

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 082**

51 Int. Cl.:

C08F 8/28 (2006.01)

C08F 20/54 (2006.01)

D21H 17/37 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07803101 .0**

96 Fecha de presentación: **31.08.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2059539**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.05.2009**

54 Título: **Uso de un polímero de vinilamida glioilado como auxiliar para mejorar la resistencia en seco y en húmedo del papel**

30 Prioridad:
07.09.2006 US 843156 P
12.10.2006 US 851188 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.03.2012

73 Titular/es:
BASF SE
67056 LUDWIGSHAFEN, DE

72 Inventor/es:
WRIGHT, Matthew

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 377 082 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

Uso de un polímero de vinilamida glioxilado como auxiliar para mejorar la resistencia en seco y en húmedo del papel

Campo de la invención

5 La presente invención está dirigida al uso de un aducto funcionalizado, reactivo con celulosa, de polivinilamida como auxiliar para mejorar la resistencia en seco y en húmedo del papel o cartón, cuyo aducto puede aplicarse a celulosa en la parte húmeda o aplicarse directamente a una banda húmeda de papel o cartón.

Antecedentes de la invención

10 Ya se ha puesto en práctica de forma amplia el uso de polímeros sintéticos solubles en agua como aditivos en la parte húmeda para aportar resistencia al papel y cartón. También es común el uso de copolímeros de vinilamida solubles en agua, reactivos con celulosa, como agentes que aportan resistencia al papel. Una clase particular de auxiliares a base de polímeros de vinilamida para mejorar la resistencia incluye polímeros de vinilamida que están modificados con glioxal o agentes reactivos con celulosa de tal modo que resulten termoendurecibles.

15 La Patente US No. 3.556.932 describe la síntesis de polímeros de vinilamida solubles en agua, reaccionados con glioxal, empleados como agentes para aportar resistencia en el papel. Los polímeros de vinilamida pueden contener comonomeros iónicos u otros comonomeros que imparten funcionalidades específicas en los polímeros para mejorar la afinidad por celulosa. El polímero de vinilamida, como espina dorsal, se hace reaccionar con suficiente glioxal para formar un aducto termoendurecible. La reacción es catalizada subiendo el pH de la solución de reacción a 8 aproximadamente y, cuando se observa un ligero incremento en la viscosidad de la solución, el pH se baja a 7 aproximadamente para moderar el progreso de la reacción. Cuando se busca una viscosidad diana predeterminada, la reacción se enfría rápidamente bajando el pH a un valor de 3,5 a 4 aproximadamente. El grado de funcionalización del polímero de vinilamida con glioxal es controlado midiendo el incremento de viscosidad en la solución de reacción empleando viscosímetros de burbuja Gardner-Holdt. La US 3.556.932 describe que después del enfriamiento ácido final, cuando se ha alcanzado el grado deseado de reacción, aproximadamente la mitad del glioxal original permanece sin reaccionar en el producto acabado y no funciona como un auxiliar aportador de resistencia.

20

25

La Patente US No. 3.556.932 describe que el producto acabado del estado de la técnica formará un gel insoluble cuando se envejece durante 8 días a 23° C (73° F) y a una concentración de 9% de sólidos.

30 La Patente US No. 4.217.425 describe un auxiliar aportador de resistencia preparado a partir de una mezcla acuosa de homopolímero de poli(acrilamida, poliDADMAC (cloruro de polidialildimetilamonio) y glioxal. La mezcla de reacción es catalizada invocando condiciones suavemente alcalinas y la viscosidad de la solución es controlada hasta que se ha alcanzado un incremento predeterminado de la viscosidad; en cuyo momento la reacción es "matada" disminuyendo el pH a 4 aproximadamente. En el ejemplo 1 de la Patente US No. 4.217.425, se mezclan en solución, bajo condiciones alcalinas, polímero de acrilamida, polímero DADMAC y glioxal. Después de 360 minutos, se mide la viscosidad de la solución como 17 cps, después de 400 minutos la viscosidad es de 32 cps y después de 415 minutos la viscosidad es de 55 cps. El incremento de peso molecular es medido como un incremento de la viscosidad de la solución.

35

40 En la Patente US No. 4.605.702 se describe un agente para mejorar la resistencia del papel preparado por glioxalación de un polímero catiónico de acrilamida con un peso molecular del orden de 500 a 6.000. Esta patente alega una pérdida mejorada de la resistencia en húmedo en el transcurso del tiempo en comparación con las descripciones anteriores. Se emplea un viscosímetro para medir el incremento en la viscosidad de la solución a medida que progresa la reacción de glioxalación.

45 En la Publicación US No. 20050187356 se describe una polivinilamida glioxalada que, según se alega, tiene una estabilidad mejorada en almacenamiento como resultado de múltiples adiciones de glioxal y de la adición de un barredor de aldehídos. La espina dorsal del polímero es glioxalada a un pH de 8 hasta que la viscosidad alcanza 12 cps, en cuyo momento se baja el pH de la reacción a un valor de 7,1 a 7,2. La reacción continúa a una velocidad moderada hasta que se alcanza una viscosidad de 54 cps, en cuyo momento la reacción se enfría rápidamente por adición de ácido sulfúrico para disminuir el pH a 3,5 aproximadamente.

En la Solicitud Publicada PCT No. 2006/016906 se describe un polímero catiónico reticulado de vinilamida que se trata con un agente reactivo con celulosa, tal como glioxal, para impartir resistencia al papel.

50 En las Patentes US Nos. 4.954.538, 5.041.503 y 5.320711 se describen micropartículas de polivinilamida glioxalada reticulable preparada por polimerización en microemulsión en fase inversa y se describe la adición de glioxal al polímero en microemulsión para formar un polímero glioxalado.

Los métodos y productos descritos anteriormente presentan claros inconvenientes. La formación del aducto acuoso de polivinilamida glioxalada, como se describe en el estado de la técnica, es controlada siguiendo el incremento en la viscosidad de la solución a medida que progresa la reacción. Si la reacción se deja que proceda sin impedimento alguno, finalmente se formará un gel insoluble en agua. Las microemulsiones glioxaladas (Patentes US Nos. 4.954.538, 5.041.503 y 5.320711) contienen cantidades importantes de aceites portadores orgánicos que son costosos y dan lugar a compuestos orgánicos altamente volátiles (VOC). Existen numerosas aplicaciones en donde están restringidas las altas cantidades de VOC.

Los diversos aductos de polivinilamida glioxalados comercialmente disponibles en la actualidad son conocidos comúnmente por tener un intervalo aproximado de vida en almacenamiento de alrededor de 4 a 6 semanas, dependiendo del pH, de la concentración de la solución de aducto polimérico y de la temperatura durante el almacenamiento.

Cuando se alcanza el grado deseado de glioxalación, aproximadamente la mitad del glioxal original permanece sin reaccionar en el producto acabado y no funciona como un auxiliar aportador de resistencia.

El inventor ha descubierto que de manera inesperada se forman aductos mejorados mediante la reacción acuosa de glioxal y polímero de vinilamida cuando la concentración del polímero de vinilamida, durante la reacción, se encuentra próxima a una Concentración Crítica que determina el punto o puntos de inflexión definidos más adelante.

Por otro lado, los aductos formados por el método de la invención no quedan limitados por los inconvenientes de pobre estabilidad en almacenamiento, no corren el riesgo de gelificación, contienen menos glioxal sin consumir que los productos de los procedimientos anteriores y esencialmente no contienen aceites. Además, las vinilamidas glioxaladas de la presente invención imparten una resistencia eficiente mejorada en húmedo y en seco en papel y cartón, en comparación con los aductos descritos en el estado de la técnica anteriormente descrito.

Resumen de la invención

La presente invención se refiere a la reivindicación 1.

La concentración del polímero de vinilamida para la mezcla de reacción anterior se define de forma diversa como sigue: la concentración del polímero de vinilamida es inferior, igual a o no mayor de 1 punto de porcentaje (1%) por encima de una Concentración Crítica de la mezcla de reacción. A concentraciones por encima de la Concentración Crítica, la viscosidad de la mezcla de reacción incrementa con el progreso continuado de la formación del aducto, y a concentraciones por debajo de la Concentración Crítica, la viscosidad de la mezcla de reacción disminuye con el progreso continuado de la formación del aducto.

Para mayor claridad, lo que se quiere dar a entender por 1% aproximadamente de la mezcla de reacción por encima de una Concentración Crítica es, por ejemplo, si la Concentración Crítica es de 5% en peso, entonces 1% aproximadamente significaría 6% en peso.

