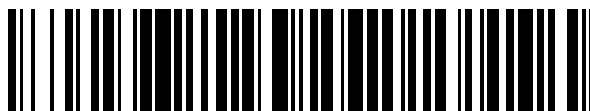


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 139**

51 Int. Cl.:

**C08F 8/00** (2006.01)

**C08F 26/02** (2006.01)

**D21H 17/36** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08794911 .1**

96 Fecha de presentación: **31.07.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2178929**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.04.2010**

54 Título: **Polímeros que contienen vinilamina modificada como aditivo en la fabricación de papel**

30 Prioridad:  
**02.08.2007 US 963064 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**23.04.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**23.04.2012**

73 Titular/es:  
**HERCULES INCORPORATED  
HERCULES PLAZA 1313 N. MARKET STREET  
WILMINGTON, DE 19894-0001, US**

72 Inventor/es:  
**GU, Qu-Ming;  
McKAY, Jonathan M. y  
RIEHLE, Richard, J.**

74 Agente/Representante:  
**Ungría López, Javier**

ES 2 379 139 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

Polímeros que contienen vinilamina modificada como aditivos en la fabricación de papel

5 **Campo de la invención**

Esta invención se refiere a polímeros que contienen vinilamina y procesos para prepararlos, en los que los grupos amina están sustituidos con (1) grupos funcionales catiónicos, (2) grupos funcionales aniónicos, (3) grupos funcionales hidrófobos, (4) grupos funcionales hidrófilos, (5) grupos funcionales que imparten características anfóteras a los polímeros o (6) combinaciones de los mismos.

**Antecedentes de la invención**

15 Tanto la polivinilformamida parcialmente hidrolizada como la polivinilformamida completamente hidrolizada (es decir, polivinilamina) pueden utilizarse como aditivos de resistencia en seco, aditivos de resistencia en húmedo, adyuvantes de retención, y adyuvantes de drenaje en la fabricación de papel. La polivinilamina es altamente catiónica debido a su alta densidad de funcionalidad de amina o amidina primaria. Estos polímeros poseen una alta capacidad de enlace de hidrógeno como resultado de su alta densidad de grupos aminos primarios. La Patente de Estados Unidos N° 2.721.140 describe el uso de polivinilamina como un aditivo para fabricar papel que tiene alta resistencia en húmedo, mientras que la Patente de Estados Unidos N° 5.961.782 describe el uso de polivinilamina para fabricar formulaciones adhesivas de crespado reticulables. La Patente de Estados Unidos N° 4.421.602 describe un polímero soluble en agua parcialmente hidrolizado de N-vinilformamida que contiene unidades de N-vinilformamida y unidades de vinilamina. También describe el uso de polivinilamina y una polivinilformamida hidrolizada al 50% para incrementar las eficiencias de floculación, retención de particular finas, y el índice de drenaje de fibra de celulosa de los procesos de fabricación de papel, mientras que la Patente de Estados Unidos N° 6.159.340 describe el uso de tales polímeros como aditivos de resistencia en seco y en húmedo en la producción de papel y cartón. Las Patentes de Estados Unidos N° 6.616.807 y 6.797.785 describen el uso de polivinilaminas como adyuvantes de drenaje, floculantes, y adyuvantes de retención en la fabricación de papel.

30 Típicamente, las polivinilaminas se elaboran mediante solución, polimerización de radicales libres del monómero de N-vinilformamida, seguido por hidrólisis catalizada con bases o ácidos, por medio de la cual la amina primaria en la estructura principal polimérica queda desprotegida y libera ácido fórmico. La Patente de Estados Unidos N° 4.774.285 describe que el monómero de N-vinilformamida puede copolimerizarse con un monómero de vinilo adicional, por ejemplo, acetato de vinilo y, posteriormente, hidrolizarse para producir un copolímero soluble en agua de vinilamina y alcohol vinílico, que puede utilizarse como aditivos de resistencia en seco y en húmedo para la fabricación de papel. La Patente de Estados Unidos N° 5.630.907 describe composiciones copoliméricas que contienen tanto unidades de vinilamina como unidades de ácido acrílico, así como sus aplicaciones. La Patente de Estados Unidos N° 6.824.650 describe el uso de un polímero de polivinilamina con un compuesto reactivo aniónico polimérico para mejorar la resistencia del papel. La Patente de Estados Unidos N° 6.797.785 describe copolímeros que tienen unidades de vinilamina en combinación con, ya sea (cloruro) de dialildimetilamonio (DADMAC) o unidades de acrilamida por polimerización en emulsión inversa, y su uso como floculantes y coagulantes en la fabricación de papel. El documento EP 0251182 describe copolímeros que contienen unidades de vinilamina y acrilonitrilo para su uso en la fabricación de papel como adyuvantes de drenaje, adyuvantes de retención, así como aditivos de extremo húmedo para incrementar la resistencia en seco de los productos de papel. En general, estos copolímeros contienen unidades de vinilamina y unidades adicionales de vinilo unidas entre si al azar a través de enlaces de carbono-carbono de manera lineal, donde las unidades adicionales de vinilo reducen la densidad de las unidades de vinilamina en la estructura principal polimérica, lo que le proporciona una densidad de carga catiónica más baja en comparación con el homopolímero de polivinilamina.

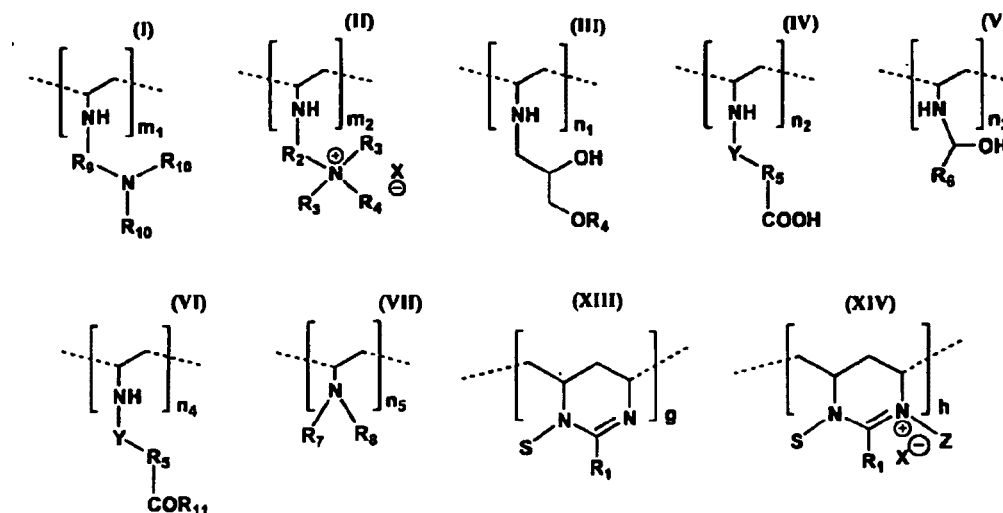
50 La funcionalidad de amina de la polivinilamina puede reaccionar con una diversidad de compuestos que tienen grupos funcionales reactivos. La modificación química por post-polimerización de la polivinilamina con grupos funcionales es un enfoque alternativo para producir derivados de polivinilamina con propiedades físicas y de aplicación alteradas. La Patente de Estados Unidos N° 5.292.441 describe el uso de polivinilaminas cuaternizadas como floculantes para depuración de aguas residuales, donde las polivinilaminas cuaternizadas se obtienen de la reacción de polivinilamina con un agente cuaternizante, tal como cloruro de metilo, sulfato de dimetilo o cloruro de bencilo. La Patente de Estados Unidos N° 6.864.330 describe un derivado de polivinilamina con injerto de PEG y también describe que las aminas primarias del polímero injertado pueden cationizarse adicionalmente, al hacerlas reaccionar con un epóxido que contiene el grupo amonio cuaternario. Los polímeros injertados se preparan al polimerizar vinilformamida en la presencia de un PEG mediante polimerización de radicales libres y son diferentes a nivel estructural del homopolímero y los copolímeros de polivinilamina. La Patente de Estados Unidos N° 5.994.449 describe una composición de resina que es el producto de reacción de epihalohidrina con una mezcla de un copolímero de poli(vinilamina-co-alcohol vinílico) y una poliaminoamida, así como el uso de estas composiciones como adhesivos de crespado.

65 Las poli(vinilaminas) modificadas por reacción con glicidil éter se conocen de la Patente de Estados Unidos N° 5.324.787. Los polímeros solubles en agua preparados mediante la reacción de cloruro de 3-cloro-2-

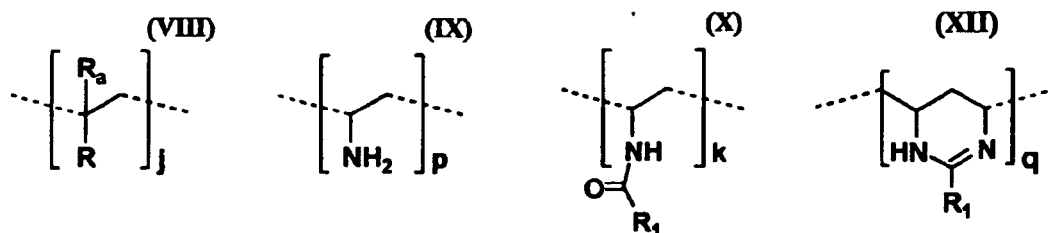
hidroxipropiltrimetilamonio, o el epóxido correspondiente, con un polímero que contiene unidades de monómero de amida del ácido N-vinilcarboxílico se conocen del documento JP-A-10-110010. La Patente de Estados Unidos N° 7.090.745 describe derivados de poli(vinilamina) modificados por reacción con un sacárido que contiene una función reducible. La Solicitud de Patente de Estados Unidos N° US 2006/254738 describe el uso de composiciones que contienen almidón reticulado catiónico en la preparación de bandas celulósicas, tales como productos de papel, composiciones de recubrimiento y pinturas. Los polímeros preparados por la reacción de compuestos de haloalquil(trialquil) amonio con polímeros que comprenden unidades de vinil amina se conocen de la Patente de Estados Unidos N° 5.430.110. Los polímeros preparados por alquilación de derivados de polivinilamina mediante un agente de alquilación que lleva un grupo carboxilo se conocen de la Patente de Estados Unidos N° 6.133.392.

**Breve descripción de la invención**

Una realización de la presente invención es un polímero que comprende unidades monoméricas de repetición distribuidas al azar que tienen al menos una de las fórmulas (I), (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (XIII) o (XIV):



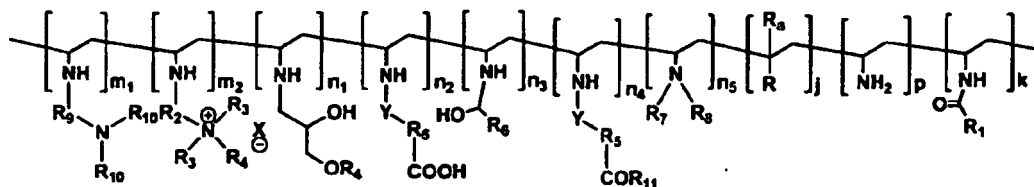
opcionalmente, dicho polímero comprende además unidades monoméricas de repetición distribuidas al azar que tienen al menos una de las fórmulas (VIII), (IX), (X) o (XII):



en las X<sup>-</sup> es cualquier anión, preferentemente Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> o I<sup>-</sup>; Y es -C(=O)- o -CH<sub>2</sub>- o un enlace sencillo; R es H, -COOH, -COOR<sub>1</sub>, -CH<sub>2</sub>NR<sub>1</sub>R<sub>4</sub>, -NR<sub>1</sub>R<sub>4</sub>, -CONR<sub>1</sub>R<sub>4</sub>, -OH, -OCOR<sub>1</sub>, -OR<sub>1</sub>, -NO<sub>2</sub>, -CN, -N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, alquenilo, alquinilo o alcanoxilo; R<sub>1</sub> y R<sub>4</sub>, de manera idéntica o diferente, son H o un alquilo de cadena lineal o ramificada que contiene hasta 22 carbonos; R<sub>a</sub> es H o CH<sub>3</sub>; R<sub>2</sub> es un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada que contiene hasta 12 carbonos, opcionalmente sustituido con hidroxilo, preferentemente -CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>- o -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-; R<sub>3</sub> y R<sub>10</sub> son H o un alquilo de cadena lineal o ramificada que contiene hasta 22 carbonos, preferentemente -CH<sub>3</sub> o -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>; R<sub>5</sub> es un grupo alquilo o alquenilo de cadena lineal o ramificada que contiene hasta 18 carbonos; R<sub>6</sub> es un resto monosacárido, oligosacáridos o polisacárido, un grupo alquilo lineal o ramificado de hasta 18 carbonos o un grupo alquilo que contiene hidroxilo o que contiene aldehído; R<sub>9</sub> es un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada que contiene hasta 12 carbonos, preferentemente -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-; R<sub>11</sub> es -R<sub>1</sub>, -OR<sub>1</sub>, -NR<sub>1</sub>R<sub>4</sub>, preferentemente -NH<sub>2</sub>; R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, S, y Z, de manera idéntica o diferente son -R<sub>9</sub>N(R<sub>10</sub>)<sub>2</sub>, -R<sub>2</sub>N<sup>+</sup>(R<sub>3</sub>)<sub>2</sub> R<sub>4</sub>X<sup>-</sup>, -CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>OR<sub>4</sub>, -Y-R<sub>5</sub>-COOH, -Y-R<sub>5</sub>-COR<sub>11</sub> o -CH(OH)R<sub>5</sub>; k, j, m<sub>1</sub>, m<sub>2</sub>, n<sub>1</sub>, n<sub>2</sub>, n<sub>3</sub>, n<sub>4</sub>, n<sub>5</sub>, p, q, g y h, son números no negativos de 0 a 100 que indican el porcentaje molar de unidades de repetición distribuidas al azar de las fórmulas (I), (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII), (IX), (X), (XII), (XIII) o (XIV) presentes en dicho polímero, en las que k, j, m<sub>1</sub>, m<sub>2</sub>, n<sub>1</sub>, n<sub>2</sub>, n<sub>3</sub>, n<sub>4</sub>, n<sub>5</sub>, p, q, g y h independientemente pueden tener un porcentaje molar de 0; y la suma de m<sub>1</sub>, m<sub>2</sub>, n<sub>1</sub>, n<sub>2</sub>, n<sub>3</sub>, n<sub>4</sub>, n<sub>5</sub>, g y h tiene un porcentaje molar mayor de 0,1. La presente invención no abarca un polímero etoxilado cuando m<sub>2</sub> tiene un porcentaje molar mayor de 0,1 y m<sub>1</sub>, n<sub>1</sub>, n<sub>2</sub>, n<sub>3</sub> y n<sub>4</sub> tienen un porcentaje molar de 0. Las líneas de puntos representan los enlaces que conectan las unidades de repetición dentro de la estructura principal del polímero.

