, en particular con unos almidones y unos agentes de encolado superficial. Es menos apropiada la combinación con unos agentes aclaradores ópticos, puesto que el efecto aclarador es disminuido por el polímero catiónico. En el caso de la utilización conjunta de unos agentes aclaradores, se emplean de manera preferida unos agentes aclaradores no iónicos y/o catiónicos. Por lo demás, los polímeros conformes al invento se pueden combinar también con los agentes de resistencia en húmedo provisionales o respectivamente permanentes que se acaban de describir, cuando adicionalmente a la elevación de la resistencia mecánica en seco se desea también un aumento de la resistencia mecánica en húmedo.

Junto al aumento de la resistencia mecánica en seco, es decir de la carga de rotura en seco, de la resistencia mecánica al reventamiento, de la resistencia mecánica al hendimiento, de la rigidez y de la estabilidad frente al pandeo, los polímeros conformes al invento son también muy bien apropiados para la disminución de las cantidades de polvos finos y de los arranques, lo cual es ventajoso para la imprimibilidad en el caso de una serie de procedimientos de impresión usuales. Por lo demás, los agentes de resistencia en seco conformes al invento, en el caso del empleo en la masa, son apropiados para el mejoramiento de la retención de materiales de carga y materiales finos así como para la aceleración de la deshidratación. Además de ello, los agentes de resistencia en seco conformes al invento se pueden combinar con los agentes sintéticos de encolado en la masa, dímeros de alquil-cetenas (AKD) y anhídridos de ácidos alquenil-succínicos (ASA), puesto que ellos apoyan a la retención de estos productos en el caso del empleo en masa y también pueden emplear como unos denominados promotores catiónicos, es decir que pueden acelerar la reacción de los AKD o respectivamente de los ASA con las fibras de celulosa.

Frente a los productos empleados con frecuencia para el aumento de la resistencia mecánica en seco que están constituidos sobre la base de poli(acrilamidas) glioxaladas, los agentes de resistencia en seco conformes al invento tienen la ventaja de una estabilidad en almacenamiento que ha aumentado manifiestamente.

Ejemplos

Ejemplos de preparación

(todos los datos porcentuales, siempre y cuando que no se señale otra cosa distinta, están en % en peso)

Para todos los Ejemplos de preparación se utilizaron unos almidones de patata catiónicos degradados en el peso molecular. En particular, los almidones utilizados tenían las siguientes características en lo referente al modo de la degradación del peso molecular así como al grado de sustitución con grupos catiónicos:

	Modo de la degradación	Grado de sustitución DS
Almidón A	por oxidación	0,018
Almidón B	por oxidación	0,027
Almidón C	por oxidación	0,018

Los Ejemplos 1 – 6 ilustran la preparación de unos copolímeros de injerto de almidón catiónicos reticulados conformes al invento. Los Ejemplos 7 – 14 ilustran el procedimiento de dos etapas conforme al invento para la preparación de unos copolímeros de injerto de almidón catiónicos que asimismo son conformes al invento.

Ejemplo 1

En un matraz esmerilado en superficies planas con una capacidad de 2 l, provisto de un sistema de calefacción por la envoltura y de un dispositivo agitador, se disponen previamente a la temperatura ambiente 1.007 g de agua desmineralizada y se suspenden allí mediando agitación 50,5 g del almidón A (con un contenido de material seco de 82,2 %). El equipo es luego puesto bajo nitrógeno. La atmósfera de nitrógeno y la agitación se mantienen durante todo el transcurso ulterior de la reacción.