En segundo lugar, la concentración del polímero de vinilamida se puede definir como menor de 5% en peso de la mezcla de reacción en cualquier etapa durante la reacción catalizada del aducto. Por ejemplo, la concentración del polímero de vinilamida se puede definir como menor de 4% en peso de la mezcla de reacción a 10, 20, 30, 40 o 50% de la terminación de la reacción de glioxalación. Por ejemplo, la concentración del polímero de vinilamida puede ser de 10% en peso aproximadamente al principio, diluyéndose entonces a menos de 4% en peso a un 10% de la terminación de la reacción de glioxalación.

Es preferible que la concentración sea menor de 4% en peso al inicio de la funcionalización del polímero de vinilamida.

De este modo, un polímero termoendurecible de polivinilamida glioxalada, sustancialmente acuoso, comprende un producto de reacción de un polímero de vinilamida y glioxal en donde el polímero de vinilamida tiene un peso molecular comprendido entre al menos 30.000 y al menos 500.000 aproximadamente o incluso un peso molecular tan elevado como de 5.000.000. Por ejemplo, el peso molecular puede ser de al menos 50.000, 70.000, 100.000 o mayor. En general, al menos 40% en peso del glioxal total y preferentemente más de 50% del glioxal se ha consumido durante la reacción y la reacción prácticamente no contiene líquido orgánico. La reacción molar de la funcionalidad amida en el polímero de vinilamida y glioxal, durante la reacción, está comprendida entre 2:1 y 12:1, y la reacción es catalizada hasta un punto en donde al menos el 40% del agente reactivo con celulosa se consume en la reacción. Con preferencia, la relación molar de polímero de vinilamida a agente reactivo con celulosa está comprendida entre 3:1 y 8:1, y al menos el 50% del agente reactivo con celulosa se consume en la reacción catalizada.

La mezcla de reacción tiene una viscosidad antes de la reacción y una segunda viscosidad que se mide una vez que la reacción ha progresado hasta un punto en donde al menos el 50% del total de agente reactivo con celulosa se ha

consumido, y la diferencia entre la viscosidad antes de la reacción y la segunda viscosidad se caracteriza por un descenso de viscosidad, por un cambio nulo en la viscosidad o por un incremento menor del 50% de la viscosidad antes de la reacción. Por ejemplo, si la viscosidad antes de la reacción (viscosidad aparente) es de 20 centipoises, la segunda viscosidad no será mayor de 30 centipoises.

5 El fondo de la invención se ilustra además por:

Un método para incrementar la resistencia en húmedo o en seco de papel o cartón que comprende las etapas de:

- a) proporcionar una suspensión espesa acuosa de fibras celulósicas;
- b) añadir el aducto obtenido por el método de acuerdo con la invención a la suspensión espesa acuosa;
- c) formar una banda a partir de la suspensión acuosa espesa formada en la etapa b); y

10 d) secar la banda.

También se puede llevar a cabo un método para incrementar la resistencia en húmedo o en seco de papel o cartón por medios distintos a la adición del aducto a la suspensión espesa celulósica, tal como la incorporación en el papel o cartón, por ejemplo, que comprende las etapas de:

- 15 a) pulverizar, revestir o aplicar de cualquier otro modo el aducto obtenido de acuerdo con el método de la invención sobre una banda húmeda, papel o cartón; y
- b) secar la banda húmeda, papel o cartón así revestidos.

Modalidades ilustrativas que explican el uso de la invención son:

un papel o cartón que incorpora el aducto obtenido por los métodos descritos anteriormente;

una resina termoendurecible de polivinilamida glioxilada obtenida por los métodos descritos anteriormente;

- 20 una composición de polímero termoendurecible de polivinilamida glioxalada, sustancialmente acuosa, que comprende el producto de reacción de un polímero de vinilamida y glioxal en donde el polímero de vinilamida tiene un peso molecular medio en peso (Mw) de al menos 25.000, con preferencia al menos 30.000, con suma preferencia al menos 70.000 y en donde la cantidad de glioxal consumido en la reacción catalizada es de al menos 40% en peso aproximadamente y con preferencia mayor de 50% en peso del total de glioxal cargado. La relación molar de amida a glioxal es del orden de 2:1 a 12:1 y con preferencia del orden de 2,5 a 8:1. Además, la composición acuosa no
- 25 contiene sustancialmente líquido orgánico.

Descripción detallada de la invención

Definición de términos básicos

- 30 Para los fines de la invención, la reacción de los grupos amida pendientes de polímeros de vinilamida con glioxal se referirá como una "reacción de glioxalación" o simplemente "glioxalación", en esta solicitud. El producto de dicha reacción de glioxalación se referirá como polivinilamida glioxalada o aducto de polivinilamida glioxalada o simplemente como aducto o aductos puros.

- 35 El término "polímero de vinilamida" se refiere al polímero de partida antes de la glioxalación. Puede ser un homopolímero, copolímero o terpolímero. El polímero de vinilamida de partida o el aducto de polímero de vinilamida formado puede ser catiónico, potencialmente catiónico, aniónico, potencialmente aniónico, no iónico o anfótero. El polímero de vinilamida de partida puede ser una mezcla de polímero de vinilamida y otro polímero miscible que no es de vinilamida.

Un copolímero para los fines de la invención es un polímero formado a partir de dos o más monómeros.

- 40 El término "reacción de glioxalación catalizada" se refiere a una reacción de glioxalación efectuada en un entorno tal que las condiciones físicas o químicas hacen que la reacción progrese a una velocidad que va desde moderada a acelerada, en donde la reacción deseada se obtiene en menos de 12 horas aproximadamente o más preferentemente en menos de 6 horas, menos de 3 horas o incluso menos de 1 hora aproximadamente. Con preferencia, la glioxalación se efectúa bajo condiciones alcalinas o por adición de una base o tampón básico.

El término "mezcla de reacción sustancialmente acuosa" para los fines de la invención significa que la formación del aducto se lleva a cabo sustancialmente en ausencia de aceites orgánicos. Por ejemplo, ya se conoce glioxalar un polímero de vinilamida en una microemulsión inversa que comprende tanto una fase oleosa como una fase acuosa. La fase oleosa comprende al menos un hidrocarburo. Normalmente, la fase oleosa será aceite mineral, tolueno, aceite combustible, queroseno, alcoholes minerales inodoros o mezclas de los anteriores. El peso de aceite en estos procedimientos del estado de la técnica suele exceder del peso de polímero formado. Así, para los fines de la invención, la formación del aducto se efectúa en una mezcla de reacción sustancialmente acuosa en donde la presencia de aceites orgánicos no excede del peso de polímeros de vinilamida, con preferencia el peso de aceite no excede de 50% en peso del polímero de vinilamida y con suma preferencia no existe una cantidad significativa de aceite presente durante la formación del aducto. El término "sustancialmente acuoso" significa que el aceite constituye menos del 20% en peso del polímero de vinilamida y con preferencia menos de 10 o menos de 5 o menos de 1% en peso.

El porcentaje en peso del polímero de vinilamida está basado en el peso total de la mezcla de reacción.

El porcentaje en peso de glioxal consumido está basado en el peso total de glioxal cargado.

15 El peso molecular para los fines de la invención significa un peso molecular medio en peso (Mw).

El peso molecular se determina por métodos estándar tal como GPC. Por ejemplo, el peso molecular medio se puede determinar mediante técnicas de calibración convencionales empleando un tampón de acetato y las siguientes columnas: TSK PWXL (Guard + G6000 + G3000). Para calibrar el conjunto de la columna se pueden emplear referencias de óxido de polietileno y de polietilenglicol.

20 En la mezcla de reacción pueden además estar presentes otros materiales que son solubles o miscibles en agua. En la mezcla de reacción pueden estar presentes agentes quelantes, electrolitos tal como cloruro sódico, surfactante y disolventes polares. En la mezcla de reacción pueden también estar presentes polímeros catiónicos de bajo peso molecular, por ejemplo polisacáridos, cloruro de polidialildimetilamonio (poliDADMAC) y poliaminas. También pueden estar presentes floculantes catiónicos inorgánicos, tales como cloruro férrico, sulfato de aluminio, cloruro de polialuminio y clorohidrato de aluminio, etc.

El polímero de vinilamida o el aducto formado puede combinarse además con un segundo polímero (diferente del polímero de vinilamida) que puede ser catiónico, aniónico, no iónico o anfótero. Por ejemplo, el polímero de polivinilamida glioxalada puede estar combinado con una poliamina o poliaminopoliamida epiclorohidrina (PAE).