Otra realización de la presente invención es un polímero que tiene la siguiente fórmula (XI):

(XI)



en la que la suma de  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$ ,  $n_4$  y  $n_5$  tiene un porcentaje molar mayor de 0,1, y al menos dos de  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$ ,  $n_4$  y  $n_5$  no tienen un porcentaje molar de 0.

5

En una realización de la invención, la suma de  $k$ ,  $j$ ,  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$ ,  $n_4$ ,  $n_5$ ,  $p$  y  $q$  tiene un porcentaje molar de 100.

Otra realización de la invención es un proceso para preparar los polímeros que contienen vinilamina modificada, que comprende la etapa de hacer reaccionar un polímero que contiene vinilamina durante un periodo a una temperatura de reacción con un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en un agente alquilante que contiene un grupo funcional catiónico y un grupo funcional reactivo con amina; un agente alquilante o acilante que contiene un grupo funcional reactivo con amina y que tiene o genera un ácido carboxílico o un resto derivado de amida o amida después de la acilación o alquilación; un alquil glicidil éter, un compuesto que contiene aldehído, tal como un monosacárido u oligosacárido, y mezclas de los mismos; en las que el polímero resultante se hace reaccionar adicionalmente durante un periodo a una temperatura de reacción con un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en un agente alquilante que contiene un grupo funcional catiónico y un grupo funcional reactivo con amina; un agente alquilante o acilante que contiene un grupo funcional reactivo con amina y que tiene o genera un ácido carboxílico o un resto derivado de amida o amida después de la acilación o alquilación; un alquil glicidil éter, un compuesto que contiene aldehído, tal como un monosacárido u oligosacárido, y mezclas de los mismos.

10

15

20

Otra realización más de la presente invención es una composición que comprende los polímeros que contienen vinilamina modificada, en la que la composición se selecciona entre el grupo que consiste en resinas de resistencia en seco para productos de papel, resinas de resistencia en húmedo para productos de papel; adhesivos; adhesivos de crespado; adyuvantes de drenaje para la fabricación de papel; adyuvantes de retención para la fabricación de papel; floculantes para tratamiento con agua; coagulantes para tratamiento con agua; agentes de control de depósito para el proceso de fabricación de papel; agente de control de depósito de grumos pegajosos para su uso en aplicación de la fabricación de papel y tratamiento con agua; plastificantes para optimizar las propiedades de las resinas, y modificadores para optimizar las propiedades de las resinas.

25

30

Otra realización más de la presente invención es un producto de papel que tiene los polímeros que contienen vinilamina modificada.

### Descripción detallada de la invención

35

Como se utiliza en este documento, los términos en singular "un" y "el" son sinónimos y se usan de manera indistinta con "uno o más" o "al menos un" a menos que el contexto indique claramente un significado contrario. En consecuencia, por ejemplo, la referencia a "un compuesto"; en este documento o en las reivindicaciones adjuntas puede referirse a un solo compuesto o a más de un compuesto.

40

Un aspecto de la presente invención se refiere a polímeros que contienen vinilamina, en los que los grupos amina están sustituidos con (1) restos catiónicos, (2) restos que contienen ácido carboxílico, (3) restos de alquil glicidil éter, (4) restos de monosacáridos u oligosacáridos o (5) combinaciones de los mismos.

45

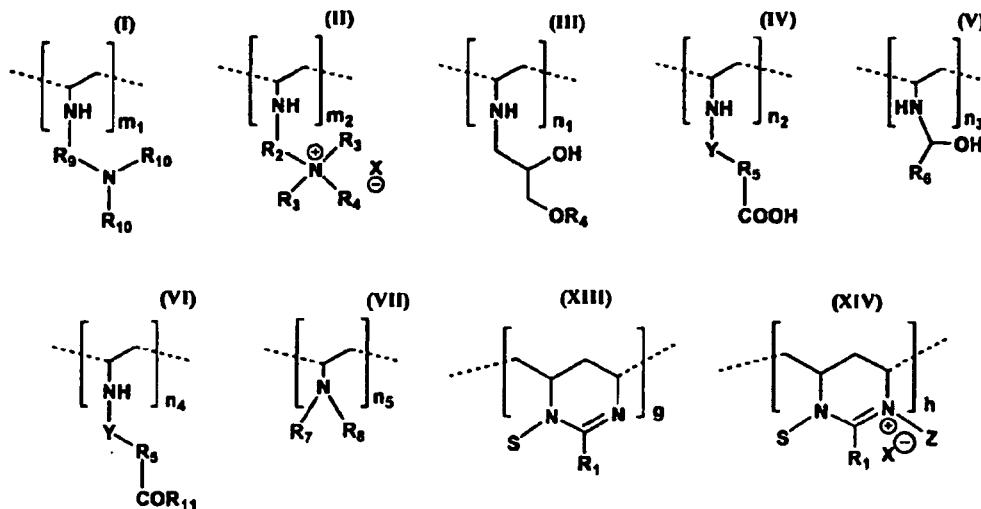
Como se utiliza en este documento, y a menos que se indique de otra manera, se entiende que la expresión "polímero que contienen vinilamina", significa homopolímeros de vinilamina (por ejemplo, polivinilamina o polivinilformamida completamente hidrolizada), copolímeros de vinilamina con otros comonómeros, polivinilformamida parcialmente hidrolizada, copolímeros de vinilformamida parcialmente hidrolizada, terpolímeros de vinilamina, homo- y copolímeros de vinilamina fabricados mediante la modificación Hofmann de polímeros de acrilamida.

50

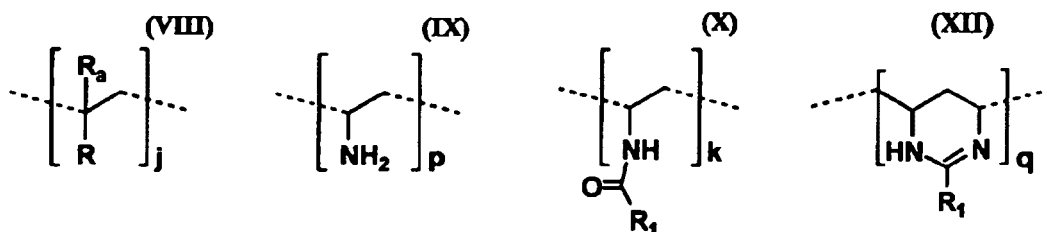
La presente invención se basa en la modificación de polímeros que contienen vinilamina que se modifican químicamente después de la polimerización. La presente invención modifica polímeros que contienen vinilamina al someterlos a modificación química post-polimerización. La Formula (IX) es un resto de vinilamina en un polímero que contiene vinilamina que puede modificarse para producir una o más de las fórmulas (I), (II), (III), (IV), (V), (VI) o (VII), en el polímero de la presente invención. La vinilformamida parcialmente hidrolizada puede contener la fórmula (XII) además de la Formula (IX). Cuando la fórmula (XII) se modifica de acuerdo con la presente invención, esta puede producir las fórmulas (XIII) o (XIV), o ambas, en el polímero de la presente invención.

55

Los polímeros de la presente invención comprenden unidades monoméricas de repetición distribuidas al azar que tienen al menos una de las fórmulas (I), (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (XIII) o (XIV):

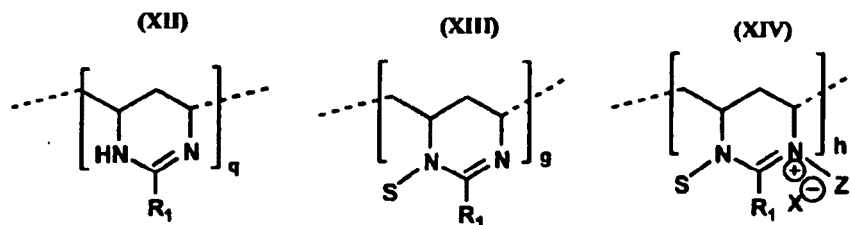


5 y opcionalmente comprende además unidades monoméricas de repetición distribuidas al azar que tienen al menos una de las fórmulas (VIII), (IX), (X) o (XII):



en las que X<sup>-</sup> es cualquier anión, preferentemente Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> o I<sup>-</sup>; Y es -C(=O)- o -CH<sub>2</sub>- o un enlace sencillo; R es H, -COOH, -COOR<sub>1</sub>, -CH<sub>2</sub>NR<sub>1</sub>R<sub>4</sub>, -NR<sub>1</sub>R<sub>4</sub>, -CONR<sub>1</sub>R<sub>4</sub>, -OH, -OCOR<sub>1</sub>, -OR<sub>1</sub>, -NO<sub>2</sub>, -CN, -N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, alquenoilo, alquinoilo o alcanoxilo; R<sub>1</sub> y R<sub>4</sub>, de manera idéntica o diferente, son H o un alquilo de cadena lineal o ramificada que contiene hasta 22 carbonos; R<sub>6</sub> es H o CH<sub>3</sub>; R<sub>2</sub> es un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada que contiene hasta 12 carbonos, opcionalmente sustituido con hidroxilo, preferentemente -CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>- o -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-; R<sub>3</sub> y R<sub>10</sub> son H o un alquilo de cadena lineal o ramificada que contiene hasta 22 carbonos, preferentemente -CH<sub>3</sub> o -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>; R<sub>5</sub> es un grupo alquilo o alquenoilo de cadena lineal o ramificada que contiene hasta 18 carbonos; R<sub>6</sub> es un resto monosacárido, oligosacárido o polisacárido, o un grupo alquilo lineal o ramificado de hasta 18 carbonos, o un grupo alquilo que contiene hidroxilo o aldehído; R<sub>9</sub> es un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada que contiene hasta 12 carbonos, preferentemente -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, R<sub>11</sub> es -R<sub>1</sub>, -OR<sub>1</sub>, -NR<sub>1</sub>R<sub>4</sub>, preferentemente -NH<sub>2</sub>; R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, S y Z, de manera idéntica o diferente son -R<sub>9</sub>N(R<sub>10</sub>)<sub>2</sub>, -R<sub>2</sub>N<sup>+</sup>(R<sub>3</sub>)<sub>2</sub> R<sub>4</sub>X<sup>-</sup>, -CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>OR<sub>4</sub>, -Y-R<sub>5</sub>-COOH, -Y-R<sub>5</sub>-COR<sub>11</sub> o -CH(OH)R<sub>6</sub>; k, j, m<sub>1</sub>, m<sub>2</sub>, n<sub>1</sub>, n<sub>2</sub>, n<sub>3</sub>, n<sub>4</sub>, p, q, g y h, son números no negativos de 0 a 100 que indican el porcentaje molar de unidades de repetición distribuidas al azar de las fórmulas (I), (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII), (IX), (X), (XII), (XIII) y (XIV) presentes en dicho polímero, en las que k, j, m<sub>1</sub>, m<sub>2</sub>, n<sub>1</sub>, n<sub>2</sub>, n<sub>3</sub>, n<sub>4</sub>, n<sub>5</sub>, p, q, g y h, independientemente, puede tener un porcentaje molar de 0; y la suma de m<sub>1</sub>, m<sub>2</sub>, n<sub>1</sub>, n<sub>2</sub>, n<sub>3</sub>, n<sub>4</sub>, n<sub>5</sub>, g y h, tiene un porcentaje molar mayor de 0,1, preferentemente mayor de un porcentaje molar de 1, preferentemente mayor de un porcentaje molar de 2, preferentemente mayor de un porcentaje molar de 5, preferentemente mayor de un porcentaje molar de 10, preferentemente mayor de un porcentaje molar de 15 de porcentaje molar, preferentemente mayor de un porcentaje molar de 20 y preferentemente mayor de un porcentaje molar de 30.

Además de los restos amina primaria, los copolímeros de polivinilformamida y vinilamina parcialmente hidrolizadas típicamente comprenden grupos funcionales de amidina distribuidos al azar que tienen la fórmula general (XII). El nivel de funcionalidad de amidina depende de las condiciones de hidrólisis tales como tiempo, temperatura, cantidad cáustica y otros factores. Las personas con experiencia ordinaria en la técnica entenderán que la alquilación y acilación de la funcionalidad de amina primaria para proporcionar las unidades monoméricas de repetición distribuidas al azar de las fórmulas (I), (II), (III), (IV), (V), (VI) y (VII) también puede ocurrir en los átomos de nitrógeno de los grupos funcionales de amidina, lo que da como resultado unidades monoméricas distribuidas al azar de las fórmulas (XIII) y (XIV):



en las que q y g, son independientemente 0 o un porcentaje molar mayor de 1, 2, 5, 10, 20 o 30, y. pueden tener un porcentaje molar de hasta 99, 90, 80 o 70, en las que h es 0 o un porcentaje molar mayor de 0,5, 1, 2 o 5, y pueden tener un porcentaje molar de hasta 50, 40 o 30.

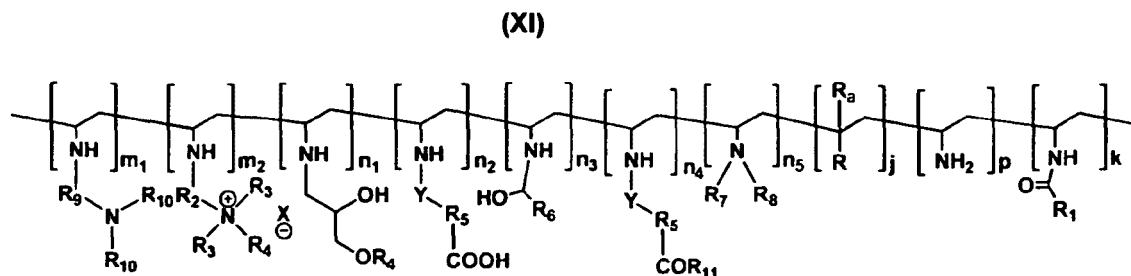
5 El polímero de la presente invención puede comprender unidades de repetición de la fórmula (XII), (XIII) y/o (XIV).