La suspensión de almidón se calienta a 85°C, engrudándose el almidón y formándose una solución débilmente turbia. Después de haber llegado a 85°C, se sigue agitando durante 15 min y luego se añaden 0,5 g de ácido acético glacial. Después de ello se añaden dosificadamente de manera uniforme y paralela a lo largo de 90 min a 85°C las siguientes dos soluciones:

Fracción de afluencia 1): Una solución acuosa de los monómeros, que se compone de:

78,2 g de acrilamida
23,35 g de cloruro de 2-(acrilóioxietil)-trimetil-amonio en forma de una solución acuosa al 80 % (AETAC)

3,0 g de una solución acuosa al 1 % de N,N'-metilen-bisacrilamida (MBA) y
100,0 g de agua desmineralizada

Fracción de afluencia 2): Una solución acuosa del agente iniciador, que se compone de:

96,9 g de una solución acuosa al 2 % de peroxodisulfato de amonio.

- 5 Después de haberse terminado las adiciones dosificadas, se sigue agitando a 85°C durante 45 min y luego se añaden, para la activación posterior, 15,0 g de una solución acuosa al 2 % de peroxodisulfato de amonio. Se agita posteriormente de nuevo durante 45 min a 85°C y luego la solución de polímero se enfría a la temperatura ambiente.

- 10 El valor del pH se ajusta a 7,1 con aproximadamente 7 g de una lejía de sosa al 10 %, por lo demás se añaden 1,4 g de un agente biocida (PREVENTOL® D 2, de Bayer AG). Finalmente, la solución de polímero se filtra a través de un paño de filtro de poliamida de 100 µ.

Se obtiene una solución de polímero homogénea, transparente y moderadamente viscosa.

Ejemplo 2

Se procede igual a como en el Ejemplo 1, pero se añaden otras cantidades distintas de agua dispuesta previamente y de N,N'-metilen-bisacrilamida:

	Agua desmineralizada dispuesta previamente	995,0 g
15	Solución acuosa al 1 % de MBA	15,0 g

Ejemplo 3

Se procede igual a como en el Ejemplo 1, pero se emplean 50,7 g del almidón B (con un contenido de material seco de 81,9 %).

Ejemplo 4

- 20 Se procede igual a como en el Ejemplo 2, pero se emplean 50,7 g del almidón B (con un contenido de material seco de 81,9 %).

Ejemplo 5

Se procede igual a como en el Ejemplo 1, pero se emplean 48,5 g del almidón C (con un contenido de material seco de 85,6 %). Diferenciándose del Ejemplo 1, se disponen previamente 1.009 g de agua desmineralizada.

Ejemplo 6

Se procede igual a como en el Ejemplo 2, pero se emplean 48,5 g del almidón C (con un contenido de material seco de 85,6 %). Diferenciándose del Ejemplo 2, se disponen previamente 997 g de agua desmineralizada.

Ejemplo 7

- 30 En un matraz esmerilado en superficies planas con una capacidad de 2 l, provisto de un sistema de calefacción por la envoltura y de un dispositivo agitador, se disponen previamente a la temperatura ambiente 1.031 g de agua desmineralizada y se suspenden allí mediando agitación 49,9 g del almidón A (con un contenido de material seco de 83,1 %). El equipo es luego puesto bajo nitrógeno. La atmósfera de nitrógeno y la agitación se mantienen durante todo el transcurso ulterior de la reacción.

- 35 La suspensión de almidón se calienta a 85°C, engrudándose el almidón y formándose una solución débilmente turbia. Después de haber llegado a 85°C, se sigue agitando durante 15 min y luego se añaden 0,5 g de ácido acético glacial y 23,4 g de una solución acuosa al 80 % de AETAC. Para la iniciación de la 1ª etapa de polimerización se añade dosificadamente de una manera uniforme a lo largo de 30 min a 85°C la siguiente solución:

Fracción de afluencia 1): Solución acuosa del agente iniciador, que se compone de:

24,2 g de una solución acuosa al 2 % de peroxodisulfato de amonio.

Después de haberse completado la fracción de afluencia 1 se lleva a cabo la 2ª etapa de polimerización. Para esto se añaden dosificadamente de una manera uniforme a lo largo de 90 min a 85°C las siguientes soluciones:

Fracción de afluencia 2): Solución acuosa de acrilamida, que se compone de:

- 5 78,2 mg de acrilamida
 80,0 g de agua desmineralizada

Fracción de afluencia 3): Solución acuosa del agente iniciador, que se compone de:

72,7 g de una solución acuosa al 2 % de peroxodisulfato de amonio.