30 Por ejemplo, el segundo polímero puede ser catiónico y formado a partir de monómeros catiónicos o potencialmente catiónicos aquí descritos. El segundo polímero puede ser una base de Mannich, poliamina, polietilenimina, poliamidoamina/epiclorohidrina, productos de poliamina-epiclorohidrina, polímeros de dicianidamida incluyendo poliamina-dicianidamida y polímeros de polidicianidamida-formaldehído, o almidón catiónico. Otros ejemplos podrían ser resinas de poliamida-epihalohidrina, tales como resinas de poliaminopoliamida-epihalohidrina que también son materiales catiónicos termoendurecibles empleados para incrementar la resistencia en húmedo de papeles.

35 Vinilamida

El término vinilamida se refiere a cualquier monómero vinílico que contenga una funcionalidad amida incluyendo, pero no de forma limitativa, acrilamida, metacrilamida, N-metilacrilamida o cualquier otra acrilamida sustituida.

Síntesis de polímero de vinilamida como espina dorsal

40 Los polímeros de vinilamida usados como espina dorsal, que son posteriormente glioxalados por el procedimiento de la invención, pueden ser sintetizados mediante polimerización por radicales libres o catálisis redox de un monómero de vinilamida, y opcionalmente uno o más comonómeros iónicos o comonómeros no iónicos. También pueden incluirse en las formulaciones agentes reticulantes con múltiples funcionalidades vinílicas polimerizables, para impartir estructura al polímero empleado como espina dorsal. Se puede emplear un agente de transferencia de cadenas, tal como hipofosfito sódico, para controlar el peso molecular de las moléculas poliméricas, así como para introducir ramificaciones.

El polímero de vinilamida soluble en agua se puede formar por cualquier procedimiento de polimerización adecuado. Los polímeros se pueden preparar, por ejemplo, como polímeros en forma de gel mediante polimerización en solución, polimerización en suspensión de agua-en-aceite o por polimerización en emulsión de agua-en-aceite. Los polímeros se pueden producir como perlas mediante polimerización en suspensión o como una emulsión o dispersión de agua-en-aceite mediante polimerización en emulsión de agua-en-aceite, por ejemplo de acuerdo con el procedimiento definido en EP-A-150933, EP-A-102760 o EP-A-126528.

Alternativamente, el polímero soluble en agua se puede proporcionar como una dispersión en un medio acuoso. Esta puede ser, por ejemplo, una dispersión de partículas poliméricas de al menos 20 micrómetros en un medio acuoso que contiene un agente equilibrante, como se indica en EP-A-170394. También puede incluir, por ejemplo, dispersiones acuosas de partículas poliméricas preparadas por polimerización de monómeros acuosos en presencia de un medio acuoso que contiene disueltos polímeros de baja viscosidad intrínseca tal como cloruro de polidialildimetilamonio, y opcionalmente otros materiales disueltos, por ejemplo electrolito y/o compuestos multi-hidroxílicos, por ejemplo polialquilenglicoles, como se indica en WO-A-9831749 o WO-A-9831748.

Peso molecular, estructura y composición del polímero de vinilamida

Los polímeros de vinilamida que son glioxalados por el procedimiento de la invención pueden ser de cualquier peso molecular obtenibles por métodos de síntesis de polímeros conocidos para los expertos en la materia. El polímero de vinilamida puede ser no iónico, catiónico, aniónico o anfótero. El polímero de vinilamida puede estar reticulado o estructurado.

El peso molecular medio del polímero de vinilamida puede ser de 500 a 5.000.000 o incluso 10.000.000 Daltons.

El polímero de vinilamida de partida tiene un peso molecular medio de al menos 500, pero con preferencia al menos 10.000 a 5.000.000. Por ejemplo, se contemplan pesos moleculares medios de 50.000 a 2.000.000, de 70.000 a 1.000.000. El procedimiento de la invención permite la glioxalación de polímeros de vinilamida de 50.000 o más, 70.000 o más e incluso 85.000 o 100.000 o más. Los intervalos preferidos de peso molecular medio son, por ejemplo, de 5.000 a 150.000, 10.000 a 150.000 o 25.000 a 150.000.

Monómeros de vinilamida adecuados son (met)acrilamida, (met)acrilamidas mono-sustituidas C₁₋₄ tales como N-metil(met)acrilamida, N-etil(met)acrilamida. Los monómeros de vinilamida sumamente preferidos son acrilamida y metacrilamida.

El término (met)acrilamidas incluye tanto acrilamida como metacrilamida.

El contenido en vinilamida de los polímeros de la presente invención proporciona los sitios a los cuales se unen el agente reactivo con celulosa o los sustituyentes de glioxal. La proporción mínima de unidades vinilamida que deberán estar presentes han de ser suficientes de manera que el polímero glioxalado sea termoendurecible, para que el polímero glioxalado forme una película insoluble en agua cuando se deposita a partir de la solución acuosa sobre una placa de vidrio y se calienta durante 5 minutos a 105° C.

De este modo, el polímero de vinilamida (antes de la glioxalación) deberá estar formado por al menos 10% en peso de monómeros de vinilamida. Con preferencia, el polímero de vinilamida está formado por al menos 20 a 100% en peso de monómeros de vinilamida. Por ejemplo, el polímero de vinilamida está al menos formado por 20 a 99% en peso, al menos 25 a 90% en peso de monómeros de vinilamida o al menos 50% en peso y con suma preferencia al menos 70% en peso de monómeros de vinilamida. El porcentaje en peso está basado en el peso del peso total de monómeros cargados para formar el polímero de vinilamida.

Una vez que los monómeros polimerizan, los mismos llegan a ser unidades incorporadas en el polímero.

De este modo, pueden existir unidades en los polímeros de la presente invención que pueden conferir propiedades iónicas sobre el polímero, o aquellos que actúan como diluyentes o separadores, o que confieren propiedades especiales, por ejemplo, una solubilidad en agua mejorada o disminuida.

Los comonómeros iónicos, que se pueden emplear en conjunción con monómeros de vinilamida, pueden ser catiónicos, potencialmente catiónicos, aniónicos, potencialmente aniónicos o anfóteros. Cuando se emplean comonómeros catiónicos, se pueden usar uno o más monómeros catiónicos, y la cantidad total de monómero catiónico deberá ser tal que un aducto de glioxal del copolímero de vinilamida sea auto-sustantivo a las fibras de celulosa en suspensión acuosa.

Son especialmente preferidos los comonómeros catiónicos ya que la carga catiónica imparte sustantividad a la fibra de celulosa.

Monómeros catiónicos o monómeros potencialmente catiónicos, adecuados, incluyen dialildialquilaminas, 2-vinilpiridina, (met)acrilatos de 2-(dialquilamino)alquilo, dialquilaminoalquil(met)acrilamidas, incluyendo sus sales de adición de ácido y sales de amonio cuaternario. Ejemplos específicos de dichos monómeros catiónicos o monómeros potencialmente catiónicos son cloruro de dialildimetilamonio, cloruro de (met)acrililoioxietiltrimetilamonio (met)acrilato de dimetilaminoetilo, sal cuaternaria de cloruro de metilo, cloruro de 2-vinil-N-metilpiridinio, cloruro de (p-vinilfenil)-trimetilamonio, (met)acrilato cloruro de 2-etiltrimetilamonio, 1-metacrililoil-4-metilpiperazina,

poliacrilamidas de Mannich, es decir poliacrilamida reaccionada con aducto de dimetilamida-formaldehído para proporcionar el cloruro de N-(dimetilaminometil) y (met)acrilamido propiltrimetilamonio.

Los monómeros potencialmente catiónicos pueden ser, por ejemplo, monómeros que aportan una carga catiónica bajo condiciones ácidas, tal como se protona una funcionalidad amina sobre el monómero potencialmente catiónico.

- 5 La cantidad de comonómero catiónico puede ser de 0% a 90% en peso, 0,1 a 50% en peso, 0,1 a 40, 0,1 a 30, 0,1 a 25% en peso o 0,1 a 15 o 10% en peso. El porcentaje en peso está basado en el peso total de monómero o monómeros cargados para formar el polímero de vinilamida.

Además, los monómeros de vinilamida pueden ser copolimerizados con vinilaminas terciarias tal como acrilato de dimetilaminoetilo o vinilpiridina. Los grupos aminoterciarios pueden convertirse entonces a grupos amonio cuaternario por reacción con cloruro de metilo, sulfato de dimetilo o cloruro de bencilo, para producir un polímero catiónico. Además, la poliacrilamida puede hacerse parcialmente catiónica por reacción con cloruro de glicildimetilamonio.