Los polímeros de la presente invención comprenden distribuidas al azar cualquier combinación de dos o más de las unidades monoméricas de repetición seleccionadas entre las fórmulas (I), (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (XIII) o (XIV).

10 La presente invención no abarca un polímero etoxilado cuando  $m_2$  tienen un porcentaje molar mayor de 0,1 y  $m_1$ ,  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$  y  $n_4$  tienen un porcentaje molar de 0.

15 Las líneas de puntos en las fórmulas representan los enlaces que conectan tales unidades de repetición dentro de la estructura principal de dicho polímero.

Los polímeros preferidos de la presente invención comprenden la fórmula (XI):



20 en la que la suma de  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$ ,  $n_4$  y  $n_5$  tiene un porcentaje molar mayor de 0,1, cualquier número de  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$ ,  $n_4$  y  $n_5$  o cualquiera de esos números en cualquier combinación de dos y más de dos números tiene un porcentaje molar mayor de 0,1.

25 En una realización de la invención, la suma de k, j,  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$ ,  $n_4$ ,  $n_5$ , p, q, g y h, tiene un porcentaje molar de 100.

30 Una realización de la presente invención es un polímero que comprende unidades de repetición distribuidas al azar de fórmula (I), en la que un polímero que contiene vinilamina se cationiza mediante un agente alquilante que tiene un grupo amina terciaria. En esta realización,  $m_2$ ,  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$ , y  $n_4$  tienen preferentemente un porcentaje molar de 0;  $R_1$  es H o un alquilo de cadena lineal o ramificada que contiene 4 a 8 carbonos, más preferentemente H;  $R_9$  es  $-CH_2CH_2-$ ;  $R_{10}$  es  $-CH_2CH_3$ ;  $m_1$  está en el intervalo de 0,1, 1, 2, 3 o 5 de porcentaje molar a 60, 70, 80, 90 o 100 de porcentaje molar; preferentemente de 0,1 a 100 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 1 a 90 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 2 a 80 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 3 a 70 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 5 a 60 de porcentaje molar.

35 Una realización de la presente invención es un polímero que comprende unidades de repetición distribuidas al azar de fórmula (II), en la que un polímero que contiene vinilamina se cationiza mediante un agente alquilante que tiene un grupo amonio cuaternario. En esta realización,  $m_1$ ,  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$ , y  $n_4$  tienen preferentemente un porcentaje molar de 0;  $X^-$  es cualquier anión, preferentemente  $Cl^-$ ;  $R_1$  es H o un alquilo de cadena lineal o ramificada que contiene 4 a 8 carbonos, más preferentemente H;  $R_2$  es  $-CH_2CH(OH)CH_2-$ ;  $R_3$  es  $-CH_3$ ;  $R_4$  es  $-CH_3$  o un grupo alquilo lineal o ramificado de hasta 18 carbonos;  $m_2$  está en el intervalo de 0,1, 1, 2 o 5 de porcentaje molar a 80, 85, 90 o 100 de porcentaje molar, preferentemente de 0,1 a 100 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 1 a 90 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 2 a 85 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 5 a 80 de porcentaje molar.

45 Una realización de la presente invención es un polímero que comprende unidades de repetición distribuidas al azar de fórmula (I) y fórmula (II), en las que un polímero que contiene vinilamina se cationiza mediante un agente alquilante que tiene un grupo amina terciaria y que tiene un grupo amonio cuaternario. En esta realización,  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$  y

$n_4$  tienen preferentemente un porcentaje molar de 0;  $X^-$  es cualquier anión, preferentemente  $Cl^-$ ;  $R_1$  es H o un alquilo de cadena lineal o ramificada que contiene de 4 a 8 carbonos, más preferentemente H;  $R_2$  es  $-CH_2CH(OH)CH_2-$ ;  $R_3$  y  $R_{10}$  es  $-CH_3$  o  $-CH_2CH_3$ ;  $R_9$  es  $-CH_2CH_2-$ ;  $R_4$  es  $-CH_3$  o un grupo alquilo lineal o ramificado de hasta 18 carbonos; la suma de  $m_1$  y  $m_2$  está en el intervalo de 0,1, 1, 2 o 5 de porcentaje molar a 80, 85, 90 o 100 de porcentaje molar; preferentemente de 0,1 a 100 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 1 a 90 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 2 a 85 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 5 a 80 de porcentaje molar.

Una realización de la presente invención es un polímero que comprende unidades de repetición distribuidas al azar de fórmula (V), en la que un polímero que contiene vinilamina se alquila mediante un agente que contiene aldehído. En esta realización,  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $n_1$ ,  $n_2$  y  $n_4$  tienen preferentemente un porcentaje molar de 0;  $R_6$  es un resto monosacárido, oligosacárido o polisacárido, o un grupo alquilo lineal o ramificado de hasta 18 carbonos, o un grupo alquilo que contiene hidroxilo o aldehído;  $n_3$  está en el intervalo de 0,1, 1, 2 o 5 de porcentaje molar a 80, 85, 90 o 100 de porcentaje molar; preferentemente de 0,1 a 100 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 1 a 90 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 2 a 85 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 5 a 80 de porcentaje molar.

Una realización de la presente invención es un polímero que comprende unidades de repetición distribuidas al azar de fórmula (II) y (V), en las que un polímero que contiene vinilamina se cationiza mediante un agente alquilante que tiene un grupo amonio cuaternario y también se alquila mediante un agente que contiene aldehído. En esta realización  $m_1$ ,  $n_1$ ,  $n_2$ , y  $n_4$  tienen preferentemente un porcentaje molar de 0;  $X^-$  es cualquier anión, preferentemente  $Cl^-$ ;  $R_1$  es H o un alquilo de cadena lineal o ramificada que contiene de 4 a 8 carbonos, más preferentemente H;  $R_2$  es  $-CH_2CH(OH)CH_2-$ ;  $R_3$  es  $-CH_3$ ;  $R_4$  es  $-CH_3$  o un grupo alquilo lineal o ramificado de hasta 18 carbonos;  $R_6$  es un resto monosacárido, oligosacárido o polisacárido, o un grupo alquilo lineal o ramificado de hasta 18 carbonos, o un grupo alquilo que contiene hidroxilo o aldehído;  $m_2$  está en el intervalo de 0,1, 1, 2, 3 o 5 de porcentaje molar a 50, 70, 80, 90 o 99,8 de porcentaje molar; preferentemente de 0,1 a 99,8 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 1 a 90 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 2 a 80 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 3 a 70 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 5 a 50 de porcentaje molar;  $n_3$  está en el intervalo de 0,1, 1, 2, 3 o 5 de porcentaje molar a 20, 25, 30, 40, 50 o 99,8 de porcentaje molar; preferentemente; de 0,1 a 99,8 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 1 a 50 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 1 a 40 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 2 a 30 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 3 a 25 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 5 a 20 de porcentaje molar.

Una realización de la presente invención es un polímero que comprende unidades de repetición distribuidas al azar de fórmula (III), en la que un polímero que contiene vinilamina se alquila mediante un glicidil éter. En esta realización,  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $n_2$ ,  $n_3$ , y  $n_4$  tienen preferentemente un porcentaje molar de 0;  $R_1$  es H o un alquilo de cadena lineal o ramificada que contiene de 4 a 8 carbonos, más preferentemente H;  $R_4$  es H o un alquilo de cadena lineal o ramificada que contiene hasta 22 carbonos; más preferentemente H o un alquilo de cadena lineal o ramificada que contiene 4-16 carbonos;  $n_1$  está en el intervalo de 0,1, 1, 2, 3 o 5 de porcentaje molar a 60, 70, 80, 90 o 100 de porcentaje molar; preferentemente de 0,1 a 100 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 1 a 90 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 2 a 80 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 3 a 70 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 5 a 60 de porcentaje molar.

Una realización de la presente invención es un polímero que comprende unidades de repetición distribuidas al azar de fórmula (IV), en la que un polímero que contiene vinilamina se alquila mediante un agente alquilante que tiene un ácido carboxílico o se acila mediante un agente acilante que genera un ácido carboxílico después de la acilación. En esta realización,  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $n_3$ , y  $n_4$  tienen preferentemente porcentaje molar de 0;  $R_1$  es H o un alquilo de cadena lineal o ramificada que contiene de 4 a 8 carbonos, más preferentemente H;  $Y$  es  $-C(=O)-$  o  $-CH_2-$  o un enlace sencillo; más preferentemente  $-C(=O)-$ ;  $R_5$  es un grupo alquilo o alqueno de cadena lineal o ramificada que contiene hasta 18 carbonos; más preferentemente  $-CH_2CH_2-$  o  $-CH=CH-$ ;  $n_2$  está en el intervalo de 0,1, 1, 2, 3 o 5 de porcentaje molar a 60, 70, 80, 90 o 100 de porcentaje molar; preferentemente de 0,1 a 100 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 1 a 90 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 2 a 80 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 3 a 70 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 5 a 60 de porcentaje molar.

Una realización de la presente invención es un polímero que comprende unidades de repetición distribuidas al azar de las fórmulas (III) y (IV), en las que un polímero que contiene vinilamina se alquila mediante glicidil éter y también se alquila mediante un agente alquilante que tiene un ácido carboxílico o se acila mediante un agente acilante que genera un grupo de ácido carboxílico después de la acilación. En esta realización,  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $n_3$ , y  $n_4$  tienen preferentemente un porcentaje molar de 0;  $R_1$  es H o un alquilo de cadena lineal o ramificada que contiene de 4 a 8 carbonos, más preferentemente H;  $R_4$  es H o un alquilo de cadena lineal o ramificada que contiene hasta 22 carbonos, más preferentemente H o un alquilo de cadena lineal o ramificada que contiene 4-16 carbonos;  $Y$  es  $-C(=O)-$  o  $-CH_2-$  o un enlace sencillo; más preferentemente  $-C(=O)-$ ;  $R_5$  es un grupo alquilo o alqueno de cadena lineal o ramificada que contiene hasta 18 carbonos; más preferentemente  $-CH_2CH_2-$  o  $-CH=CH-$ ;  $n_1$  está en el intervalo de 0,1, 1, 2, 3, 4 o 5 de porcentaje molar a 40, 60, 70, 80, 90 o 99,9 de porcentaje molar; preferentemente

de 0,1 a 99,9 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 1 a 90 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 2 a 80 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 3 a 70 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 4 a 60 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 5 a 40 de porcentaje molar;  $n_2$  está en el intervalo de 0,1, 1, 2, 3, 4 o 5 de porcentaje molar a 40, 60, 70, 80, 90 o 99,9 de porcentaje molar; preferentemente en el intervalo de 0,1 a 99,9 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 1 a 90 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 2 a 80 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 3 a 70 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 4 a 60 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 5 a 40 de porcentaje molar.

Una realización de la presente invención es un polímero que comprende unidades de repetición distribuidas al azar de fórmula (II) y (IV), en las que un polímero que contiene vinilamina se cationiza mediante un agente alquilante que tiene un grupo amonio cuaternario y también se alquila mediante un agente alquilante que tiene o genera un resto ácido carboxílico o se acila mediante un agente acilante que tiene o genera un resto ácido carboxílico después de la acilación. En esta realización  $m_1$ ,  $n_1$ ,  $n_3$  y  $n_4$  tienen preferentemente un porcentaje molar de 0;  $X^-$  es cualquier anión, preferentemente  $Cl^-$ ;  $R_1$  es H o un alquilo de cadena lineal o ramificada que contiene de 4 a 8 carbonos, más preferentemente H;  $R_2$  es  $-CH_2CH(OH)CH_2-$ ;  $R_3$  es  $-CH_3$ ;  $R_4$  es  $-CH_3$  o un grupo alquilo lineal o ramificado de hasta 18 carbonos; Y es  $-C(=O)-$  o  $-CH_2-$  o un enlace sencillo; más preferentemente  $-C(=O)-$ ;  $R_5$  es un grupo alquilo o alqueno de cadena lineal o ramificada que contiene hasta 18 carbonos; más preferentemente  $-CH_2CH_2-$  o  $-CH=CH-$ ;  $m_2$  está en el intervalo de 0,1, 1, 2, 3 o 5 de porcentaje molar a 60, 70, 80, 90 o 99,8 de porcentaje molar; preferentemente de 0,1 a 99,8 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 1 a 90 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 2 a 80 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 3 a 70 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 5 a 60 de porcentaje molar;  $n_2$  está en el intervalo de 0,1, 1 o 2 de porcentaje molar a 20, 30, 40 o 50 de porcentaje molar; preferentemente de 0,1 a 50 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 1 a 40 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 2 a 30 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 2 a 20 de porcentaje molar; p está en el intervalo de 0,1, 0,5, 1, 2, 5, 10 o 20 de porcentaje molar a 60, 70, 75, 80, 90, 95 o 99,8 de porcentaje molar; preferentemente de 0,1 a 99,8 de porcentaje molar, preferentemente de 0,5 a 95 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 1 a 90 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 2 a 80 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 5 a 75 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 10 a 70 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 20 a 60 de porcentaje molar.