- 10 Después de haberse terminado las adiciones dosificadas se sigue agitando a 85°C durante 45 min y luego, para la activación posterior, se añaden 15,0 g de una solución acuosa al 2 % de peroxodisulfato de amonio. Se agita posteriormente de nuevo durante 45 min a 85°C y luego la solución de polímero se enfría a la temperatura ambiente.

El valor del pH se ajusta a 7,1 con aproximadamente 7 g de una lejía de sosa al 10 %, por lo demás se añaden 1,4 g del biocida PREVENTOL® D 2, (de Bayer AG). Finalmente, la solución de polímero se filtra a través de un paño de filtro de poliamida de 100 µ.

Se obtiene una solución de polímero homogénea, transparente y poco viscosa.

15 **Ejemplo 8**

Se procede de una manera análoga a la del Ejemplo 7, pero se escoge para la fracción de afluencia 1 un período de tiempo de adición dosificada de 60 min, así como para las fracciones de afluencia paralelas 2 y 3 un período de tiempo de adición dosificada de 60 min.

Ejemplo 9

- 20 Se procede de una manera análoga a la del Ejemplo 7, pero la solución de AETAC se añade dosificadamente de una manera uniforme y paralela a la fracción de afluencia 1 durante 30 min.

Ejemplo 10

Se procede de una manera análoga a la del Ejemplo 7, pero se escoge otra composición distinta del polímero. En particular, diferenciándose del Ejemplo 7, se emplean las siguientes cantidades:

Almidón A (con un contenido de material seco de 83,1 %)	66,6 g
Agua desmineralizada (dispuesta previamente)	1.049 g
AETAC como una solución acuosa al 80 %	13,0 g
Fracción de afluencia 1	20,8 g
Fracción de afluencia 2:	
Acrilamida	72,65 g
Agua desmineralizada	75,0 g
Fracción de afluencia 3	62,3 g

25 **Ejemplo 11**

Se procede de una manera análoga a la del Ejemplo 7, pero se emplea el almidón B. Diferenciándose del Ejemplo 7, se utilizan las siguientes cantidades:

Almidón B (con un contenido de material seco de 81,9 %)	50,7 g
Agua desmineralizada (dispuesta previamente)	1.030 g

- 30 En una muestra extraída después de haberse terminado la 1ª etapa de polimerización, se determinó mediante una ¹H-RMN un grado de conversión de los monómeros de 62%.

Ejemplo 12

Se procede de una manera análoga a la del Ejemplo 7, pero se emplea el almidón C. Diferenciándose del Ejemplo 7, se utilizan las siguientes cantidades:

Almidón C (con un contenido de material seco de 85,6%)	48,5 g
Agua desmineralizada (dispuesta previamente)	1.032 g

Ejemplo 13

- 5 En un matraz esmerilado en superficies planas con una capacidad de 2 l, provisto de un sistema de calefacción por la envoltura y de un dispositivo agitador, se disponen previamente a la temperatura ambiente 826 g de agua desmineralizada y se suspenden allí mediando agitación 101,3 g del almidón B (con un contenido de material seco de 81,9 %). El equipo es luego puesto bajo nitrógeno. La atmósfera de nitrógeno y la agitación se mantienen durante todo el transcurso ulterior de la reacción.
- 10 La suspensión de almidón se calienta a 85°C, engrudándose el almidón y formándose una solución débilmente turbia. Después de haber llegado a 85°C, se sigue agitando durante 15 min y luego se añaden 0,6 g de ácido acético glacial, 6,0 g de una solución acuosa al 5 % de Rongalit® C (formaldehído-sulfoxilato de sodio dihidrato) y 46,7 g de una solución acuosa al 80 % de AETAC. Para la iniciación de la 1ª etapa de polimerización se añade dosificadamente de una manera uniforme a lo largo de 30 min a 85°C la siguiente solución:
- 15 Fracción de afluencia 1): Solución acuosa del agente iniciador, que se compone de:
- 48,5 g de una solución al 2% de peroxodisulfato de amonio.