15 Los monómeros aniónicos adecuados pueden seleccionarse entre materiales vinílicos ácidos, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido alilsulfónico, ácido vinilsulfónico, ácido itacónico, ácido fumárico, monómeros potencialmente aniónicos tales como anhídrido maleico y anhídrido itacónico y sus sales de metales alcalinos y de amonio, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y sus sales, estirenosulfonato sódico y similares. Alternativamente, si el polímero de vinilamida de partida es poliacrilamida, esta puede hidrolizarse parcialmente para conseguir cierto carácter aniónico para ser funcionalizada entonces con el agente reactivo con celulosa. Monómeros potencialmente aniónicos pueden ser, por ejemplo, acrilamida, la cual cuando se hidroliza parcialmente forma un ácido que puede aportar carácter aniónico al polímero bajo condiciones básicas. Alternativamente, los monómeros potencialmente aniónicos puede ser, por ejemplo, un monómero anhídrido, tal como anhídrido maleico o anhídrido itacónico, el cual puede ser hidrolizado para formar el ácido correspondiente.

25 Como se ha indicado anteriormente, el polímero de vinilamida puede ser anfótero, es decir, el polímero puede incluir funcionalidad aniónica y catiónica. El polímero de vinilamida anfótero se puede formar a partir de monómeros tanto aniónicos como catiónicos o, alternativamente, a partir de monómeros zwitteriónicos. Los diversos monómeros (aniónicos, catiónicos y/o zwitteriónicos) se pueden hacer reaccionar en cualquier relación en peso para formar el polímero de vinilamida anfótero. Es preferible que la carga predominante sobre el polímero de vinilamida anfótero formado sea catiónica. De este modo, los moles% de monómero catiónico dominan a los moles% de monómero aniónico incorporados en el polímero de vinilamida anfótero.

30 Monómeros no iónicos adecuados, distintos de la vinilamida, se pueden seleccionar del grupo consistente en ésteres (met)acrílicos tales como (met)acrilato de octadecilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, metacrilato de metilo, (met)acrilato de hidroxietilo y acrilato de 2-etilhexilo; N-alkilacrilamidas, N-octil(met)acrilamida, N-terc-butilacrilamida, N-vinilpirrolidona, N,N-dialquil(met)acrilamidas tal como N,N'-dimetilacrilamida; estireno, acetato de vinilo, acrilatos y metacrilatos de hidroxialquilo tal como acrilato de 2-hidroxietilo, y acrilonitrilo.

35 El polímero de vinilamida de partida o el aducto de polímero de vinilamida formado puede ser reticulado, ramificado o estructurado de cualquier otro modo o puede ser lineal. Por ejemplo, el polímero de vinilamida de partida o el aducto de polímero de vinilamida formado puede ser lineal, reticulado, transferido de cadena o reticulado y transferido de cadena (estructurado).

40 Los agentes reticulantes son normalmente agentes reticulantes polietilénicamente insaturados. Ejemplos son metilbis(met)acrilamida, cloruro de trialilamonio; cloruro de tetraalilamonio, diacrilato de polietilenglicol; dimetacrilato de polietilenglicol; N-vinilacrilamida; divinilbenceno; diacrilato de tetra(etilenglicol); dimetilalilaminoetilacrilato cloruro de amonio; ácido dialiloxiacético, sal de Na; dialiloctilamida; triacrilato de etoxilato de trimetilpropano; N-alilacrilamida N-metilalilacrilamida, triacrilato de pentaeritritol y combinaciones de los mismos. Se pueden emplear otros sistemas para la reticulación en lugar de o en adición a los anteriores. Por ejemplo, se puede conseguir una reticulación covalente a través de grupos pendientes, por ejemplo mediante el uso de monómeros epoxi o silánicos etilénicamente insaturados, o mediante el uso de agentes reticulantes polifuncionales tales silanos, epoxis, compuestos de metales polivalentes u otros sistemas de reticulación conocidos.

45 Se pueden emplear agentes de transferencia de cadenas para sintetizar el polímero de vinilamida de partida. Agentes de transferencia de cadenas adecuados son 2-mercaptoetanol; ácidos orgánicos de bajo peso molecular tales como ácido láctico, ácido fórmico, ácido málico o ácido butírico; alcohol isopropílico; tioácidos e hipofosfitos.

Agente reactivo con celulosa

El agente reactivo con celulosa comprenderá más de una funcionalidad aldehído.

Los agentes reactivos con celulosa se eligen del grupo consistente en glioxal, glutaraldehído, furan dialdehído, 2-hidroxiadipaldehído, succinaldehído, almidón de dialdehído, compuestos diepoxi y combinaciones de los anteriores.

El glioxal es el agente reactivo con celulosa preferido.

- 5 La relación molar de amida (o del polímero de vinilamida) al agente reactivo con celulosa variará desde 12:1 a 2:1, por ejemplo, 10:1 a 2,5:1, 6:1 a 2,5:1 y 6:1 a 3:1.

El contenido molar de amida en el polímero de vinilamida puede determinarse experimentalmente por métodos bien conocidos en la técnica o calcularse a partir de la composición monómera conocida.

Condiciones de reacción

Adición de base

- 10 La adición de base o cambio del pH a un valor por encima de 7 es el método más común para catalizar la reacción de glioxalación. Con preferencia, un intervalo de pH de 7 a 13 se considera en general como un entorno catalítico para la reacción. Por ejemplo, resulta especialmente adecuado un intervalo de pH de 8 a 12.

Alternativamente, se puede añadir una solución tampón concentrada del pH para mantener el pH.

Concentración del polímero de vinilamida

- 15 Para los fines de la invención, la concentración de polímero de vinilamida se refiere a la vinilamida polimérica antes de la reacción con el agente reactivo con celulosa o antes de la glioxalación.

El polímero de vinilamida se puede formar antes de la glioxalación.

- 20 El procedimiento aquí descrito incorpora y saca ventaja del comportamiento reológico inesperado observado en las reacciones de glioxalación de vinilamida cuando las concentraciones de polímero de vinilamida de las mezclas de reacción catalizadas se encuentran dentro de intervalos particulares. Una ventaja importante que se deriva de este procedimiento es que los aductos reactivos con celulosa pueden formarse empleando polímeros de vinilamida de partida de un Mw significativamente más elevado que aquellos permitidos por los procedimientos de preparación de aductos reactivos con celulosa descritos en el estado de la técnica.

- 25 Además, existe una Concentración Crítica para cualquier polímero de vinilamida dado y la Concentración Crítica de un polímero de vinilamida coincide con el punto de inflexión en el comportamiento reológico de una solución de dicho polímero de vinilamida durante la reacción de glioxalación. El punto de inflexión reológico se puede definir como el punto existente en un trazado gráfico de la concentración de polímero de vinilamida versus el cambio en la viscosidad de la mezcla de reacción resultante de la glioxalación. El punto de inflexión y, por tanto, la Concentración Crítica, es el punto teórico en el cual la pendiente de la línea del gráfico invierte de dirección.

- 30 La Concentración Crítica para la glioxalación de un polímero de vinilamida particular se determina por medio de estudios empíricos que implican la glioxalación del polímero de vinilamida. Deberán efectuarse múltiples glioxalaciones del polímero de vinilamida en un número de soluciones de reacción independientes, en donde cada solución tiene una concentración de polímero de vinilamida conocida y diferente que se expresa como un porcentaje en peso de la mezcla de reacción total. El comportamiento reológico o cambio en la viscosidad de una mezcla de
35 reacción se mide a medida que procede la reacción de glioxalación, y este cambio en la viscosidad puede ser o bien un incremento continuo de la viscosidad o bien un descenso continuo de la viscosidad a medida que avanza la reacción, o incluso ningún cambio importante en la viscosidad a medida que avanza la reacción. Si la viscosidad tiende a incrementar a medida que avanza la reacción, entonces se dice que la concentración de polímero de vinilamida en la mezcla de reacción se encuentra por encima de la Concentración Crítica para ese polímero de
40 vinilamida. Si la viscosidad tiende a disminuir a medida que avanza la reacción, entonces se dice que la concentración del polímero de vinilamida en la mezcla de reacción se encuentra por debajo de la Concentración Crítica para ese polímero de vinilamida. Si no se mide ningún cambio importante en la viscosidad a medida que avanza la reacción, entonces la concentración de polímeros de vinilamida en la solución de reacción se encuentra en o muy cerca de la Concentración Crítica de ese polímero de vinilamida.