Una realización de la presente invención es un polímero que comprende unidades de repetición distribuidas al azar de las fórmulas (III) y (IV), en las que un polímero que contiene vinilamina se cationiza mediante un agente alquilante que tiene un grupo amonio cuaternario y también se alquila mediante un agente alquilante que tiene un resto amida o derivado de amida. En esta realización  $m_1$ ,  $n_1$ ,  $n_3$  y  $n_4$  tienen preferentemente un porcentaje molar de 0;  $X^-$  es cualquier anión, preferentemente  $Cl^-$ ;  $R_1$  es H o un alquilo de cadena lineal o ramificada que contiene de 4 a 8 carbonos, más preferentemente H;  $R_2$  es  $-CH_2CH(OH)CH_2-$ ;  $R_3$  es  $-CH_3$ ;  $R_4$  es  $-CH_3$  o un grupo alquilo lineal o ramificado de hasta 18 carbonos; Y, es  $-C(=O)-$  o  $-CH_2-$  o un enlace sencillo; más preferentemente un enlace sencillo;  $R_5$  es un grupo alquilo o alqueno de cadena lineal o ramificada que contiene hasta 18 carbonos; más preferentemente  $-CH_2-$ ;  $R_{11}$  es  $-R_1$ ,  $-OR_1$ ,  $-NR_1R_4$ , más preferentemente  $-NH_2$ ;  $m_2$  está en el intervalo de 0,1, 1, 2, 3 o 5 de porcentaje molar a 60, 70, 80, 90 o 99,8 de porcentaje molar; preferentemente de 0,1 a 99,8 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 1 a 90 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 2 a 80 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 3 a 70 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 5 a 60 de porcentaje molar;  $n_4$  está en el intervalo de 0,1, 1 o 2 de porcentaje molar a 20, 30, 40 o 50 de porcentaje molar; preferentemente de 0,1 a 50 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 1 a 40 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 2 a 30 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 2 a 20 de porcentaje molar; p está en el intervalo de 0,1, 1, 2, 5, 10 o 20 de porcentaje molar a 60, 70, 75, 80, 90 o 95 de porcentaje molar; preferentemente de 0,1 a 95 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 1 a 90 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 2 a 80 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 5 a 75 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 10 a 70 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 20 a 60 de porcentaje molar.

Una realización de la presente invención es un polímero que comprende unidades de repetición distribuidas al azar de fórmula (II) y (III), en las que un polímero que contiene vinilamina se cationiza mediante un agente alquilante que tiene un grupo amonio cuaternario y también se alquila mediante un glicidil éter. En esta realización,  $m_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$  y  $n_4$  tienen preferentemente un porcentaje molar de 0;  $X^-$  es cualquier anión, preferentemente  $Cl^-$ ;  $R_1$  es H o un alquilo de cadena lineal o ramificada que contiene de 4 a 8 carbonos, más preferentemente H;  $R_2$  es  $-CH_2CH(OH)CH_2-$ ;  $R_3$  es  $-CH_3$ ;  $R_4$  es H o un alquilo de cadena lineal o ramificada que contiene hasta 22 carbonos; más preferentemente H o un alquilo de cadena lineal o ramificada que contiene 4-16 carbonos;  $m_2$  está en el intervalo de 0,1, 1, 2, 3 o 5 de porcentaje molar a 50, 70, 80, 90 o 99,8 de porcentaje molar; preferentemente de 0,1 a 99,8 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 1 a 90 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 2 a 80 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 3 a 70 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 5 a 50 de porcentaje molar;  $n_1$  está en el intervalo de 0,1, 1, 2, 3 o 5 de porcentaje molar a 20, 25, 30, 40 o 50 de porcentaje molar; preferentemente de 0,1 a 50 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 1 a 40 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 2 a 30 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 3 a 25 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 5 a 20 de



5 porcentaje molar; p está en el intervalo de 0,1, 0,5, 1, 2, 5, 10 o 20 de porcentaje molar a 60, 70, 75, 80, 90, 95 o 99,8 de porcentaje molar; preferentemente de 0,1 a 99,8 de porcentaje molar, preferentemente de 0,1 a 95; de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 1 a 90 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 2 a 80 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 5 a 75 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 10 a 70 de porcentaje molar, más preferentemente en el intervalo de 20 a 60 de porcentaje molar.

10 Los polímeros de la presente invención comprenden de manera distribuida al azar cualquier combinación de dos o más de las unidades monoméricas de repetición seleccionadas entre las fórmulas (I), (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (XIII) o (XIV), en las que cualquiera de  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$ ,  $n_4$ ,  $n_5$ ,  $g$  y  $h$ , en cualquier combinación de dos o más tiene un porcentaje molar mayor de 0,1. Una realización de la invención tiene tres o más de las unidades monoméricas distribuidas al azar. Una realización de la invención tiene cuatro o más de las unidades monoméricas distribuidas al azar.

15 Otra realización de la presente invención es un polímero, en el que l es un porcentaje molar de 0, y el polímero tiene un peso molecular en el intervalo de 4.000 a 2.000.000 de Daltons, más preferentemente en el intervalo de 10.000 a 1.000.000 de Daltons.

20 Otra realización es un proceso para preparar los polímeros que contienen vinilamina modificada, que comprende la etapa de hacer reaccionar un polímero que contiene vinilamina, preferentemente en solución, durante un periodo de tiempo a una temperatura de reacción con un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en un agente alquilante que contiene un grupo funcional catiónico y un grupo funcional reactivo con amina; un agente alquilante o acilante que contiene un grupo funcional reactivo con amina y que tiene o genera un ácido carboxílico o un resto derivado de amida o amida después de la acilación o alquilación; un alquil glicidil éter, un compuesto que contiene aldehído, tal como un monosacárido u oligosacárido, y mezclas de los mismos; en el que el polímero resultante se hace reaccionar adicionalmente durante un periodo de tiempo a una temperatura de reacción con un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en un agente alquilante que contiene un grupo funcional catiónico y un grupo funcional reactivo con amina; un agente alquilante o acilante que contiene un grupo funcional reactivo con amina y que tiene o genera un ácido carboxílico o un resto derivado de amida o amida después de la acilación o alquilación; un alquil glicidil éter, un compuesto que contiene aldehído, tal como un monosacárido u oligosacárido, y mezclas de los mismos.

35 Otra realización de la presente invención en el proceso mencionado anteriormente, en el que dicho polímero que contiene vinilamina se encuentra presente en tal medio de reacción en una cantidad del 1% al 50% de sólidos.

Otra realización de la presente invención es el proceso mencionado anteriormente, en el que tal medio de reacción comprende agua o un disolvente orgánico.

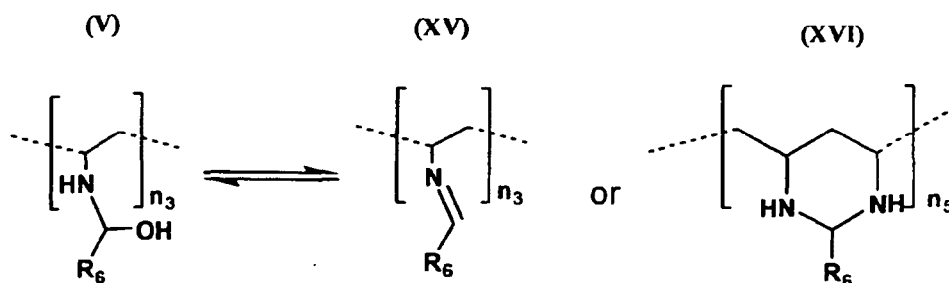
40 Otra realización de la presente invención es el proceso mencionado anteriormente, en el que tal temperatura de reacción es de 10 °C a 90 °C.

Otra realización de la presente invención es el proceso mencionado anteriormente, en el que tal periodo de tiempo es de 15 minutos a 12 horas.

45 De manera adicional, personas con experiencia ordinaria en la técnica entenderán que la alquilación y acilación de la funcionalidad amina primaria para proporcionar las unidades monoméricas de repetición distribuidas al azar de las fórmulas (I), (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (XIII) o (XIV), también pueden ocurrir en los átomos de nitrógeno de comonomeros que contienen amina o grupos funcionales generados durante la fabricación de copolímeros de vinilamina. Por ejemplo, los átomos de nitrógeno de grupos funcionales generados durante la hidrólisis de copolímeros de vinilformamida con acrilamida y acrilonitrilo pueden alquilarse o acilarse con un agente que contiene un grupo funcional reactivo con amina que tiene o genera un ácido carboxílico o un resto derivado de amida o amida después de la acilación o alquilación y/o un agente alquilante que contiene un grupo catiónico y un grupo funcional reactivo con amina y/o un alquil glicidil éter y/o un compuesto que contiene aldehído, tal como un monosacárido u oligosacárido, y mezclas de los mismos.

55 La alquilación o acilación de polímeros que contienen vinilamina con un agente que contiene un grupo funcional reactivo con amina y que tiene o genera un ácido carboxílico o un resto derivado de amida o amida después de la acilación o alquilación puede realizarse antes o después de la alquilación con un agente alquilante que contiene un grupo catiónico y un grupo funcional reactivo con amina o un alquil glicidil éter o un compuesto que contiene aldehído, tal como un monosacárido u oligosacárido, y mezclas de los mismos. La alquilación de polímeros que contienen vinilamina un agente alquilante que contiene un grupo catiónico y un grupo funcional reactivo con amina y un alquil glicidil éter puede realizarse al mismo tiempo o de manera secuencial. Los polímeros de la presente invención pueden obtenerse con o sin purificación. El proceso de la presente invención puede utilizarse para añadir una gran diversidad de grupos funcionales al polímero que contiene vinilamina, incluyendo aquellos que no imparten funcionalidad aniónica o catiónica o carácter anfótero al polímero.

La alquilación de polímeros que contienen vinilamina puede realizarse con un agente que contiene un grupo funcional aldehído tal como acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído, glioxal o un monosacárido u oligosacárido que tiene un extremo de reducción de aldehído. Sin desear quedar ligado a teoría alguna, la reacción de vinilamina con un monosacárido u oligosacárido que contiene un extremo de reducción inicialmente forma un hemi-aminal, como se muestra en la estructura (V). Una reacción adicional (deshidratación) puede formar un grupo funcional imina (XV) que puede reaccionar además con otra amina para formar un grupo funcional aminal (XVI). El monosacárido u oligosacárido que contiene un extremo de reducción utilizado en los procesos de la presente invención, preferentemente, se selecciona entre el grupo que consiste en glucosa, maltosa, lactosa, maltodextrina, jarabe de maíz, almidones enzimáticamente hidrolizados y almidones químicamente hidrolizados. El monosacárido u oligosacárido que contiene un extremo de reducción utilizado en los procesos de la presente invención es más preferentemente jarabe de maíz y lactosa. En general, un monosacárido u oligosacárido que contiene un extremo de reducción se añade como un polvo o una solución acuosa a una solución acuosa de un polímero que contiene vinilamina a una temperatura en el intervalo de 20 °C a 50 °C, a un pH en el intervalo de 6,0 a 12,0 durante un periodo de tiempo de 5 a 30 minutos. La reacción se realiza a un pH en el intervalo de 6, 8, 9 o 10 a 11, 11,5, 12 o 12,5; preferentemente de 6 a 12,5; de preferencia de 8,0 a 12,0, más preferentemente de 9,0 a 11,5, y más preferentemente de 10,0 a 11,0. La alquilación se realiza durante un periodo de tiempo en el intervalo de 5, 10, 15, 20 o 30 minutos a 1, 3, 4, 5, 12 o 15 horas; preferentemente 5 minutos a 15 horas, más preferentemente de 15 minutos a 12 horas, más preferentemente de 10 minutos a 8 horas, más preferentemente de 15 minutos a 6 horas, más preferentemente de 20 minutos a 4 horas, y más preferentemente de 30 minutos a 2 horas. Sin desear quedar ligado a teoría alguna, el enlace de los sacáridos y el resto vinilamina es un hemi-aminal (V) o una imina (XV). Ésta es relativamente estable en condiciones alcalinas, pero es menos estable en condiciones ácidas. Puede reaccionar con una amina de otra molécula de polivinilamina para formar un grupo aminal y reticular el polímero. El grupo imina también puede reaccionar con la amina adyacente para formar un grupo funcional aminal con seis miembros en el anillo (XVI). Esta alquilación se realiza con un contenido polimérico en el medio de reacción en el intervalo de 1, 2, 5 o 10% de sólidos al 30, 35, 40, o 50% de sólidos; preferentemente del 1% al 50% de sólidos, preferentemente del 2% al 40% de sólidos, más preferentemente del 5% al 35% de sólidos y, lo más preferentemente, del 10% al 30% de sólidos.



El polímero que contiene vinilamina utilizado en el proceso de la presente invención preferentemente se selecciona entre el grupo que consiste en homopolímero de vinilamina (es decir, polivinilamina), copolímeros de vinilamina, terpolímeros de vinilamina, homo- y copolímeros de vinilamina fabricados mediante la modificación de Hofmann de polímeros de acrilamida o polímeros que contienen vinilamina químicamente modificada después de la polimerización. El polímero que contiene vinilamina utilizado en el proceso de la presente invención es más preferentemente polivinilamina.

Añadir sustituyentes que contienen un grupo funcional catiónico a las aminas pendientes de los polímeros que contienen vinilamina incrementa el peso total del polímero resultante, con lo que se incrementa el peso molecular del polímero, y también se altera la distribución de carga catiónica del polímero resultante. El agente alquilante que contiene un grupo funcional catiónico y un grupo funcional reactivo con amina utilizado en el proceso de la presente invención preferentemente se selecciona entre el grupo que consiste de cloruro de 3-cloro-2-hidroxiopropiltrimetilamonio y cloruro de 2-(dietilamino)etilo. El agente alquilante que contiene un grupo funcional catiónico y un grupo funcional reactivo con amina utilizado en el proceso de la presente invención es, más preferentemente, cloruro de 3-cloro-2-hidroxiopropiltrimetilamonio.