Después de haberse completado la fracción de afluencia 1 se lleva a cabo la 2ª etapa de polimerización. Para esto se añaden dosificadamente de una manera uniforme a lo largo de 90 min a 85°C las siguientes soluciones:

- Fracción de afluencia 2): Solución acuosa de acrilamida, que se compone de
- 20 156,4 g de acrilamida
 165,0 g de agua desmineralizada
- Fracción de afluencia 3): Solución acuosa del agente iniciador, que se compone de:
- 145,3 g de una solución acuosa al 2 % de peroxodisulfato de amonio.

- 25 Después de haberse terminado las adiciones dosificadas se sigue agitando a 85°C durante 45 min y luego, para la activación posterior, se añaden 30,0 g de una solución acuosa al 2 % de peroxodisulfato de amonio. Se agita posteriormente de nuevo durante 45 min a 85°C y luego la solución de polímero se enfría a la temperatura ambiente.

El valor del pH se ajusta a 7,0 con aproximadamente 11 g de una lejía de sosa al 10 %, por lo demás se añaden 1,6 g del biocida PREVENTOL® D 2, (de Bayer AG). Finalmente, la solución de polímero se filtra a través de un paño de filtro de poliamida de 100 µ.

- 30 Se obtiene una solución de polímero homogénea, transparente y moderadamente viscosa.

Ejemplo 14

Se procede de una manera análoga a la del Ejemplo 7, pero se escoge una composición distinta del polímero. En particular, diferenciándose del Ejemplo 7, se emplean siguientes cantidades:

Agua desmineralizada (dispuesta previamente)	1.016 g
Fracción de afluencia 2:	
Acrilamida	78,2 g
Solución acuosa al 1 % de MBA	15,0 g
Agua desmineralizada	80,0 g

Ejemplo 15 (Ejemplo comparativo, de una manera análoga a la del documento EP-A 194 987)

En un matraz esmerilado en superficies planas con una capacidad de 2 l, provisto de un sistema de calefacción por la envoltura y de un dispositivo agitador, se disponen previamente a la temperatura ambiente 1.014 g de agua desmineralizada y se suspenden allí mediando agitación 50,5 g del almidón A (con un contenido de material seco de 82,2 %). El equipo es luego puesto bajo nitrógeno. La atmósfera de nitrógeno y la agitación se mantienen durante todo el transcurso ulterior de la reacción.

La suspensión de almidón se calienta a 85°C, engrudándose el almidón y formándose una solución débilmente turbia. Después de haber llegado a 85°C, se sigue agitando durante 15 min y luego se añaden 0,5 g de ácido acético glacial. Después de esto se añaden dosificadamente de manera uniforme y paralela durante 90 min a 85°C las siguientes dos soluciones:

Fracción de afluencia 1): Solución acuosa de los monómeros, que se compone de:

78,2 g de acrilamida
23,35 g de AETAC como una solución acuosa al 80 % (AETAC)
100,0 g de agua desmineralizada

Fracción de afluencia 2): Solución acuosa del agente iniciador, que se compone de:

96,9 g de una solución acuosa al 2 % de peroxodisulfato de amonio.

Después de haberse terminado las adiciones dosificadas se sigue agitando a 85°C durante 45 min y luego, para la activación posterior, se añaden 15,0 g de una solución acuosa al 2 % de peroxodisulfato de amonio. Se agita posteriormente de nuevo durante 45 min a 85°C y luego la solución de polímero se enfría a la temperatura ambiente.

El valor del pH se ajusta a 7,1 con aproximadamente 7 g de una lejía de sosa al 10 %, por lo demás se añaden 1,4 g del biocida PREVENTOL® D 2, (de Bayer AG). Finalmente, la solución de polímero se filtra a través de un paño de filtro de poliamida de 100 µ.