- 45 A la hora de intentar averiguar un valor derivado empíricamente de la Concentración Crítica de un polímero de vinilamida particular, es de ayuda, en un experimento, entender que la magnitud del cambio de viscosidad versus el grado de reacción de diversas mezclas de reacción disminuye a medida que las concentraciones reales del polímero de vinilamida iban a estar más próximas a la Concentración Crítica teórica para ese polímero de vinilamida particular.

La Concentración Crítica de un polímero de vinilamida particular se ve fuertemente influenciada por el peso molecular del polímero de vinilamida y, por tanto, es específica para polímeros de vinilamida con pesos moleculares específicos y con otras características equivalentes. También afectan a la Concentración Crítica otros factores incluyendo, pero no de forma limitativa, factores tales como reticulación, ramificación u otra estructuración, composición monómera, ionicidad del polímero y concentración iónica de la solución de reacción. Sin embargo, el peso molecular es de lejos el de más profundo impacto sobre el valor de la Concentración Crítica. A la hora de considerar una composición específica de polímeros de vinilamida con todas las variables mantenidas constantes excepto el peso molecular, el trazado gráfico de la concentración de polímero de vinilamida en la mezcla de reacción versus el peso molecular muestra una relación inversamente proporcional entre el peso molecular y la Concentración Crítica. A medida que incrementa el peso molecular de los polímeros de vinilamida, disminuye el valor de la Concentración Crítica.

Por tanto, la Concentración Crítica varía considerablemente entre polímeros de vinilamida de diferentes pesos moleculares medios. Por ejemplo, la Concentración Crítica puede variar de 0,2% a 4,5% en peso del polímero de vinilamida, de 0,3% a menos de 4% en peso, de 0,5 a 3,5 o de 1,0 a 3,0 o de 1,5 a 2,5% en peso del polímero de vinilamida. Se ha comprobado que los polímeros de vinilamida con la mayor eficiencia para el desarrollo de resistencia en papel tienen concentraciones críticas del orden de 1,0% a 3,0%.

Como un ejemplo de cómo la Concentración Crítica varía con el peso molecular medio en peso de los polímeros de vinilamida, y considerando polímeros de vinilamida específicos constituidos por 90% en peso de acrilamida y 3% en peso de cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC), y sin que estén presentes compuestos en la mezcla de reacción distintos del polímero de vinilamida, glioxal, agua desionizada y una cantidad catalítica de hidróxido sódico, un polímero con un Mw de aproximadamente 4.000.000 tiene una Concentración Crítica de 0,35% en peso de la mezcla de reacción, y un polímero con un Mw de aproximadamente 13.000 tiene una Concentración Crítica de 3,5% de la mezcla de reacción.

Se han encontrado ventajas relacionadas con la composición y con el procedimiento cuando se llevan a cabo procedimientos de glioxalación en o por debajo de la Concentración Crítica. También es posible conseguir las ventajas del procedimiento cuando la concentración de polímero de vinilamida se encuentra ligeramente por encima de la Concentración Crítica. Por ejemplo, la concentración puede ser de alrededor de 1 punto de porcentaje por encima de la Concentración Crítica y el aducto de polivinilamida glioxalada producido se beneficiará de un consumo más eficiente del glioxal reactante y de otro comportamiento sobre el papel, en comparación con aquellos aductos producidos a concentraciones más elevadas conocidas con anterioridad (generalmente de 8 a 12% en peso).

Una de las ventajas del procedimiento descrito es la capacidad de glioxalar un polímero de vinilamida de peso molecular medio relativamente elevado sin gelificación prematura del aducto glioxalado. Por ejemplo, la mayoría de la bibliografía al respecto ejemplifica reacciones de glioxalación en donde el polímero de vinilamida de partida tiene un peso molecular medio que va desde 5.000 a 10.000 aproximadamente a concentraciones de polímero de vinilamida que oscilan entre 8 y 12% en peso. A estas concentraciones (8-12), la reacción de glioxalación de un polímero de vinilamida de partida de peso molecular relativamente elevado (\Rightarrow 25.000) gelificará prematuramente causando una glioxalación incompleta del polímero de partida y generando un gel insoluble. Mediante el uso del procedimiento aquí descrito, es posible ahora un medio para glioxalar polivinilamida de partida de peso molecular relativamente elevado (\Rightarrow 25.000) lo cual, a su vez, aporta un mejor comportamiento sobre papel o cartón.

El hecho de someter varias muestras de poli(acrilamida) glioxalada a condiciones que rompen los enlaces aldehído-amida permite determinar el Mw del polímero de partida o de "espinas dorsales". Esto puede efectuarse sometiendo el polímero de vinilamida glioxalado a condiciones básicas durante un periodo de tiempo.

La concentración del polímero de vinilamida puede variar considerablemente, por ejemplo, menos de 4% en peso, 0,1 a menos de 4, menos de 3,5, 0,5 a 3,5% en peso del polímero de vinilamida, 1,0 a 3,5 o 1,0 a 3,0 o 1,5 a 3,0% en peso del polímero de vinilamida.

Por otro lado, la Concentración Crítica del polímero de vinilamida se encuentra generalmente en o por debajo de 5,0% en peso de polímero de vinilamida basado en el peso total de la solución de reacción de glioxalación cuando el peso molecular se encuentra por encima de 2.000.

Otros ejemplos ilustrarán la relación existente entre la Concentración Crítica de polímero de vinilamida versus el peso molecular medio en peso.

Un polímero de vinilamida de un peso molecular que va desde 1.000.000 a 4.000.000 mostrará una Concentración Crítica que variará desde 1,0 a 0,2% en peso; un peso molecular que oscila entre 25.000 y 175.000 mostrará una Concentración Crítica que variará desde 2,5 a 1,1% en peso; y un peso molecular comprendido entre 2.000 y 15.000 variará desde 5,0 a 35% en peso.

Porcentaje de glioxal consumido

Los procedimientos anteriores que son realizados en entornos sustancialmente acuosos no han sido capaces de conseguir un uso eficiente del glioxal reactante y, generalmente, consumen solo alrededor de 50% en peso del total de glioxal cargado.

- 5 El glioxal consumido se determina midiendo el glioxal residual (glioxal no enlazado) que permanece en la mezcla de reacción de glioxalación. La reacción se continúa hasta que al menos el 50% del glioxal total se ha consumido y la reacción puede también continuarse de forma útil hasta se consume una cantidad tan elevada como del 90% o más del glioxal total en la reacción. El método de análisis se describe en la sección de Ejemplos.

- 10 Por otro lado, un procedimiento para determinar la cantidad de glioxal enlazado en el aducto de polímero de vinilamida glioxalado se describe en Analytical Biochemistry, Vol. 81, pp. 47-56.

El consumo de glioxal es de al menos 40% en peso o incluso de al menos 60, 65, 75, 85 o 90% en peso del glioxal reactante durante el evento de la reacción catalizada.

El glioxal reactante es la cantidad de glioxal total cargado antes, durante o después de la reacción catalizada.

El glioxal se puede cargar en cualquier número de incrementos antes o durante la reacción.

- 15 Control de la formación del aducto

En otros procedimientos, la formación del aducto entre el polímero de vinilamida y el glioxal se controla midiendo la viscosidad de la reacción en el transcurso del tiempo. Una vez que se consigue un cierto incremento de viscosidad para un polímero de vinilamida particular, la reacción se enfría rápidamente por dilución y/o adición de ácido.

- 20 Sin embargo, el procedimiento descrito solo muestra un incremento muy moderado de viscosidad, un ligero descenso de viscosidad o un incremento nulo totalmente. Se ha observado que a medida que procede la glioxalación del polímero de vinilamida durante el método descrito, la turbidez de la solución de reacción incrementa. De este modo, el método descrito puede seguir la reacción de glioxalación por medio de un turbidímetro o de un viscosímetro.

- 25 Por tanto, la formación del aducto se puede determinar midiendo el cambio de turbidez o viscosidad de la reacción acuosa al comienzo de la reacción o T_0 y en un punto final predeterminado T_e ($T_e - T_0$).

- 30 El punto final predeterminado es, por ejemplo, un incremento deseado de turbidez (medida de la glioxalación) para un polímero de vinilamida particular. Así, por ejemplo, un polímero de vinilamida con un peso molecular medio de 100.000 puede proporcionar una turbidez de 0 a 5 NTU (unidades nefelométricas) al comienzo de la reacción (T_0) y un cambio de turbidez entre 2 y 1.000 NTU en el punto final predeterminado. Una vez que la turbidez de la mezcla de reacción ha incrementado en 2 a 1.000 NTUs aproximadamente, la reacción puede ser enfriada rápidamente para prevenir una reacción adicional.