La alquilación de polímeros que contienen vinilamina con un agente alquilante que contiene un grupo funcional catiónico y un grupo funcional reactivo con amina, por ejemplo, cloruro de 3-cloro-2-hidroxiopropiltrimetilamonio o clorhidrato de cloruro de 2-(dietilamino)etilo, se realiza generalmente en agua, pero también puede realizarse en mezclas de agua/disolventes orgánicos. Estas alquilaciones pueden realizarse con un pH en el intervalo de 2, 4, 6, 8, 9 o 10 a 11,5, 12, 12,5, 13 o 14, preferentemente a un pH en el intervalo de 2 a 14, más preferentemente de 4 a 14, más preferentemente de 6 a 14, más preferentemente de 8 a 14, más preferentemente de 9 a 13, más preferentemente de 10,0 a 12,5 y, lo más preferentemente, de 11,5 a 12,0. Estas alquilaciones pueden realizarse a una temperatura en el intervalo de 10, 20, 30, 40 o 50 °C a 60, 70, 80, 85 o 90 °C; preferentemente a una temperatura en el intervalo de 10 °C a 90 °C, más preferentemente de 20 °C a 85 °C, más preferentemente de 30 °C a 80 °C, más preferentemente de 40 °C a 70 °C y, lo más preferentemente, de 50 °C a 60 °C. Estas alquilaciones pueden realizarse durante un periodo en el intervalo de 5, 10, 15, 20, 30, 40 o 60 minutos a 1, 2, 3, 4, 5, 10, 12 o 25

- horas; preferentemente durante un periodo de tiempo en el intervalo de 5 minutos a 25 horas, más preferentemente de 10 minutos a 10 horas, más preferentemente de 15 minutos a 5 horas, más preferentemente de 15 minutos a 12 horas, más preferentemente de 20 minutos a 4 horas, más preferentemente de 30 minutos a 3 horas, más preferentemente de 40 minutos a 2 horas y, lo más preferentemente, se realiza en 1 hora. Estas alquilaciones pueden realizarse con contenido polimérico en el medio de reacción en el intervalo de 1, 3, 5, 8 o 10% a 20, 25, 30, 40 o 50% de sólidos poliméricos en agua; preferentemente se realizan con el contenido polimérico en el medio de reacción en el intervalo del 1% al 50%, más preferentemente del 3% al 40%, más preferentemente del 5% al 30%, más preferentemente del 8% al 25% y, lo más preferentemente, del 10% al 20% de sólidos poliméricos en agua.
- 5 Sin desear quedar ligado a teoría alguna, una gama relativamente amplia de condiciones de reacción son posibles, ya que el enlace entre los restos 1-(N, N, N-trimetilamonio cloruro)-2-hidroxiopropilo y vinilamina es relativamente estable a nivel químico en condiciones alcalinas y de alta temperatura.
- 10 Otros agentes alquilantes que contienen un grupo funcional catiónico y un grupo funcional reactivo con amina pueden utilizarse en el proceso de la presente invención, incluyendo cloruro de (dialquilamino)alquilo, por ejemplo, cloruro de 2-(dimetilamino)etilo, cloruro de 3-cloro-2-hidroxiopropil-alquil-dimetilamonio, por ejemplo, cloruro de 3-cloro-2-hidroxiopropil-lauril-dimetilamonio, cloruro de 3-cloro-2-hidroxiopropil-cocoalquil-dimetilamonio, cloruro de 3-cloro-2-hidroxiopropil-estearil-dimetilamonio, cloruro de (haloalquil) trimetilamonio, por ejemplo, cloruro de (4-clorobutil)trimetilamonio, cloruro de (6-clorohexil)trimetilamonio, cloruro de (8-clorooctil)trimetilamonio, cloruro de (glicidilpropil)trimetilamonio.
- 15 Otros agentes alquilantes que puede utilizarse para modificar adicionalmente la presente invención, pero que no producen el polímero de la presente invención, son: haluro de alquilo, por ejemplo, cloruro de metilo, cloruro de etilo, cloruro de propilo, cloruro de butilo, cloruro de bencilo, cloruro de feniletilo.
- 20 Otros agentes alquilantes incluyen, pero sin limitación, olefinas, por ejemplo, 1-hexeno, 1-noneno, 1-deceno y 1-dodeceno, olefinas cíclicas, por ejemplo, ciclohexeno, ciclopenteno y cicloocteno, arilalquilenos, por ejemplo, estireno, estireno de metilo, 3-fenilpropeno y 2-fenil-2-buteno.
- 25 Los polímeros que contienen vinilamina también pueden alquilarse con compuestos de alquil glicidil éter, glicidol o cloropropanodiol. El alquil glicidil éter utilizado en el proceso de la presente invención preferentemente se selecciona entre el grupo que consiste en butilglicidil éter, 2-etilhexilglicidil éter, hexadecilglicidil éter y glicidil éteres de C12/C14. La alquilación de los polímeros que contienen vinilamina con alquil glicidil éter generalmente se realiza en agua, pero también puede realizarse en mezclas de agua/disolventes orgánicos. Estas alquilaciones pueden realizarse a un pH en el intervalo de 8, 9, 10 o 11,5 a 12, 12,5, 13 o 14; preferentemente de 8,0 a 14,0, más preferentemente de 9,0 a 13, más preferentemente de 10,0 a 12,5 y, lo más preferentemente, de 11,5 a 12,0. Estas alquilaciones pueden realizarse a una temperatura en el intervalo de 10, 20, 30, 40 o 50 °C a 60, 70, 80, 85 o 90 °C; preferentemente de 10 °C a 90 °C, más preferentemente de 20 °C a 85 °C, más preferentemente de 30 °C a 80 °C, más preferentemente de 40 °C a 70 °C y, lo más preferentemente, de 50 °C a 60 °C. Estas alquilaciones pueden realizarse durante un periodo en el intervalo de 5, 10, 15, 20, 30, 40 o 60 minutos a 1, 2, 3, 4, 5, 10, 12 o 25 horas; preferentemente de 5 minutos a 25 horas, más preferentemente de 10 minutos a 10 horas, más preferentemente de 15 minutos a 5 horas, más preferentemente de 15 minutos a 12 horas, más preferentemente de 20 minutos a 4 horas, más preferentemente de 30 minutos a 3 horas, más preferentemente de 40 minutos a 2 horas y, lo más preferentemente, durante 1 hora. Estas alquilaciones pueden realizarse con el contenido polimérico en el medio de reacción en el intervalo de 1, 3, 5, 8 o 10% a 20, 25, 30, 40 o 50%; preferentemente del 1% al 50%, más preferentemente del 3% al 40%, más preferentemente del 5% al 30%, más preferentemente del 8% al 25% y, lo más preferentemente, del 10% al 20%.
- 30 El agente alquilante o acilante que contiene un grupo funcional reactivo con amina y que tiene o genera un ácido carboxílico o un resto derivado de amida o amida después de la acilación o alquilación utilizado en el proceso de la presente invención preferentemente se selecciona entre el grupo que consiste en anhídrido succínico, anhídrido succínico sustituido con un grupo alquilo o alqueno de cadena lineal o ramificada que contiene hasta 18 carbonos, anhídrido maleico, anhídrido glutárico, anhídrido 3-metilglutárico, anhídrido 2,2-dimetilsuccínico, anhídridos alqueno carboxílicos cíclicos, anhídridos alqueno carboxílicos cíclicos, anhídrido alqueno succínico (ASA), ácido cloroacético, sales de ácido cloroacético, ácido bromoacético, sales de ácido bromoacético, acrilamidas de ácido alcánico sustituidas con halógeno, y acrilamidas de ácido alquenoico sustituidas con halógeno. El anhídrido alqueno succínico (ASA), que es un agente de encolado común utilizado en el papel, puede prepararse mediante la reacción de anhídrido maleico con una olefina. El agente alquilante o acilante que contiene un grupo funcional reactivo con amina y que tiene o genera un resto ácido carboxílico después de la acilación o alquilación utilizado en el proceso de la presente invención, es más preferentemente anhídrido succínico o anhídrido succínico sustituido con un grupo alquilo o alqueno de cadena lineal o ramificada que contiene hasta 18 carbonos o anhídrido maleico. Cuando anhídridos de ácido carboxílico cíclico, tales como anhídrido succínico o maleico, se hacen reaccionar con un polímero que contiene vinilamina, se añaden grupos funcionales que contienen ácido carboxílico a los grupos amino pendientes del polímero que contiene vinilamina a través de acilación de anillo abierto de la funcionalidad amina. Añadir un grupo funcional que contiene ácido carboxílico en polímeros que contienen vinilamina imparte propiedades anfóteras a estos polímeros.
- 50
- 55
- 60
- 65

La alquilación o acilación de polímeros que contienen vinilamina con agentes alquilantes o acilantes que contiene un grupo funcional reactivo con amina y que tienen o generan un ácido carboxílico o un resto derivado de amida o amida después de la acilación o alquilación, tales como anhídrido succínico, se realiza típicamente en agua; pero también puede realizarse en mezclas de agua/disolventes orgánicos. En general, tales agentes se añaden a una solución acuosa de polímeros que contiene vinilamina a una temperatura en el intervalo de 20 °C a 50 °C, a un pH en el intervalo de 7,0 a 10,0 durante un periodo de tiempo de 20 a 30 minutos. La reacción se realiza a un pH en el intervalo de 6, 7 o 7,5 a 8,5, 9 o 10; preferentemente de 6,0 a 10,0, más preferentemente de 7,0 a 9,0 y, lo más preferentemente, de 7,5 a 8,5. Estas alquilaciones y acilaciones se realizan a una temperatura en el intervalo de 10, 15, 20 o 30 °C a 50, 60, 70 o 90 °C; preferentemente de 10 °C a 90 °C, más preferentemente de 10 °C a 70 °C, más preferentemente de 15 °C a 60 °C, más preferentemente de 20 °C a 50 °C y, lo más preferentemente, de 30 °C a 40 °C. Estas alquilaciones y acilaciones se realizan durante un periodo de tiempo en el intervalo de 5, 10, 15, 20 o 30 minutos a 1, 3, 4, 5, 12 o 15 horas; preferentemente de 5 minutos a 15 horas, más preferentemente de 15 minutos a 12 horas, más preferentemente de 10 minutos a 5 horas, más preferentemente de 15 minutos a 4 horas, más preferentemente de 20 minutos a 3 horas y, lo más preferentemente, de 30 minutos a 1 hora. Un pH y una temperatura más elevados incrementarán el índice de reacción pero también pueden incrementar el índice de hidrólisis de anhídrido succínico y así reducir la eficiencia de la reacción. El enlace de ácido alquilo carboxílico y el resto vinilamina es una amida. Esta es relativamente estable en condiciones neutras y ácidas, pero es menos estable en condiciones alcalinas, y es susceptible a la hidrólisis gradual a un pH mayor de 9,0. Estas alquilaciones y acilaciones se realizan con el contenido polimérico en el medio de reacción en el intervalo de 1, 2, 5 o 10% de sólidos a 30, 35, 40 o 50% de sólidos; preferentemente del 1% al 50% de sólidos, preferentemente del 2% al 40% de sólidos, más preferentemente del 5% al 35% de sólidos y, lo más preferentemente, del 10% al 30% de sólidos.

Sin desear quedar ligado a teoría alguna, la vinilformamida completamente hidrolizada consiste teóricamente solo en unidades de repetición de vinilamina (es decir, homopolímero de vinilamina), cada unidad de repetición de vinilamina posee una amina primaria y tiene un peso molecular de 43. Además, teóricamente, todas las unidades de repetición de vinilamina en vinilformamida completamente hidrolizada pueden (1) alquilarse mediante un agente alquilante que contiene un grupo catiónico y un grupo funcional reactivo con amina, (2) alquilarse o acilarse mediante un agente alquilante o acilante que contiene un grupo funcional reactivo con amina y que tiene o genera un ácido carboxílico o una amida o un derivado de amina después de la acilación o alquilación, (3) alquilarse con un alquil glicidil éter o (4) alquilarse mediante un monosacárido, oligosacárido o polisacárido a una proporción molar de 1:1. Así, por ejemplo, si todas las aminas primarias de polivinilamina se acilan mediante anhídrido succínico, la proporción molar es de 1:1. Cuando se utiliza cloruro de 3-cloro-2-hidroxiopropiltrimetilamonio como el agente alquilante que contiene un grupo catiónico y un grupo funcional reactivo con amina, su proporción molar respecto a las unidades de vinilamina es mayor de 0,03, 0,05, 0,1, 0,2, 0,25 o 0,3, pero menor de 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8 o 1,0; preferentemente mayor de 0,03 pero menor de 1,0, preferentemente mayor de 0,05 pero menor de 0,8, más preferentemente mayor de 0,1 pero menor de 0,7, más preferentemente mayor de 0,2 pero menor de 0,6, más preferentemente mayor de 0,25 pero menor de 0,5 y, lo más preferentemente, mayor de 0,3 pero menor de 0,4.

Cuando se acilan polímeros que contienen vinilamina con anhídrido succínico y se alquilan con cloruro de 3-cloro-2-hidroxiopropiltrimetil amonio, la proporción molar de anhídrido succínico respecto a las unidades de vinilamina es mayor de 0,005, 0,01, 0,015, 0,02 o 0,03, pero menor de 0,2, 0,3, 0,5, 0,8 o 1,0; preferentemente mayor de 0,005 pero menor de 1,0, preferentemente mayor de 0,01 pero menor de 0,8, más preferentemente mayor de 0,015 pero menor de 0,5, más preferentemente mayor de 0,02 pero menor de 0,3 y, lo más preferentemente, mayor de 0,03 pero menor de 0,2; mientras que la proporción molar de cloruro de 3-cloro-2-hidroxiopropiltrimetilamonio respecto a las unidades de vinilamina es preferentemente mayor de 0,02, 0,05, 0,1, 0,2, 0,25 o 0,3, pero menor de 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8 o 1,0; preferentemente mayor de 0,02 pero menor de 1,0, más preferentemente mayor de 0,05 pero menor de 0,8, más preferentemente mayor de 0,1 pero menor de 0,7, más preferentemente mayor de 0,2 pero menor de 0,6, más preferentemente mayor de 0,25 pero menor de 0,5 y, lo más preferentemente, mayor de 0,3 pero menor de 0,4.

Sin desear quedar ligado a teoría alguna, los polímeros de la presente invención pueden experimentar auto-reticulación química en diversas condiciones, lo que provoca un cambio en las propiedades físicas y químicas que afectarían al final a las propiedades de aplicación, tales como afinidad de enlace con la fibra de celulosa e interacciones con otros polímeros, etc. Los ejemplos típicos para la auto-reticulación es la reticulación inter- e intramolecular de la polivinilamina acilada con anhídrido maleico a través de adición de Michael y la reticulación de polivinilamina alquilada con cloroacetamida mediante la transamidación de la acetamida añadida.