Se obtiene una solución de polímero homogénea, transparente y moderadamente viscosa.

Tabla 1: Parámetros físicos de las soluciones de polímeros de los Ejemplos 1-15

Ejemplo	Valor del pH ajustado	Contenido de material seco (%)	Viscosidad* a 23°C (mPas)
1	7,1	10,3	390
2	7,3	10,2	90
3	7,1	10,3	120
4	7,1	10,3	100
5	7,0	10,0	60
6	7,0	10,2	3.000
7	7,1	10,0	20
8	7,0	10,0	25
9	7,0	9,9	20
10	7,1	10,1	90
11	7,0	9,9	10
12	7,0	9,9	20
13	7,0	18,1	260
14	7,0	10,0	20
15	7,1	10,3	150

*: medida con el viscosímetro rotatorio Haake VT 5L (husillo L3)

Ejemplos de uso

(Los datos cuantitativos en los siguientes Ejemplos se indican en tanto por ciento en peso, siempre y cuando que no se señale otra cosa distinta. Todos los datos cuantitativos reproducen el contenido de un polímero seco, referido al papel seco).

- 5 A una suspensión de pasta papelera que contiene papel viejo con una densidad de la pasta papelera de aproximadamente 5 g/l, preparada a partir de una caja de cartón forrada que contiene CaCO_3 , abierta de nuevo, se le añadieron mediando agitación cada vez 0,5 % o respectivamente 1,5 % de los polímeros procedentes de los Ejemplos de preparación que anteceden. Después de un período de tiempo de mezcladura a fondo de 2,5 minutos, se añadió 0,2 % de un agente de retención (RETAMINOL[®] E, de Bayer AG). Después de otro período de tiempo de mezcladura a fondo de 10 s se formaron unas hojas con un dispositivo formador de hojas de laboratorio Rapid-Koethen. En el dispositivo secador conectado a éste se secaron éstas durante 7 min y a continuación se acondicionaron durante una noche a 23°C y con una humedad relativa del aire de 50 %. El contenido de cenizas de las hojas de laboratorio sin la adición de un polímero, determinado por incineración a aproximadamente 900°C, fue de aproximadamente 11 - 13 %. Los pesos por unidad de superficie de las hojas formadas estaban situados en el intervalo de 65 - 85 g/m².

- Las hojas así formadas se midieron, en lo que se refiere a la carga de rotura en seco, con un aparato de la entidad Frank así como, en lo que se refiere a la resistencia mecánica al reventamiento, con un aparato de la entidad Lorentzen & Wettre. A partir de estos datos, se calculó el aumento relativo de la carga de rotura en seco así como el de la resistencia mecánica al reventamiento, referido a una muestra comparativa sin la adición de un correspondiente agente de consolidación en seco. Para el cálculo se utilizó la siguiente fórmula, que aquí se representa como ilustrativa para la carga de rotura en seco:

$$\text{Aumento relativo de la carga de rotura en seco} = \Delta \text{TBL} = \frac{(\text{NTBL}_{\text{muestra de ensayo}} - \text{NTBL}_{\text{muestra nula}})}{\text{NTBL}_{\text{muestra nula}}} \cdot 100 [\%]$$

- 25 con:

NTBL = carga de rotura en seco normalizada en unidades N

Muestra nula = hoja de laboratorio sin ningún agente de resistencia en seco

Muestra de ensayo = hojas de laboratorio con un agente de resistencia en seco que se ha de ensayar.

- 30 Todos los valores de medición para la carga de rotura en seco y para la resistencia mecánica al reventamiento fueron referidos a un peso por unidad de superficie de 80 g/m², con lo cual a partir de la carga de rotura en seco medida se calculó la carga de rotura en seco normalizada.

$$\text{Carga de rotura normalizada} = \text{NTBL} = \frac{(\text{TBL} \cdot \text{FG})}{80}$$

- 35 con:

TBL = valor medido de la carga de rotura en seco

FG = peso por unidad de superficie de la correspondiente hoja de laboratorio en g/m²

Para el cálculo de la resistencia mecánica al reventamiento normalizada o respectivamente del aumento relativo de la resistencia mecánica al reventamiento se procedió de una manera análoga.