Las mediciones de turbidez son especialmente importantes cuando la reacción tiene lugar en o por debajo de la Concentración Crítica.

- 35 Los viscosímetros y turbidímetros son bien conocidos en la técnica. Por ejemplo, el turbidímetro SURFACE SCATTER 7SC es un instrumento de control continuo diseñado para medir la turbidez en fluidos. El diseño del instrumento está basado en el principio nefelométrico, en donde se mide la luz dispersada por partículas suspendidas en el fluido para determinar la cantidad relativa de materia en partículas en el fluido.

En los procedimientos en donde ocurre un cambio de viscosidad (incremento o descenso), el grado de la reacción puede ser controlado mediante el cambio de viscosidad.

- 40 La viscosidad se mide habitualmente durante la reacción empleando el adaptador UL para un viscosímetro de la serie BROOKFIELD LV. El adaptador UL no tiene número de husillo. Solo es posible un ajuste. La base de la copa del adaptador se retira y el conjunto se coloca directamente en la mezcla de reacción. Las mediciones de viscosidad son registradas automáticamente cada segundo durante la longitud de la reacción catalizada. El viscosímetro se regula a una velocidad de 60 rpm y la temperatura de la mezcla de reacción se mantiene en 25° C.

Modo discontinuo o continuo

Los polímeros de polivinilamida reactivos con celulosa pueden ser sintetizados de un modo discontinuo o continuo. El procedimiento descrito es particularmente favorable para su ejecución en un reactor continuo con capacidad de medición del pH en el sitio de fabricación del papel.

El reactor continuo puede ser un reactor tubular.

5 Otras variables que afectan a la velocidad de glioxalación incluyen, pero no de forma limitativa, pH, temperatura, peso molecular del polímero de vinilamida, concentración de la mezcla de reacción, relación molar entre el polímero de vinilamida y glioxal, constitución molar de amida del polímero de vinilamida y la presencia de sustancias que interfieren con la reacción.

10 La reacción se efectúa normalmente a temperatura ambiente. Sin embargo, la reacción puede ser realizada por el procedimiento de la invención en un amplio intervalo de temperatura.

La longitud de la reacción variará en función de la concentración, temperatura y pH, así como en función de otros factores.

15 Otros aditivos convencionales que se pueden añadir a la reacción de glioxalación son agentes quelantes para separar inhibidores de la polimerización, reguladores del pH, iniciadores, tampones, surfactantes y otros aditivos convencionales.

Aplicación del aducto de polímeros de vinilamida

20 Los polímeros preparados por el procedimiento descrito pueden ser empleados en la fabricación de papel como soluciones acuosas diluidas. Las soluciones acuosas se pueden aplicar al papel preformado mediante el método de la tina o método de impregnación, o bien añadiendo la solución directamente a las suspensiones fibrosas para la fabricación de papel en cualquier punto del procedimiento de fabricación de papel en donde se apliquen comúnmente resinas aportadoras de resistencia tanto en húmedo como en seco.

Los aductos de polivinilamida reactivos con celulosa aquí descritos se pueden aplicar o incorporar en la parte húmeda del proceso de fabricación de papel o se pueden aplicar al papel húmedo.

25 El aducto glioxalado se puede añadir a material de papel tanto grueso como delgado. Cuando se añade al material delgado, se puede añadir antes de la bomba de ventilación.

Se imparte una cantidad sustancial de resistencia en húmedo y en seco cuando al material del papel se aplica una cantidad tan pequeña como aproximadamente 0,05% en peso de la polivinilamida glioxalada, basado en el peso de fibra en seco del material de papel.

30 Por ejemplo, queda contemplado el uso de dosificaciones de alrededor de 0,1 a 20 (0,05-10 kg/tonelada métrica) libras de polímero seco por tonelada de material de papel seco, alrededor de 1 a 12 libras (0,5-6 kg/tonelada métrica), alrededor de 1 a 9 libras (0,5-4,5 kg/tonelada métrica), alrededor de 1 a 8 libras (0,5-4 kg/tonelada métrica) de polímero seco por tonelada de material de papel seco. Más normalmente, se contemplan intervalos de dosificaciones de 1,5 a 6 libras (1,0-3 kg/tonelada métrica) de polímero en seco por tonelada de material de papel seco.

35 La aplicación del aducto al papel o cartón seco se puede efectuar por cualquier medio convencional. Ejemplos incluyen, pero no de forma limitativa, la prensa de apresto, fulardeo, pulverización, inmersión, impresión o revestimiento en cortina.

Los polímeros descritos son absorbidos por las fibras para la fabricación del papel a valores pH que oscilan entre 3,5 y 8 aproximadamente.

40 EJEMPLOS

Determinación de la Concentración Crítica para polivinilamida de Mw variable

45 Se preparó una serie de siete polímeros de vinilamida de composición equivalente pero con pesos moleculares medios en peso variables. Los siete polímeros son todos ellos copolímeros de 90% en peso de acrilamida y 10% en peso de DADMAC. Los pesos moleculares medios en peso de estos siete polímeros se muestran en la siguiente tabla.

Las muestras A, B, C y D son sintetizadas mediante polimerización en suspensión heterogénea y las muestras E, F y G son sintetizadas mediante polimerización en solución acuosa.

5 El peso molecular medio se determina para las muestras A y B empleando un detector de dispersión de luz de multi-ángulos DWAN en combinación con un detector del índice de refracción diferencial. En el experimento de dispersión de luz, la cantidad de luz dispersada en un ángulo determinado es directamente proporcional a la masa molar media en peso y a la concentración. Se emplea un gráfico Zimm de segundo orden para generar datos de masa molar con un valor dn/dc (incremento de índice de refracción específico) de 0,1800 (ángulos 4-15).

10 Para las muestras C a G el peso molecular medio se determina por técnicas de calibración convencionales usando tampón acetato y las siguientes columnas: TSK PWXL (Guard + G6000 + G3000). Se emplean referencias de óxido de polietileno y de polietilenglicol para calibrar el conjunto de la columna.

TABLA 1

| Mw del polímero de vinilamida | | | | | | | |
|-------------------------------|---------|---------|-------|-------|-------|------|------|
| Muestra | A | B | C | D | E | F | G |
| Mw | 3,93 MM | 1,36 MM | 585 M | 331 M | 140 M | 64 M | 13 M |

Glioxalación a diferentes concentraciones para determinar la Concentración Crítica

15 Se preparan tres mezclas de reacción acuosas separadas de cada uno de los tres polímeros de vinilamida, "B", "E" y "G", en concentraciones en estrecha proximidad a la Concentración Crítica anticipada para cada uno de los polímeros. Se añade suficiente glioxal a cada una de las nueve soluciones de polímero de manera que se establezca para cada una de ellas una relación molar amida/glioxal de 4:1. Para cada solución de polímero, se añade gota a gota 5% en peso de solución acuosa de hidróxido sódico y se continúa hasta que el pH de la solución alcanza un valor de 1,2. Se administran pequeñas adiciones de hidróxido sódico en la forma que sea necesaria para
20 mantener un pH casi constante de 9,2 durante 30 minutos. A intervalos de 5 minutos, durante el tiempo de reacción de 30 minutos, incluyendo el tiempo cero, se recogen muestras de 20 ml de los vasos de reacción y se enfrían inmediatamente disminuyendo el pH a 4,0 con ácido sulfúrico diluido. En total, se recogen siete muestras para cada mezcla de reacción de polímero. La viscosidad de las siete muestras de cada una de las mezclas de reacción se mide empleando un viscosímetro de nivel suspendido SCHOTT de Tipo 2, y se registra en centistokes.

25 En el caso de la totalidad de los tres polímeros, los resultados de la tabla 2 demuestran que la Concentración Crítica reside entre dos de las tres concentraciones ensayadas.