Puede utilizarse cualquier reticulador difuncional o multi-funcional para reticular los polímeros de la presente invención mediante un proceso post-tratamiento. Los ejemplos de tales reticuladores difuncionales o multi-funcionales son: diepóxido de alquilo, 1,3-butadieno, poliepóxido, alquil diglicidil éter, trimetilolpropan triglicidil éter, neopentil glicol diglicidil éter, diglicidil 1,2-ciclohexanocarboxilato, dihaloalcano, diclorometano, dicloroetano, 3-glicidioxipropiltrimetoxisilano, diisocianato de alquilo, poliisocianato, polímeros a base de anhídrido maleico, aziridina, epihalohidrina, tris(2,3-epoxipropil) isocianurato, 1,4-butanodiol diglicidil éter, glicerol triglicidil éter, polietilenglicol diglicidil éter, dialdehídos, diacrilato de etilenglicol, metilénbisacrilamida, diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de bisfenol, diacrilato de polietilenglicol, diacrilato de hexanodiol, diacrilato de 1,10-decanodiol, acrilato de dicitropentenilo, metacrilato de dicitropentenilo, polietoxi metacrilatometacrilato, acrilato de feniltioetilo, acrilamida

polifuncional, acrilatos polifuncionales, metacrilatos polifuncionales, maleatos polifuncionales, fumaratos polifuncionales, un haluro de metal, cloruro de aluminio, bromuro de aluminio, tricloruro de indio, tricloruro de galio, pentacloruro de tántalo, tetracloruro de titanio, trifluoruro de boro, eterato de trifluoruro de boro, tricloruro de boro y cloruro de zirconio. Los polímeros de la presente invención también pueden experimentar reticulación física mediante interacción electrostática o interacción hidrófoba en diversas condiciones y generar los polímeros que tienen diferentes propiedades físicas y de aplicación. Los reticuladores inorgánicos pueden ser cualquier material inorgánico aniónico con dos o un ión multi-aniónico, tal como ácido bórico, ácido fosfórico o ácido sulfúrico.

Otro aspecto de la presente invención se refiere al uso de los polímeros de la presente invención en una diversidad de aplicaciones para la fabricación de papel, tratamiento con agua y otras aplicaciones. La capacidad con la que los polímeros de la presente invención pueden utilizarse depende de la naturaleza de los sustituyentes añadidos a los grupos amina pendientes del polímero que contiene vinilamina, así como el grado de sustitución. Las composiciones que comprenden polímeros que contienen vinilamina con unidades de repetición distribuidas al azar que tienen la fórmula (II) o (I) y (II) o (II) y (IV) o (II) y (V) o (II) y (VI), como se define en lo anterior, pueden utilizarse en la fabricación de papel como resinas de resistencia en seco, resinas de resistencia en húmedo, adyuvantes de retención, adyuvantes de drenaje, y como agentes para el control de grumos de resina y grumos pegajosos, floculantes, para tratamiento con agua, y coagulantes para tratamiento con agua. Las composiciones que comprenden polímeros que contienen vinilamina con unidades de repetición distribuidas al azar que tienen la fórmula (II) y (III) o (I) y (II) o (V), como se define en lo anterior, son particularmente útiles para el control de contaminantes en los procesos de fabricación de papel y tratamiento con agua, tales como tensioactivos poliméricos catiónicos para el control de grumos de resina y grumos pegajosos, y como adhesivos, en particular, adhesivos de crespado y adhesivos constitutivos para los productos. Las composiciones que comprenden los polímeros de la presente invención también pueden utilizarse como plastificantes o modificadores para optimizar las propiedades de las resinas, viscosificadores, y materiales, de recubrimiento para muchas otras aplicaciones industriales. Los productos de papel también pueden comprender los polímeros de la presente invención.

La eliminación y/o control mejorado de grumos de resina y grumos pegajosos en material de pasta de papel puede obtenerse mediante el tratamiento con una combinación de polímeros de la presente invención y una o más enzimas. Tales enzimas incluyen típicamente hidrolasas, tales como celulasas, hemicelulasas, amilasas, proteasas, beta-glucosidasas, lipasas, esterases, y pectinasas; liasas, tales como pectato liasa; y óxidoreductasas, tales como lacasa, glucosa oxidasa y peroxidasas. Generalmente, las enzimas pueden utilizarse en cualquier forma, tal como en forma líquida o sólida. Las enzimas individuales o cualquier combinación de diferentes enzimas pueden aplicarse junto con los polímeros de la presente invención o aplicarse de manera secuencial o después de la aplicación de los polímeros de la presente invención. Las enzimas individuales pueden mezclarse con los polímeros de la presente invención para formar una composición combinada antes de su uso.

Las mezclas de enzimas y polímeros de la presente invención en cualquiera de las formas descritas en lo anterior pueden estar presentes, o introducirse en, un separador de celulosa durante la etapa de separación de celulosa utilizando cualquier técnica convencional de separación de celulosa, tal como separación mecánica de celulosa o separación química de celulosa para tratamientos de fibras vírgenes o fibras recicladas o combinaciones de los mismos. Las combinaciones de enzimas y polímeros de la presente invención en cualquier forma que pueda introducirse o ponerse en contacto con cualquier archivador de sustancia u otro tanque de retención. Estos también pueden administrarse en el agua blanca de la máquina para fabricación de papel o, alternativamente, pueden aplicarse en los ciclos de tratamiento con agua de material virgen o molinos de reciclaje para tratar grumos pegajosos o grumos de resina, en los filtrados de agua.

Sin desear quedar ligado a teoría alguna, el peso molecular de los polímeros de la presente invención es importante para su uso como un aditivo para la fabricación de papel para mejorar la resistencia de los productos de papel. Si el peso molecular es demasiado bajo, el polímero puede tener una retención deficiente en fibra de celulosa. Si el peso molecular es demasiado alto, el polímero tiende a coagularse antes de unirse con una fibra, lo que reduce la efectividad del polímero como aditivo de resistencia. El peso molecular ( $P_m$ ) de los polímeros que contienen vinilamina usados para preparar los polímeros de la presente invención está en el intervalo de 4.000; 10.000; 20.000; 50.000; 75.000; 100.000; 150.000; o 200.000 a 400.000; 450.000; 500.000; 600.000; 700.000; 800.000; o 1.000.000; preferentemente de 4.000 a 1.000.000 Daltons, más preferentemente de 10.000 a 1.000.000 Daltons, más preferentemente en el intervalo de 20.000 a 800.000 Daltons, más preferentemente en el intervalo de 50.000 a 700.000 Daltons, más preferentemente en el intervalo de 75.000 a 600.000 Daltons, más preferentemente en el intervalo de 100.000 a 500.000 Daltons, más preferentemente en el intervalo de 150.000 a 450.000 Daltons y, lo más preferentemente, en el intervalo de 200.000 a 400.000 Daltons. El  $P_m$  de los polímeros de la presente invención se encuentra preferentemente en el intervalo de 100.000 a 1.000.000 Daltons, más preferentemente en el intervalo de 200.000 a 600.000 Daltons y, lo más preferentemente, en el intervalo de 250.000 a 500.000, cuando  $m_1$  es 0,  $m_2$  es mayor de 0,  $X^-$  es  $Cl^-$ ,  $R_2$  es  $-CH_2CH(OH)CH_2-$ , y  $R_3$  y  $R_4$  son  $-CH_3$ . El  $P_m$  de los polímeros de la presente invención se encuentra preferentemente en el intervalo de 100.000 a 1.000.000 Daltons, más preferentemente en el intervalo de 200.000 a 600.000 Daltons y, lo más preferentemente, en el intervalo de 250.000 a 500.000 Daltons, cuando  $m_1$  y  $n_1$  son 0,  $m_2$  y  $n_2$  son mayores de 0,  $X^-$  es  $Cl^-$ ,  $Y$  es  $-C(=O)-$ ,  $R_2$  es  $-CH_2CH(OH)CH_2-$ ,  $R_3$  y  $R_4$  son  $-CH_3$ , y  $R_5$  es  $-CH_2CH_2-$ .

Sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que la densidad de carga de los polímeros que contienen vinilamina de esta invención tienen grupos amonio cuaternario pendientes y distribuidos al azar se ve menos afectada por el pH en un medio acuoso, debido a sus grupos funcionales de amina cuaternaria. De manera adicional, se cree que tales polímeros son más adecuados como agentes para el control de grumos pegajosos y grumos de resina.

Los polímeros que contienen vinilamina que comprenden unidades monoméricas de repetición distribuidas al azar con la fórmula (I) o (II) muestran viscosidad reducida en comparación con el polímero que contiene vinilamina no modificada en la misma concentración polimérica. Esto resulta particularmente cierto para los polímeros que contienen vinil-amina que comprenden unidades monoméricas de repetición distribuidas al azar con la fórmula (II). Sin desear quedar ligado a teoría alguna, la viscosidad reducida puede atribuirse a una reducida capacidad de enlace con agua del polímero. La viscosidad en solución de los polímeros que contienen vinilamina acilada con anhídrido succínico es mucho mayor de la del polímero que contiene vinilamina no modificada cuando la proporción molar de anhídrido succínico respecto a las unidades de vinilamina está en el intervalo de 0,02 a 0,6. Sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que esta alta viscosidad en solución se debe a las interacciones de cargas intermoleculares entre el ácido carboxílico y los grupos amino primarios pendientes sin reaccionar. Por ejemplo, la polivinilamina con una concentración polimérica activa del 12% tiene una viscosidad de Brookfield de 1200 cps, mientras que la viscosidad de Brookfield de la misma cantidad de polivinilamina acilada con anhídrido succínico, típicamente, es mayor de 2700 cps y puede ser tan alta como 4000 cps. Al añadir funcionalidad de amonio cuaternario pendiente a tales polímeros, la viscosidad puede reducirse significativamente. Por ejemplo, la viscosidad de la polivinilamina acilada con anhídrido succínico y alquilada con cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamonio (proporciones molares respectivas respecto a las unidades de vinilamina en 0,039/0,37/1,0 o más sólidos poliméricos) es de 700 cps. Sin desear quedar ligado a teoría alguna, esta viscosidad reducida puede atribuirse a los cambios en la conformación polimérica resultante de la conversión de 37% de los grupos amino primarios del polímero en aminas secundarias, con lo que se reduce la capacidad de tales polímeros para unirse con el agua. Esta propiedad es beneficiosa para producción a gran escala desde el punto de vista económico.

Con respecto a los polímeros que contienen vinilamina acilada o alquilada con agentes que contienen un grupo funcional reactivo con amina, y que tienen o generan un ácido carboxílico después de la acilación o alquilación, que contienen grupos de ácido carboxílicos pendientes distribuidos a lo largo de la estructura principal lineal del polímero, sin desear quedar ligado a teoría alguna, las propiedades físicas alteradas en el medio acuoso y las interacciones mejoradas entre las cargas intermoleculares e intramoleculares mostradas por estos polímeros, en comparación con aquellos polímeros que contienen vinilamina no modificada, quizá se deban a su carácter anfótero. La solubilidad de estos polímeros en agua depende de la proporción molar de anhídrido succínico utilizado para la acilación y el pH de la solución polimérica. Con pH neutro a ácido, algunos polímeros que contienen vinilamina acilada con succinilo tienden a coagularse y precipitarse fuera de la solución durante el almacenamiento. Sin desear quedar ligado a teoría alguna, este comportamiento se debe posiblemente a la fuerte interacción de las cargas intramoleculares entre el ácido carboxílico pendiente y los restos amina primaria del polímero. Añadir sustituyentes que contienen funcionalidad de amonio cuaternario al polímero que contiene vinilamina, por ejemplo, mediante alquilación con cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamonio, reduce la probabilidad de interacción entre el grupo amino primario pendiente y el ácido carboxílico. La funcionalidad de amonio cuaternario tiene una densidad de carga independiente con diferente pH y forma enlaces electrostáticos más débiles con los restos ácido carboxílico en comparación con la amina primaria. Esto ayuda a estabilizar las soluciones de estos polímeros anfóteros e impide su agregación y precipitación de la solución.

Los polímeros que contienen vinilamina que comprenden unidades de repetición distribuidas al azar con las fórmulas (II) o (I) y (II) o (II) y (IV) o (II) y (V) o (II) y (VI) preferentemente se utilizan como aditivos de resistencia en seco para productos de papel, para acelerar el drenaje de la fibra de celulosa, e incrementar la retención de partículas finas y rellenos en las fibras de celulosa durante el proceso de fabricación de papel. Sin desear quedar ligado a teoría alguna, es preferible que este polímero contenga al menos 2%, más preferentemente al menos 5%, más preferentemente al menos 10%, más preferentemente al menos 15% y, lo más preferentemente, al 20% de proporción molar de grupos amino primarios pendientes en la estructura principal polimérica. Preferentemente, el polímero tiene una densidad general de carga positiva a pH de 4,0, preferentemente a pH de 5,0, más preferentemente a 6,0 y, lo más preferentemente, a pH de 7,0 para tener un uso efectivo la fabricación de papel. Las composiciones de polímeros que contienen vinilamina que contienen unidades de repetición distribuidas al azar con las fórmulas (II) o (I) y (II) o (II) y (IV) o (II) y (V) o (II) y (VI) también proporcionan la propiedad de aplicación deseada para el producto de cartón. Estos polímeros son efectivos en un nivel de tratamiento en el intervalo de 0,01, 0,02, 0,03, 0,05, 0,08 o 0,1% a 0,5, 0,6, 0,75, 1,0, 1,5 o 2,0% basado en pasta seca; preferentemente de 0,01% a 2,0%, preferentemente de 0,02% a 1,5%, más preferentemente de 0,03% a 1,0%, más preferentemente de 0,05% a 0,75%, más preferentemente de 0,08% a 0,6% y, lo más preferentemente, de 0,1% a 0,5%, basado en pasta seca.

Los polímeros de la presente invención pueden utilizarse en combinación con otras composiciones para mejorar las propiedades del polímero. Las composiciones que pueden utilizarse en combinación con los polímeros de la presente invención pueden ser un polímero catiónico, aniónico, anfótero, sintético no iónico o natural. Por ejemplo, los polímeros de la presente invención pueden utilizarse junto con un almidón catiónico o un almidón anfótero para mejorar las propiedades de resistencia de los productos de papel. Los polímeros de la presente invención también

pueden utilizarse en combinación con un polímero aniónico, tal como un ácido poliacrílico, un copolímero de acrilamida y ácido acrílico o una carboximetil celulosa, un polímero catiónico tal como una poliamidoamina reticulada, un cloruro de polidialildimetilamonio o una poliamina, para formar un complejo de polielectrolitos para mejorar, las propiedades de resistencia de los productos de papel. Los polímeros de la presente invención también  
 5 pueden utilizarse en combinación con compuestos poliméricos funcionales de aldehído, tales como poliacrilamidas glicoxaladas, aldehído celulosas y polisacáridos funcionales de aldehído. Las composiciones individuales o cualquier combinación de diferentes composiciones pueden aplicarse junto con los polímeros de la presente invención o pueden aplicarse de manera secuencial antes o después de la aplicación de los polímeros de la presente invención. Las composiciones individuales pueden mezclarse con los polímeros de la presente invención para formar una  
 10 composición combinada antes de su uso.