- 40 Los valores para el aumento relativo de la carga de rotura en seco (ΔTBL) o respectivamente para el aumento relativo de la resistencia mecánica al reventamiento (ΔBF) se recopilan en la Tabla 2

Tabla 2: Parámetros de resistencia de unos papeles que habían sido tratados con unas soluciones de polímeros de los Ejemplos 1 - 15

Ejemplo	Cantidad añadida (%)	Δ TBL (%)	Δ BF (%)
1	0,5	6,3	24,5
	1,5	20,7	40,1
2	0,5	9,8	25,0
	1,5	22,5	36,6
3	0,5	7,7	16,5
	1,5	21,6	30,1
4	0,5	3,9	21,2
	1,5	19,7	35,8
5	0,5	6,3	19,9
	1,5	22,8	32,2
6	0,5	17,4	18,5
	1,5	20,7	35,3
7	0,5	11,4	22,9
	1,5	30,9	40,5
8	0,5	17,9	26,6
	1,5	34,6	37,9
9	0,5	16,3	17,6
	1,5	30,2	35,9
10	0,5	10,7	23,4
	1,5	18,5	32,4
11	0,5	25,0	27,6
	1,5	23,2	39,6
12	0,5	17,0	18,7
	1,5	34,4	44,5
13	0,5	13,8	19,4
	1,5	15,0	34,6
14	0,5	16,1	25,4
	1,5	21,2	39,3
15	0,5	-0,2	11,3
	1,5	13,1	29,8

Tanto el empleo de un agente reticulante (Ejemplos 1 – 6) como también la utilización del procedimiento de dos etapas conforme al invento (Ejemplos 7 – 14) conducen, con las mismas cantidades empleadas, a unos parámetros más altos de resistencia mecánica, comparados con las soluciones de polímeros conocidas a partir del estado de la técnica (Ejemplo 15).

Los siguientes Ejemplos de preparación 16 – 20 muestran otras posibilidades de preparación o respectivamente de realización de los polímeros o respectivamente de los procedimientos conformes al invento. En todos los casos se obtuvieron unas soluciones de polímeros que, en el caso de unos empleos en la masa o respectivamente sobre la superficie, aumentaban asimismo de muy buena manera la resistencia mecánica en seco del papel.

Ejemplo 16

Se procede como en el Ejemplo 1, pero diferenciándose de él, se emplean el almidón C (con un contenido de material seco de 85,6 %) así como el ácido acrílico como el otro monómero en la fracción de afluencia 1. Las cantidades utilizadas son las siguientes:

Almidón C	48,5 g
Agua desmineralizada (dispuesta previamente)	995 g

Fracción de afluencia 1): Solución acuosa de los monómeros, que se compone de:

- 5 74,7 g de acrilamida
 23,35 g de AETAC como una solución acuosa al 80 %
 3,5 g de ácido acrílico
 3,0 g de una solución acuosa al 1 % de MBA
 10 100,0 g de agua desmineralizada
 22,0 g de una lejía de sosa al 10 %

Se obtiene una solución de polímero homogénea y transparente con un valor del pH de 5,3, un contenido de material seco de 10,3 % y una viscosidad de 2.390 mPas.

Ejemplo 17

- 15 En un matraz esmerilado en superficies planas con una capacidad de 2 l, provisto de un sistema de calefacción por la envoltura y de un dispositivo agitador, se disponen previamente a la temperatura ambiente 1.005 g de agua desmineralizada y se suspenden allí mediando agitación 49,9 g del almidón A (con un contenido de material seco de 83,1 %). El equipo es luego puesto bajo nitrógeno. La atmósfera de nitrógeno y la agitación se mantienen durante todo el transcurso ulterior de la reacción.