TABLA 2

| Muestra # | Muestra B | | | Muestra E | | | Muestra G | | |
|-----------|-----------|-------|-------------|-----------|-------|-------|-----------|------|------|
| | 0,60% | 0,80% | 1,60% | 1,25% | 1,50% | 1,75% | 3,2% | 3,6% | 4,0% |
| 1 | 3,25 | 5,12 | Gelificada* | 2,11 | 2,30 | 2,65 | 1,75 | 1,81 | 1,94 |
| 2 | 2,67 | 5,10 | - | 2,11 | 2,25 | 2,72 | 1,75 | 1,84 | 2,14 |
| 3 | 2,62 | 5,22 | - | 2,04 | 2,23 | 2,81 | 1,73 | 1,85 | 2,17 |
| 4 | 2,60 | 5,28 | - | 1,98 | 2,22 | 2,93 | 1,71 | 1,87 | 2,23 |
| 5 | 2,56 | 5,34 | - | 1,87 | 2,19 | 3,05 | 1,70 | 1,87 | 2,31 |
| 6 | 2,43 | 5,81 | - | 1,81 | 2,19 | 3,17 | 1,69 | 1,87 | 2,32 |

(continuación)

| Muestra # | Muestra B | | | Muestra E | | | Muestra G | | |
|---|-----------|-------|-------|-----------|-------|-------|-----------|------|------|
| | 0,60% | 0,80% | 1,60% | 1,25% | 1,50% | 1,75% | 3,2% | 3,6% | 4,0% |
| 7 | 2,35 | 6,58 | - | 1,74 | 2,16 | 3,26 | 1,67 | 1,88 | 2,38 |
| * A una concentración de 1,6% la mezcla de reacción de la muestra B gelifica antes de que una muestra pueda ser recogida y enfriada rápidamente | | | | | | | | | |

La Concentración Crítica para:

5 La muestra B reside entre 0,6 y 0,8%;

La muestra E reside entre 1,50 y 1,75%;

La muestra G reside entre 3,20 y 3,6% de concentración de polímero de vinilamida basado en el peso total de la mezcla de reacción.

10 Muestras de los polímeros de vinilamida glioxalados "B", "E" y "G", que son glioxalados por el procedimiento antes descrito a concentraciones de polímero de vinilamida acuosas de 0,6%, 1,25% y 3,2% (todas ellas por debajo de la Concentración Crítica) respectivamente, son ensayadas respecto a la eficiencia de mejora de la resistencia en seco. Como punto de referencia se incluye en el análisis un producto de polivinilamida glioxalado comercialmente disponible. Los resultados de la tabla 3 demuestran la eficiencia de mejora de la resistencia en seco de cada uno de los aductos cuando se añaden en una proporción de 6 libras en seco de aducto por tonelada en seco de papel (3 kg/tonelada métrica).

15 El sustrato de celulosa empleado para el ensayo se obtiene en una máquina para la fabricación de cartón protector con una corriente de 100% de material procedente del consumidor. Para este ensayo se preparan hojas de prueba con un peso de 140 g por m².

TABLA 3

| Resultados de la resistencia a la tracción | | | | | |
|---|---------|---------------|---------------|---------------|---------------------|
| Aditivo | Ninguno | Aducto de "B" | Aducto de "E" | Aducto de "G" | Producto comercial* |
| Carga en kg | 8,55 | 8,591 | 9,34 | 9,14 | 8,99 |
| * El producto comercial tiene un Mw de aproximadamente 10.000 y una relación molar de glioxal a amida de 1 a 2,5 aproximadamente. | | | | | |

20

Ejemplos comparativos

25 Se sigue el procedimiento de glioxalación del ejemplo de la Patente US No. 3.556.932. El polímero de vinilamida es de un Mw de 10.000. El polímero usado como espina dorsal consiste en 91% en peso de acrilamida y 9% en peso de cloruro de dialildimetilamonio. Se retira una muestra marcada como "1" de la mezcla de reacción una vez que la viscosidad ha alcanzado un nivel de "C" (una viscosidad Gardner-Holdt de C como una solución al 11% en peso a 30° C en la escala del viscosímetro de burbuja, y el pH de la muestra se baja a 3,5 para enfriar rápidamente la reacción. La mezcla de reacción se deja reaccionar adicionalmente hasta que se presenta gelificación. Una muestra del material gelificado, marcada como "2" se procesa en un mezclador de laboratorio para licuar la muestra, y la muestra se enfría rápidamente a un pH de 3,5. La muestra marcada como "1" es considerada como una muestra producida por tecnología del estado de la técnica, y la muestra marcada como "2" es considerada como el límite absoluto de reacción práctica de glioxal que se puede conseguir mediante el estado de la técnica, ya que esta muestra había alcanzado el punto de gelificación.

30

El procedimiento de glioxalación aquí descrito con detalle se efectúa a una concentración de 2,0% de sólidos en el mismo polímero de espina dorsal utilizado en el ejemplo comparativo anterior.

De este procedimiento de glioxalación, se recoge una muestra marcada como "3" y se enfría rápidamente a un pH de 3,5, después de haber reaccionado a un nivel de turbidez de 25 NTUs.

5 Las unidades NTU se determinan empleando el turbidímetro HACH 2100p.

Determinación del porcentaje de glioxal consumido

Todas las muestras son ajustadas a una concentración de 2,0% antes del análisis respecto al glioxal residual, y tomando como base esta concentración de 2,0% de sólidos, cada una de las muestras "1", "2" y "3" contienen una cantidad equivalente del glioxal antes del inicio de la reacción de glioxalación.

10 La polivinilamida glioxalada comercialmente disponible se incluye con las otras muestras para el análisis del glioxal residual. Ya que se trata esta de una muestra comercial, los inventores desconocen la cantidad real de glioxal añadido a este producto antes de la reacción de glioxalación. De este modo, no puede determinarse ningún porcentaje de glioxal reaccionado.

15 El porcentaje de glioxal residual se determina a partir de soluciones acuosas al 2% en peso de las polivinilamidas glioxaladas. El glioxal residual se retira del polímero glioxalado por diálisis a través de un tubo con membrana 3500 MWCO. Se derivan 10 ml de muestra dializada por adición de 2,0 ml de hidrocloreuro de o-(2,3,4,5,6-pentafluorbencil)-hidroxiamina (6,6 mg/ml) durante 2 horas aproximadamente. El glioxal se extrae entonces de la solución de diálisis empleando hexano-dietiléter 1:1. El análisis del extracto se completa por cromatografía de gases en un instrumento HP 5890 GC #6 empleando una columna DB 5 15 M de 0,53 mm de diámetro interior y 1,5µm df.

20 Una vez determinado el glioxal residual y una vez conocida la cantidad de glioxal previa a la reacción, el porcentaje de glioxal consumido puede ser calculado como sigue en la tabla 4.

TABLA 4

| Etiqueta de la muestra | Glioxal residual detectado (% en peso) | Glioxal previo a la reacción (% en peso) | Porcentaje glioxal reactante consumido |
|------------------------|--|--|--|
| "1" | 0,176 | 0,31 | 43,2% |
| "2" | 0,203 | 0,31 | 34,5% |
| "3" | 0,059 | 0,31 | 81,0% |
| Muestra comercial | 0,362 | Desconocido | Desconocido |

25 La muestra "3" muestra casi el doble de porcentaje en peso de glioxal consumido en comparación con la muestra "1".

30 Los resultados de la tabla 5 demuestran la eficiencia mejoradora de la resistencia en seco de los aductos "1" y "3" cuando se añaden en una proporción de 6 libras en seco de aducto por tonelada en seco de papel (3 kg/tonelada métrica). El sustrato de celulosa empleado en el ensayo se obtiene en una máquina de fabricación de cartón protector con una corriente de material de 100% procedente del consumidor. Para este ensayo se preparan hojas de prueba con un peso de 140 g por m².

TABLA 5

| Resultados de la resistencia a la tracción | | | |
|--|---------|---------------|---------------|
| Aditivo | Ninguno | Aducto de "1" | Aducto de "3" |
| Carga en kg | 8,55 | 8,98 | 9,18 |

Comparaciones experimentales en la máquina de papel

Ejemplo 1

5 Un polímero de vinilamida de Mw 100.000 formado a partir de acrilamida y cloruro de dialildimetilamonio en una relación en peso de 90/10 es glioxalado de acuerdo con el procedimiento aquí descrito. La reacción de glioxalación es efectuada a 2% en peso de sólidos con la concentración de polímero de vinilamida en aproximadamente 1,7% en peso. La relación molar amida:glioxal para la reacción de glioxalación es de 4:1. La viscosidad de partida antes de la glioxalación es de 4,05 cps. La viscosidad después de la glioxalación es de 4,75 cps. La reacción es seguida mediante el control de la turbidez. La turbidez de partida es de 4,4 NTU y la turbidez final es de 13,1 NTU.