### Ejemplos

Polivinilamina se abrevia como PVAm. En los siguientes ejemplos, la PVAm alquilada con un agente alquilante que  
 15 contiene un grupo funcional catiónico puede describirse, por ejemplo, como amonio cuaternario de PVAm (24). El número en el paréntesis representa el % molar de cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamonio utilizado en la reacción con respecto a las unidades de vinilamina. Cuando estos derivados de amonio cuaternario de PVAm se acilan también con anhídrido succínico, pueden describirse como, por ejemplo, amonio cuaternario de succinil PVAm (10:20). Los números 10 y 20 en el paréntesis representan respectivamente el % molar de anhídrido succínico y  
 20 cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamonio utilizados en la reacción con respecto a las unidades de vinilamina. Si la eficiencia de la reacción es del 100%, 10% molar de las unidades de vinilamina en la polivinilamina se acilan mediante anhídrido succínico y 20% molar se alquila mediante cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamonio. Las unidades restantes de vinilamina sin reaccionar en este derivado de polivinilamina tendrían un % molar de 70. Como otro ejemplo, succinil PVAm (36), indica que se utiliza anhídrido succínico para la reacción con 36% molar con  
 25 respecto a las unidades de vinilamina. Cuando estos derivados de amonio cuaternario de PVAm se alquilan también con alquil glicidil éter, pueden describirse como, por ejemplo, amonio cuaternario de C4-PVAm (1:24). Los números en el paréntesis indican que se utiliza un alquil glicidil éter C4 o butil alquil glicidil éter en un % molar de 1 con respecto a las unidades de vinilamina, mientras que se utiliza cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamonio en un  
 30 % molar de 24.

Se utilizó cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) para medir el peso molecular. El análisis se llevó a cabo usando columnas de permeación en gel (CATSEC 4000 + 1000 + 300 + 100) y equipo cromatográfico de la serie  
 Waters 515 con una mezcla de 1% NaNO<sub>3</sub>/0,1% de ácido trifluoroacético en 50:50 de H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>CN como la fase móvil. El caudal fue de 1,0 ml/min. El detector fue un refractómetro diferencial Hewlett Packard 1047A. La  
 35 temperatura de la columna se estableció en 40 °C y la temperatura del detector era de 35 °C. El peso molecular promedio en número (Mn) y promedio en peso (Pm) de los polímeros se calculó en relación con el patrón de peso molecular reducido disponible a nivel comercial poli(2-vinilpiridina).

Las densidades de las cargas (Mutek) de los polímeros ionizados en la presente invención se midieron con un pH de  
 40 7,0 utilizando un método de titulación coloidal. La densidad de carga (meq/g) es la cantidad de carga catiónica por unidad de peso, en miliequivalentes por gramo de productos sólidos. La muestra polimérica se titula con polivinil sulfato de potasio (PVSK) en un potencial de 0 mV con un titulador automático (Brinkmann Titrimo) con un índice de titulación fijo (0,1 ml/dosis, 5 s) y un detector de carga de partículas Mutek (Modelo PCD 03, BTG, Mutek Analytic Inc., 2141 Kingston Ct., Marietta, GA, EE.UU.) se utilizó para detección de variables finales de valoración.

La viscosidad de Brookfield (BV) se midió usando un Viscosímetro DV-II (Brookfield Viscosity Lab, Middleboro, MA). Un husillo seleccionado (número 2) se unió al instrumento, que se configuró con una velocidad de 30 RPM. La solución de reacción se preparó con un contenido sólido específico. El husillo de viscosidad de Brookfield se insertó  
 50 cuidadosamente en la solución para no atrapar ninguna burbuja de aire y luego se hizo girar a la velocidad que se indica en lo anterior durante 3 minutos a 24 °C. Las unidades están en centipoises (cps).

El polímero activo en los polímeros de la presente invención representa el peso total como un porcentaje en una solución de todos los monómeros y compuestos modificadores utilizados para generar dicho polímero en seco. Por ejemplo, N-vinilformamida es el precursor monomérico para la polivinilamina y tiene un peso molecular de 71,1. Por lo tanto, una solución de 100 g de polivinilamina que contiene un polímero originalmente generado con 7,11 g de N-vinilformamida tiene un 7,11% del polímero activo.

#### EJEMPLO COMPARATIVO 1 - Amonio Cuaternario de PVAm (25)

A una solución de polivinilamina (aditivo para el rendimiento del papel Hercobond® 6363, disponible a través de Hercules Incorporated, 12% de polímero activo, 300 g) en un matraz de reacción de 1 l se añadió hidróxido de sodio acuoso para elevar el pH a 12,0. La mezcla de reacción se calentó a 50 °C y luego se añadió cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamonio (Quat® 188, disponible a través de Dow Chemical Company, 69% de activo, 34,8 g) durante 10 minutos mientras el pH se mantenía en el intervalo de 11,5 a 12,0 con hidróxido de sodio acuoso. La mezcla resultante se agitó a 50 °C durante 3 horas y el pH se mantuvo en el intervalo de 11,0 a 11,5 usando hidróxido de sodio acuoso al 25%. Después de enfriar a temperatura ambiente, el pH se ajustó a 8,5 con ácido

clorhídrico acuoso para proporcionar el producto final con sólidos totales al 27,5% y polímero activo al 14,9%. La densidad de carga midió 7,77 meq/g con un pH de 7,0. La viscosidad de Brookfield es de 511 cps. SEC: Pm: 383.000; Pm/Mn: 4,17. SEC de polivinilamina (Hercobond® 6363): Pm: 306.000; Pm/Mn: 4,62.

- 5 Los Ejemplos Comparativos 1-1, 1-2, y 1-3 en la Tabla I se prepararon como se describe en el Ejemplo 1 usando diferentes proporciones molares de cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetil-amonio (Quat 188, Dow Chemical Company, 65% de activo, 27,7 g) a la polivinilamina (aditivo para el rendimiento del papel Hercobond® 6363, disponible a través de Hercules, 12% de polímero activo).

10 **Tabla I. Derivado de Polivinilamina con Amonio Cuaternario Pendiente**

Ejemplos	Composiciones	% de Polímero Activo	CD (meq/g)	Viscosidad (cps)
† Ejemplo 1-1	Amonio Cuaternario PVAm (34)	16,5	7,09	447
† Ejemplo 1-2	Amonio Cuaternario PVAm (38)	16,0	6,83	470
† Ejemplo 1-3	Amonio Cuaternario PVAm (63)	21,7	5,02	509
† Ejemplo Comparativo				

EJEMPLO COMPARATIVO 2 - Amina Terciaria de PVAm (41)

- 15 A una solución de polivinilamina (aditivo para el rendimiento del papel Hercobond® 6363, disponible a través de Hercules Incorporated, 12% de polímero activo, 325 g) en un matraz de reacción de 1 l se añadió hidróxido de sodio acuoso para elevar el pH a 11,5. HCl de cloruro 2-(dietilamino) etilo (disponible a través de Aldrich Chemical Company, 100%, 39 g) se añadió durante 10 minutos a 23 °C mientras el pH se mantenía en el intervalo de 11,5 a 12,0 utilizando hidróxido de sodio acuoso al 25%. La mezcla resultante se calentó a 60 °C y se agitó a esta temperatura durante 3 horas y el pH se mantuvo en el intervalo de 11,0 a 11,5 usando hidróxido de sodio acuoso al 25%. Después de enfriar a temperatura ambiente, el pH se ajustó a 8,0 para proporcionar el producto final con polímero activo total de 15,8%. La viscosidad de Brookfield es de 625 cps.

25 EJEMPLO 3 - Amonio Cuaternario de C4-PVAm (6:25)

- 30 A una solución de polivinilamina (aditivo para el rendimiento del papel Hercobond® 6363, disponible a través de Hercules Incorporated, 12% de polímero activo, 300 g) en un matraz de reacción de 1 l se añadió hidróxido de sodio acuoso para elevar el pH a 12,0. La mezcla de reacción se calentó a 50 °C y luego se añadió butil glicidil éter (disponible a través de SaChem, 99%, 4 g) durante 10 minutos, seguido por cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamonio (Quat® 188, disponible a través de Dow Chemical Company, 69% de activo, 34,8 g) mientras el pH se mantenía en el intervalo de 11,5 a 12,0 con hidróxido de sodio acuoso. La mezcla resultante se agitó a 50 °C durante 4 horas y el pH se mantuvo en el intervalo de 11,0 a 11,5 usando hidróxido de sodio acuoso al 25%. Después de enfriar a temperatura ambiente, el pH se ajustó a 8,3 para proporcionar el producto final con polímero activo total de 13,7%. La densidad de carga medida 6,5 meq/g con un pH de 7,0. La viscosidad de Brookfield es de 520 cps. SEC: Pm: 378.000; Pm/Mn: 3,96.

EJEMPLO 4 - Amonio Cuaternario de C8-PVAm (4:25)

- 40 A una solución de polivinilamina (aditivo para el rendimiento del papel Hercobond® 6363, disponible a través de Hercules Incorporated, 12% de polímero activo, 300g) en un matraz de reacción de 1 l se añadió hidróxido de sodio acuoso para elevar el pH a 12,0. La mezcla de reacción se calentó a 50 °C y luego se añadió 2-etilhexilglicidil éter (2-EHGE) (disponible a través de SaChem, 99%, 2 g) durante 10 minutos, seguido por cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamonio (Quat® 188, disponible a través de Dow Chemical Company, 69% de activo, 34,8 g) mientras el pH se mantenía en el intervalo de 11,5 a 12,0 con hidróxido de sodio acuoso. La mezcla resultante se agitó a 50 °C durante 4 horas y el pH se mantuvo en el intervalo de 11,0 a 11,5 usando hidróxido de sodio acuoso al 25%. Después de enfriar a temperatura ambiente, el pH se ajustó a 8,0 para proporcionar el producto final con polímero activo total de 12,4%. La densidad de carga medida 7,5 meq/g con un pH de 7,0. La viscosidad de Brookfield es de 530 cps. SEC: Pm: 650.000; Pm/Mn: 8,29.

50 EJEMPLO 5 - Amonio Cuaternario de Succinil-PVAm (4/38)

- 55 A una solución de polivinilamina (aditivo para el rendimiento del papel Hercobond® 6363, disponible a través de Hercules Incorporated, 12% de polímero activo, 150 g) en un matraz de reacción de 500 ml se añadió hidróxido de sodio acuoso para elevar el pH a 12,0. La mezcla de reacción se calentó a 50 °C y se añadió cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamonio (Quat® 188, Dow Chemical Company, 65% de activo, 27,7 g) en 2 minutos. La mezcla de reacción se agitó a 50 °C durante 2 horas mientras que el pH se mantuvo en el intervalo de 11,5 a 12,0 usando hidróxido de sodio acuoso al 50%. Después de enfriar a temperatura ambiente, el pH se ajustó a 8,0 con ácido clorhídrico acuoso, seguido por la adición de anhídrido succínico (Aldrich Chemical Co., 1 g). La mezcla de reacción se agitó a una temperatura en el intervalo de 24 °C a 30 °C durante 1 hora y el pH se mantuvo en el intervalo de 7,0 a 8,0 utilizando hidróxido de sodio acuoso. El producto final se obtuvo con sólidos totales de 30% y polímero activo



total de 19,0%. La densidad de carga medida 6,4 meq/g con un pH de 7,0. La viscosidad de Brookfield es de 690 cps; SEC: Pm: 440.000; Pm/Mn: 4,85. SEC de polivinilamina (Hercobond® 6363): Pm: 306.000; Pm/Mn: 4,62.

5 Los Ejemplos 5-1, 5-2, 5-3, 5-4, 5-5, y 5-6 en la Tabla II se prepararon como se describe en el Ejemplo 5 utilizando diferentes proporciones molares de anhídrido succínico y cloruro de 3-cloro-2-hidroxiopropiltrimetilamonio (Quat®188, Dow Chemical Company, 65% de activo, 27,7. g) en polivinilamina (Hercobond® 6363, aditivo para el rendimiento del papel, disponible a través de Hercules Incorporated, 12% de polímero activo).

10 SEC de Amonio Cuaternario de succinil-PVAm (4:23): Pm: 390.000; Pm/Mn: 5,22. SEC de Amonio Cuaternario de succinil-PVAm (16:17): Pm: 437.000; Pm/Mn: 5,23.

**Tabla II. Composiciones de Amonio Cuaternario de Succinil-PVAm**

Ejemplos	Composiciones	% de Polímero Activo	CD (meq/g)	Viscosidad (cps)
Ejemplo 5-1	Amonio Cuaternario de succinil-PVAm (4:34)	15,5	6,09	391
Ejemplo 5-2	Amonio Cuaternario de succinil-PVAm (4:25)	15,0	6,32	507
Ejemplo 5-3	Amonio Cuaternario de succinil-PVAm (4:23)	11,9	6,77	380
Ejemplo 5-4	Amonio Cuaternario de succinil-PVAm (16:17)	13,0	4,57	600
Ejemplo 5-5	Amonio Cuaternario de succinil-PVAm (20:15)	12,3	4,58	650
Ejemplo 5-6	Amonio Cuaternario de succinil-PVAm (24:13)	11,2	3,07	670

15 EJEMPLO 6 - Amonio Cuaternario de Succinil-PVAm (8:25)

A una solución de polivinilamina (aditivo para el rendimiento del papel Hercobond® 6363, disponible a través de Hercules Incorporated, 12% de polímero activo, 300 g) en un matraz de reacción de 1 l se añadió hidróxido de sodio acuoso para elevar el pH a 12,0. La mezcla de reacción se calentó a 70 °C y luego se añadió cloruro de 3-cloro-2-hidroxiopropiltrimetilamonio (Quat®188, Dow Chemical Company, 69% de activo, 34,8 g) en 2 minutos. La mezcla de reacción se agitó a 70 °C durante 1 hora mientras que el pH se mantuvo en el intervalo de 11,5 a 12,0 usando hidróxido de sodio acuoso al 50%. Después de enfriar, el pH se ajustó a 8,0 y se añadió anhídrido succínico (Aldrich Chemical Company, 4 g). La mezcla de reacción se agitó a una temperatura en el intervalo de 24 °C a 30 °C durante 2 horas y el pH se mantuvo en el intervalo de 7,0 a 8,0 utilizando hidróxido de sodio acuoso. Después de diluir con agua, el producto final se obtuvo con un polímero activo total de aproximadamente 14,5%. La viscosidad de Brookfield es de 810 cps. SEC: Pm: 404.000; Pm/Mn: 4,95. Densidad de carga: 5,9 meq/g (pH 7,0).