- 20 La suspensión de almidón se calienta a 85°C, engrudándose el almidón y formándose una solución débilmente turbia. Después de haber llegado a 85°C, se sigue agitando durante 15 min, y luego se añaden 2,0 g de ácido acético glacial y 0,65 g de formaldehído-sulfoxilato de sodio dihidrato. Después de ello se añaden dosificadamente de manera uniforme y paralela durante 90 min a 85°C las siguientes dos soluciones:

Fracción de afluencia 1): Solución acuosa de los monómeros, que se compone de:

- 25 78,2 g de acrilamida
 23,35 g de cloruro de dialil-dimetil-amonio como una solución acuosa al 80 %
 3,0 g de una solución acuosa al 1 % de MBA
 100,0 g de agua desmineralizada

- 30 Fracción de afluencia 2): Solución acuosa del agente iniciador, que se compone de
 :

96,9 g de una solución acuosa al 2 % de peroxodisulfato de amonio

- 35 Después de haberse terminado las adiciones dosificadas, se sigue agitando a 85°C durante 45 min, y luego, para la activación posterior, se añaden 15,0 g de una solución acuosa al 2 % de peroxodisulfato de amonio. Se agita posteriormente de nuevo durante 45 min a 85°C y luego la solución de polímero se enfría a la temperatura ambiente.

El valor del pH se ajusta a 7,1 con aproximadamente 14 g de una lejía de sosa al 10 %, por lo demás se añaden 1,4 g del biocida PREVENTOL® D 2, (de Bayer AG). Finalmente, la solución de polímero se filtra a través de un paño de filtro de poliamida de 100 µ.

- 40 Se obtiene una solución de polímero homogénea y transparente con un contenido de material seco de 10,0 % y con una viscosidad de 10 mPas.

Ejemplo 18

Se procede de una manera análoga a la del Ejemplo 1, pero como agente reticulante en la fracción de afluencia 1 se emplea dimetacrilato de etilenglicol en lugar de MBA. Diferenciándose del Ejemplo 1, se emplean las siguientes cantidades:

Almidón A (con un contenido de material seco de 83,1%)	49,9 g
Agua desmineralizada (dispuesta previamente)	995 g
Emulsión acuosa al 1 % de dimetacrilato de etilenglicol	15,0 g

(emulsionado por adición de 0,1 % de dodecilsulfato de Na)

Se obtiene una solución de polímero homogénea y transparente con un valor de pH de 7,1, un contenido de material seco de 10,2 % y una viscosidad de 120 mPas.

5 Ejemplo 19

Se procede de una manera análoga a la del Ejemplo 7, pero se escoge otra composición distinta del polímero. En particular, diferenciándose del ejemplo 7, se emplean las siguientes cantidades:

Fracción de afluencia 2	
Acrilamida	73,4 g
Ácido acrílico	4,8 g
Agua desmineralizada	80,0 g
NaOH al 10 %	aproximadamente 30 g

10 Se obtiene una solución de polímero homogénea y transparente con un valor del pH de 7,0, un contenido de material seco de 9,8 % y una viscosidad de 25 mPas.

Ejemplo 20

15 En un matraz esmerilado en superficies planas con una capacidad de 2 l, provisto de un sistema de calefacción por la envoltura y de un dispositivo agitador, se disponen previamente a la temperatura ambiente 1.022 g de agua desmineralizada y se suspenden allí mediando agitación 49,9 g del almidón A (con un contenido de material seco de 83,1 %). El equipo es luego puesto bajo nitrógeno. La atmósfera de nitrógeno y la agitación se mantienen durante todo el transcurso ulterior de la reacción.

20 La suspensión de almidón se calienta a 85°C, engrudándose el almidón y formándose una solución débilmente turbia. Después de haber llegado a 85°C, se sigue agitando durante 15 min, y luego se añaden 0,5 g de ácido acético glacial, 0,15 g de Rongalit® C (formaldehído-sulfoxilato de sodio dihidrato) y 25,6 g de una solución acuosa al 65 % de cloruro de dialil-dimetil-amonio. Para la iniciación de la 1ª etapa de polimerización se añade dosificadamente de manera uniforme a lo largo de 30 min a 85°C la siguiente solución:

Fracción de afluencia 1): Solución acuosa del agente iniciador, que se compone de:

24,2 g de una solución al 2 % de peroxodisulfato de amonio.