Ejemplo 2

10 El ejemplo 2 es una polivinilamida glioxalada comercializada con el nombre BAYSTRENGTH 3000.

Para demostrar la efectividad del producto glioxalado producido por el procedimiento aquí descrito (ejemplo 5) con respecto a otros polímeros de vinilamida glioxalados conocidos (ejemplo 6) ambos productos se aplican como agentes aportadores de resistencia en seco al material para la producción de papel y las propiedades resultantes del papel examinado se indican en la siguiente tabla 6.

15 El papel es producido en una cinta fourdrinier de dos capas con Bellbond (15% capa superior: 85% capa inferior) a una velocidad del carrete de 2.100 pies/min. El material para la producción de papel consiste en 80% de fibra Kraft virgen y 20% de OCC, 1% de sólidos, una carga de material de producción de papel de -350 miliequivalentes por litro, una conductividad de 3000 microSeimens y un pH en la caja de cabeza de 5,1.

20 Un polímero de vinilamida glioxalado formado por el procedimiento aquí descrito (ejemplo 1) y un polímero de vinilamida glioxalado convencional (ejemplo 2 comparación) se añaden por separado al material de producción de papel en el material de stock delgado antes de la bomba de ventilación. Las muestras de aducto glioxalado se aplican en proporciones de 1 libra/tonelada y 3 libra/tonelada para cada una de ellas (basado en el peso en seco de material productor de papel) el papel resultante se caracteriza por mediciones de resistencia a la tracción, aplastamiento con anillo, Concora y compresión STFI.

25 El ejemplo 1 es una polivinilamida glioxalada. La polivinilamida base antes de la glioxalación tiene un peso molecular medio de -100.000 y está formada por 90/10 (porcentaje en peso basado en el peso total de polímero) de acrilamida y cloruro de dialildimetilamonio.

Los resultados de la tabla 6 comparan las propiedades del papel empleando el producto de la invención (ejemplo 1) y un producto conocido (ejemplo 2).

30 TABLA 6

| Dosificación | Trituración anillo ¹ | | Tracción MD ² | | STFI ³ | | Concora ⁴ | |
|--------------|---------------------------------|-------|--------------------------|-------|-------------------|--------|----------------------|-------|
| Testigo | 1,173 | | 1,247 | | 37,569 | | 1,592 | |
| | Ej. 1 | Ej. 2 | Ej. 1 | Ej. 2 | Ej. 1 | Ej. 2 | Ej. 1 | Ej. 2 |
| 1 lb/ton* | 1,246 | 1,209 | 1,379 | 1,331 | 39,611 | 38,501 | 1,756 | 1,679 |
| 3 lb/ton* | 1,266 | 1,254 | 1,384 | 1,377 | 38,319 | 38,304 | 1,895 | 1,732 |

1. La trituración con anillo se determina empleando un MESSMER BÜCHEL CRUSH TESTER modelo K440 de acuerdo con el método TAPPI T 822. La trituración con anillo es un ensayo físico de la resistencia del papel. (Es mejor cuanto mayor sea)

2. Tracción MD se determina empleando un aparato INSTRON modelo 5565 de acuerdo con el método PATPAC D34.

3. La compresión STFI se determina empleando un aparato MESSMER-BÜCHEL modelo K455, de acuerdo con el método TAPPI T 826.

4. Se determina empleando un aparato Medium Fluter Modelo No. JKB de acuerdo con el método TAPPI T 809.

El producto producido por el procedimiento descrito proporciona un uso más eficiente de poliacrilamida glioxalada de acuerdo con la invención.

Ejemplo 3

Técnica de laboratorio para determinar el peso molecular de partida del polímero de polivinilamida

5 El siguiente experimento tiene por objetivo someter diversas muestras de poliacrilamida glioxalada a condiciones que rompen enlaces aldehído-amida y proporcionan un polímero con el mismo Mw que el polímero de partida o de "espina dorsal".

10 Se emplea un polímero de 91% de acrilamida/9% de DADMAC (etiquetado como muestra A) de Mw = 100.561 para formar un aducto glioxalado mediante el procedimiento aquí descrito. El polímero se diluye con agua y glioxal de manera que se consiga una relación molar de amida a glioxal de 4 a 1, y el total de sólidos de la mezcla de reacción sea de 2,0%. La reacción es catalizada por adición de hidróxido sódico diluido para subir el pH de la solución a 9,5. Se controla la turbidez de la solución de reacción y después de conseguir un incremento neto de la turbidez de 50 NTU, la reacción se enfría rápidamente por adición de suficiente ácido sulfúrico para bajar el pH de la solución a 3,5. Este aducto así formado es etiquetado como muestra B.

15 A la muestra B se añade suficiente hidróxido sódico diluido para subir el pH de la solución a 12,6 y se mantiene el pH en este nivel durante 30 minutos. Después de 30 minutos, el pH se retorna a 3,5 por adición de ácido sulfúrico diluido y esta solución es etiquetada como muestra C. La tabla 7 proporciona las determinaciones de Mw para las muestras A a C.

TABLA 7

| Muestra | A | B | C |
|--|---------|---------|---------|
| Mw | 100.578 | 298.269 | 100.661 |
| * Determinado por métodos GPC convencionales | | | |

20 Los resultados para las muestras A, B y C anteriores indican que manteniendo el pH de un aducto glioxalado en 12,6 durante 30 minutos hace que el Mw del aducto se invierta de nuevo a aquel del polímero de partida antes de la formación del aducto.

25 Una muestra de poliacrilamida glioxalada preparada por otro procedimiento del estado de la técnica y comercializada con el nombre registrado de Raisabond Plus 7118, es etiquetada como muestra D. Una porción de la muestra D se mezcla con agua para formar una solución con un contenido en sólidos de 2%. Se añade hidróxido sódico diluido a la solución para incrementar el pH a 12,6. El pH se mantiene en 12,6 durante 30 minutos, tras lo cual se baja el pH a 3,5 por adición de ácido sulfúrico diluido. Esta solución es etiquetada como muestra E.

TABLA 8

| Muestra | D | E |
|--|---------|--------|
| Mw* | 347.937 | 10.503 |
| * Determinado por métodos GPC convencionales | | |

30 Los resultados para las muestras D y E indican que el Mw del polímero de partida, Raisabond Plus 7118, es de 10.000 aproximadamente.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Uso de un aducto de polivinilamida funcionalizado, reactivo con celulosa, como auxiliar para mejorar la resistencia en seco y en húmedo de papel o cartón, en donde dicho aducto de polivinilamida funcionalizado, reactivo con celulosa, se forma mediante un método que comprende reaccionar una mezcla de reacción acuosa que comprende un polímero de vinilamida y un agente reactivo con celulosa para formar el aducto, en donde la relación molar de amida a agente reactivo con celulosa es del orden de 2:1 a 12:1, en donde la mezcla de reacción tiene una viscosidad antes de la reacción y una segunda viscosidad y la segunda viscosidad se mide una vez que la reacción ha progresado hasta un punto en donde al menos el 50% en peso del total de agente reactivo con celulosa se ha consumido, y la diferencia entre la viscosidad antes de la reacción y la segunda viscosidad se caracteriza por un descenso de la viscosidad, por un cambio nulo en la viscosidad o por un incremento de menos de 50% de la viscosidad antes de la reacción, y en donde la formación del aducto se lleva a cabo en ausencia de aceites orgánicos.
- 10 2. Uso según la reivindicación 1, en donde el agente reactivo con celulosa comprende más de una funcionalidad aldehído.
- 15 3. Uso según la reivindicación 1 o 2, en donde el agente reactivo con celulosa es glicoxal, glutaraldehído, furan dialdehído, 2-hidroxiadipaldehído, succinaldehído, almidón de dialdehído, compuestos diepoxi y combinaciones de los mismos.
- 20 4. Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el agente reactivo con celulosa es glicoxal.
5. Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero de vinilamida es no iónico, catiónico, aniónico o anfótero.
6. Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero de vinilamida se forma a partir de al menos 10% en peso de monómeros de vinilamida empleados en conjunción con uno o más monómeros catiónicos.
- 25 7. Uso según la reivindicación 6, en donde el monómero catiónico se elige entre dialildialquilaminas, 2-vinilpiridina, (met)acrilatos de 2-(dialquilamino)alquilo, dialquilaminoalquil(met)acrilamidas, incluyendo sales de adición de ácido y sales de amonio cuaternario.
8. Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero de vinilamida tiene un peso molecular medio de al menos 500, pero con preferencia de al menos 10.000 a 5.000.000.
- 30 9. Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero de vinilamida es lineal, reticulado, transferido de cadena o reticulado y transferido de cadena (estructurado).
10. Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la reacción se lleva a cabo de forma continua o de forma discontinua.