25 Después de haberse completado la fracción de afluencia 1, se lleva a cabo la 2ª etapa de polimerización. Para esto se añaden dosificadamente de manera uniforme a lo largo de 90 min a 85°C las siguientes soluciones:

Fracción de afluencia 2): Solución acuosa de acrilamida, que se compone de :

80,3 g de acrilamida
85,0 g de agua desmineralizada

Fracción de afluencia 3): Solución acuosa del agente iniciador, que se compone de:

30 72,7 g de una solución al 2 % de peroxodisulfato de amonio.

Después de haberse terminado las adiciones dosificadas se sigue agitando a 85°C durante 45 min, y luego, para la activación posterior, se añaden 15,0 g de una solución acuosa al 2 % de peroxodisulfato de amonio. Se agita posteriormente de nuevo durante 45 min a 85°C y luego la solución de polímero se enfría a la temperatura ambiente.

35 El valor del pH se ajusta a 7,0 con aproximadamente 6 g de una lejía de sosa al 10 %, por lo demás se añaden 1,4 g del biocida PREVENTOL® D 2, (de Bayer AG). Finalmente, la solución de polímero se filtra a través de un paño de filtro de poliamida de 100 µ.

Se obtiene una solución de polímero homogénea y transparente con un valor del pH de 7,0, un contenido de material seco de 10,0 % y una viscosidad de 10 mPas.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de un polímero de injerto de almidón catiónico, **caracterizado por que** los monómeros a) hasta d)
 - 5 a) 20 - 80 % en peso de acrilamida, metacrilamida o unas mezclas de ellas,
 - b) 3 - 20 % en peso de por lo menos un monómero vinílico de carácter básico o catiónico,
 - c) 0 - 1,5 % en peso de por lo menos un agente reticulante bifuncional o de funcionalidad más alta,
 - d) 0 - 10 % en peso de por lo menos un monómero vinílico no iónico o aniónico, que se diferencia de los monómeros expuestos dentro de a) hasta c),
- 10 se polimerizan por radicales en presencia de
 - 15 e) 15 -70 % en peso de por lo menos un almidón o de un derivado de almidón, **caracterizado por que**, en una primera etapa, como la base de injerto se polimeriza por radicales el componente e) en el seno de agua con por lo menos un 30 % en peso de la cantidad total del componente b) y a continuación, en una segunda etapa, se polimerizan por radicales los demás componentes a), c), d) y la cantidad restante de b) en presencia de la mezcla de reacción que ha resultado en la primera etapa, y la suma de a) hasta e) proporciona un 100 % en peso.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** como componente
 - a) se emplea acrilamida.
- 20 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** como componente b) se emplea un compuesto vinílico con un doble enlace polimerizable por radicales, que contiene o bien una carga eléctrica catiónica permanente o un grupo de carácter básico, que en unas condiciones débilmente ácidas se presenta protonado completa o parcialmente.
- 25 4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** como monómero c) se emplea un compuesto divinílico soluble en agua (es decir > 3 g/l a 23°C).
5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** como componente e) se emplea un almidón que ha sido reducido en su peso molecular por degradación parcial y/o está derivatizado.
6. Polímero de injerto de almidón obtenible según el procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 5.
- 30 7. Utilización del polímero de injerto de almidón catiónico de acuerdo con la reivindicación 6, como agente de consolidación en seco para papel.
8. Procedimiento para la consolidación en seco de papel, **caracterizado porque** unos compuestos según la reivindicación 6 se añaden a la suspensión de pasta papelera antes de la formación de las hojas o ellos se aplican sobre la superficie de la banda continua de papel.
- 35 9. Papel provisto de un agente de consolidación en seco de acuerdo con la reivindicación 6.