EJEMPLO 7 - Amonio Cuaternario de Maleil-PVAm (4:38)

30 A una solución de polivinilamina (aditivo para el rendimiento del papel Hercobond® 6363; disponible a través de Hercules Incorporated, 12% de polímero activo, 300 g) en un matraz de reacción de 1 l se añadió hidróxido de sodio acuoso para elevar el pH a 12,0. La mezcla de reacción se calentó a 50 °C y luego se añadió cloruro de 3-cloro-2-hidroxiopropiltrimetilamonio (Quat®188, Dow Chemical Company, 69% de activo, 52,2 g) en 2 minutos. La mezcla de reacción se agitó a 50 °C durante 2 horas mientras que el pH se mantuvo en el intervalo de 11,5 a 12,0 usando hidróxido de sodio acuoso al 50%. Después de enfriar, el pH se ajustó a 8,0 y se añadió anhídrido maleico (Aldrich Chemical Company, 2 g). La mezcla de reacción se agitó a una temperatura en el intervalo de 24 °C a 30 °C durante 1 hora y el pH se mantuvo en el intervalo de 7,0 a 8,0 utilizando hidróxido de sodio acuoso. El producto final se obtuvo con sólidos totales de 30% y polímero activo total de 19,0%. La densidad de carga fue de 6,14 meq/g (pH de 7,0).

40 EJEMPLO 8 - Succinil-PVAm (36)

Una solución de polivinilamina (Hercobond® 6363, aditivo para el rendimiento del papel, disponible a través de Hercules Incorporated 12% de activo, 500 g) en un matraz de reacción de 1 l con un pH de 8,5 se calentó a 40 °C y luego se añadió anhídrido succínico (Aldrich Chemical Company, 30 g) en 45 minutos mientras que el pH se mantuvo en el intervalo de 7,0 a 8,0 con hidróxido de sodio acuoso al 50%. Durante la reacción, se añadieron 90 g de agua a 40 °C para reducir la viscosidad y el pH se mantuvo en el intervalo de 7,0 a 8,0 con hidróxido de sodio acuoso. El producto final tenía 12% de polímero activo. La viscosidad de Brookfield es de 1210 cps. Densidad de carga: 0,38 meq/g (pH 7,0).

50 Los Ejemplos Comparativos 8-1, 8-2, 8-3, 8-4, 8-5, y 8-6 en la Tabla III se preparan como se describe en el Ejemplo 8 utilizando diferentes proporciones molares de anhídrido succínico en polivinilamina (Hercobond® 6363, aditivo

para el rendimiento del papel, disponible a través de Hercules Incorporated, 12% de polímero activo).

**Tabla III. Composiciones de Succinil PVAm**

Ejemplos	Composiciones	% de Polímero Activo	CD (meq/g)	Viscosidad (cps)
† Ejemplo 8-1	Amonio Cuaternario PVAm (18)	13,0	4,90	3100
† Ejemplo 8-2	Amonio Cuaternario PVAm (24)	14,2	2,88	3690
† Ejemplo 8-3	Amonio Cuaternario PVAm (32)	13,9	----	3054
† Ejemplo 8-4	Amonio Cuaternario PVAm (40)	14,6	----	2629
† Ejemplo 8-5	Amonio Cuaternario PVAm (48)	13,5	-0,91	2490
† Ejemplo 8-6	Amonio Cuaternario PVAm (56)	14,8	-2,08	3639
† Ejemplo Comparativo				

5

**EJEMPLO COMPARATIVO 9 - Maleil-PVAm (85)**

A una solución de polivinilamina (Hercobond® 6363, aditivo para el rendimiento del papel, disponible a través de Hercules Incorporated 12% de activo, 150 g) en un matraz de reacción de 500 ml con un pH de 7,0 a temperatura ambiente, se añadió anhídrido maleico (Aldrich Chemical Company, 21,5 g) durante 35 minutos, mientras que el pH se mantuvo a 7,0 con hidróxido de sodio acuoso al 10%. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas, mientras se añadía agua para reducir la viscosidad y el pH se mantuvo a aproximadamente 7,0. La mezcla se ajustó a un pH de 4,0 con ácido clorhídrico acuoso para producir un producto final que contenía 13,7% de polímero activo.

10

15

**Ejemplo 10 - Amonio Cuaternario de PVAm Terciaria (18:18)**

Una solución agitada de polivinilamina (Hercobond® 6363, Hercules, Inc., 250 g) se calentó a 50 °C en un matraz de reacción y de 500 ml se ajustó a pH 10 mediante tratamiento con hidróxido de sodio acuoso al 50%. Durante 8 minutos, se añadió cloruro de 3-cloro-hidroxiopropiltrimetilamonio (Quat 188®, Dow Chemical Company, solución acuosa al 65% de peso, 22,05 g) y la mezcla resultante se agitó durante 2 h. A esta se agregó en una porción de clorhidrato de cloruro de 2-(dietilamino)etilo (DEC, Sigma-Aldrich, 13.11 g), seguido de agua destilada (10 g). El pH se ajustó a 10 con hidróxido de sodio acuoso al 50% y se agitó durante 2,5 h. La mezcla se enfrió a temperatura ambiente y se ajustó a pH 7,5 con ácido clorhídrico concentrado para proporcionar un producto con contenido de sólidos totales de 27,8% y un contenido de sólidos activos calculado de 17,5%. Viscosidad de Brookfield (30 rpm, husillo 3): 678 cps; Densidad de carga: 8,70 meq/g a pH 7,0.

20

25

Los Ejemplos 10-1 y 10-2 se prepararon como se describe en el Ejemplo 10 utilizando diferentes proporciones molares de Quat® 188 y DEC en polivinilamina.

30

**Tabla III-(A) Composiciones de Amonio Cuaternario de PVAm Terciaria**

Ejemplos	Composiciones	% de Polímero Activo	CD (meq/g)	Viscosidad (cps)
Ejemplo 10-1	Amonio Cuaternario de PVAm Terciaria (33,3:3,3)	17.7	8,31	733
Ejemplo 10-2	Amonio Cuaternario de PVAm Terciaria (44:10)	19.9	6,90	971

35

**Ejemplo 11 - Acido Metilcarboxílico de PVAm Terciaria (29:7)**

Una solución agitada de polivinilamina (250 g) se calentó a 50 °C en un matraz de reacción de 500 ml, se ajustó a pH 10 mediante tratamiento con hidróxido de sodio acuoso al 50%. A esta se añadió DEC (21,44 g) en una porción, seguido de agua destilada (20 g). El pH se ajustó a 10 con hidróxido de sodio acuoso al 50%. Después de agitar durante 3 h, se añadió cloroacetato de sodio (Sigma-Aldrich, 3,44 g) y la mezcla se agitó durante 4 h más. La mezcla se enfrió a temperatura ambiente y se ajustó a pH 8 con ácido clorhídrico concentrado para proporcionar un producto con contenido de sólidos totales de 36,6% y un contenido de sólidos activos calculado de 16,4%. La viscosidad de Brookfield (30 rpm, husillo 3) es de 696 cps; Densidad de Carga es de 6,06 meq/g a pH 7.0.

40

45

**Ejemplo 12 - Ácido Metilcarboxílico de PVAm Cuaternaria (29:7)**

Una solución agitada de polivinilamina (250 g) se calentó a 50 °C en un matraz de reacción de 500 ml se ajustó a pH 10 mediante tratamiento con hidróxido de sodio acuoso al 50%. Durante 10 minutos, se añadió Quat 188® (36,06 g) y la mezcla resultante se agitó durante 2 h. El pH se mantuvo en 10 utilizando hidróxido de sodio acuoso al 50%. A esta se añadió cloroacetato de sodio (Sigma-Aldrich, 3,22 g) en una porción, seguido de agua destilada (15 g). La mezcla se agitó 4 h más. La mezcla se enfrió a temperatura ambiente y se ajustó a pH 4,8 con ácido clorhídrico concentrado para proporcionar un producto con contenido de sólidos totales de 16,2% y un contenido de sólidos activos calculado de 38,85%. Viscosidad de Brookfield (30 rpm, husillo 3): 608 cps.

50

## EJEMPLO COMPARATIVO 13 - Glucosa (28%)-PVAm

5 A una solución de polivinilamina (aditivo para el rendimiento del papel Hercobond® 6363, disponible a través de Hercules Incorporated, 12% de polímero activo, 166,7 g) en un matraz de reacción de 500 ml con un pH de 9,0 a temperatura ambiente se añadió glucosa (8,6 g) disuelta en 66 g de agua durante 10 minutos. La mezcla resultante se agitó a 23 °C durante 2 horas. El producto tenía 14,0% de polímero activo, pH de 7,9. La viscosidad de Brookfield es de 352 cps.

## EJEMPLO COMPARATIVO 14 - Lactosa (20%)-PVAm

10 A una solución de polivinilamina (aditivo para el rendimiento del papel Hercobond® 6363, disponible a través de Hercules Incorporated, 12% de polímero activo, 240,6 g) en un matraz de reacción de 500 ml con un pH de 12,0 a temperatura ambiente se añadió lactosa (8,0 g) disuelta en 37 g de agua durante 10 minutos. La mezcla resultante se agitó a 35 °C durante 1 hora. La mezcla se ajustó a pH de 8,0 con 20,9 g de HCl al 37,5% y se diluyó para proporcionar un producto final que contenía 12% de polímero activo. La viscosidad de Brookfield es de 1856 cps.

## EJEMPLO COMPARATIVO 15 - Maltodextrina (33%)-PVAm

20 A una solución de polivinilamina (aditivo para el rendimiento del papel Hercobond® 6363, disponible a través de Hercules Incorporated, 12% de polímero activo, 188 g) en un matraz de reacción de 500 ml con un pH de 11,8 a temperatura ambiente se añadió maltodextrina (Maltrin M200, Grain Processing Corp., 12,5 g) disuelta en 67,4 g de agua durante 10 minutos. La mezcla resultante se agitó a 35 °C durante 75 minutos. La mezcla se ajustó a pH de 8,0 con 17,3 g de HCl al 37,5% y se diluyó para proporcionar un producto final que contenía 12% de polímero activo. Densidad de carga: 4,26 meq/g; La viscosidad de Brookfield fue de 704 cps.

## EJEMPLO 16 - Amonio Cuaternario de PVAm (25) - Maltodextrina (12,5%)

25 A una solución de polivinilamina (aditivo para el rendimiento del papel Hercobond® 6363, disponible a través de Hercules Incorporated, 12% de polímero activo, 270,7 g) en un matraz de reacción de 1 l con un pH de 12,5, se añadió cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamonio (Quat® 188, Dow Chemical Company, 65% de activo, 36,9 g) durante 30 minutos a 50 °C. Luego, se añadió maltodextrina (Maltrin M200, Grain Processing Corp., 10,0 g) disuelta en 172 g de agua durante 30 minutos a 50 °C, seguido de la adición de 10 g de NaOH, al 50% en 30 minutos. La mezcla resultante se agitó a 50 °C durante 2 horas, y luego se enfrió a temperatura ambiente. El pH se ajustó a 7,5 utilizando 27,6 g de HCl al 37,5%. El material se diluyó con 55,7 g de agua para proporcionar un producto final que contenía 12% de polímero activo SEC: Pm: 338.000; Pm/Mn: 7,25. La viscosidad de Brookfield es de 189 cps.

## Ejemplo 17 - Acetamida de PVAm Cuaternaria (29:7)

40 Una solución agitada de polivinilamina (Hercobond® 6363, Hercules, Inc., 250 g) se calentó a 50 °C en un matraz de reacción de 500 ml se ajustó a pH 10 mediante tratamiento con hidróxido de sodio acuoso al 50%. Durante 8 minutos, se añadió cloruro de 3-cloro-hidroxipropiltrimetilamonio (Quat 188®, Dow Chemical Company, solución acuosa al 65% de peso, 36,06 g) y la mezcla resultante se agitó durante 2 h. A esta se añadió en una porción cloroacetamida (Sigma-Aldrich, 2,65 g), seguido de agua destilada (6 g). Después de agitar durante 2,5 h más, la mezcla se enfrió a temperatura ambiente y se ajustó a pH 7,5 con ácido clorhídrico concentrado para proporcionar un producto con contenido de sólidos totales calculado de 16,3%. Viscosidad de Brookfield: 697 cps; SEC: Pm: 414.000 Pm/Mn: 5,59; Densidad de Carga: 6,88 meq/g a pH 8,0. Este producto no cumplió el objetivo de estabilidad de gelificación y tuvo una viscosidad mayor de 1500 cps durante dos meses. Las porciones de este producto se acidificaron adicionalmente y tuvieron buena estabilidad con pH <5.

## Ejemplo Comparativo 18 - Acetamida de PVAm (29)

50 Una solución agitada de polivinilamina (Hercobond® 6363, Hercules, Inc., 250 g) se calentó a 50 °C en un matraz de reacción de 500 ml, se ajustó a pH 8,0 mediante tratamiento con hidróxido de sodio acuoso al 50%. A esta se añadió en una porción cloroacetamida (Sigma-Aldrich, 11,656 g), seguido de agua destilada (14 g). Después de agitar durante 1 h más, la mezcla se diluyó con 50 g de agua destilada. La mezcla se agitó durante 4 h más, luego se enfrió a temperatura ambiente y se ajustó a pH 4,5 con ácido clorhídrico concentrado. Para proporcionar un producto con contenido de sólidos totales de 25,9% y un contenido de sólidos activos calculado de 11,6%. Viscosidad de Brookfield: 505 cps.

## Ejemplo 19 - PVAmidina Terciaria (29)

60 Una solución agitada de polivinilformamida hidrolizada a aproximadamente 50% (Hercobond® 6350, Hercules, Inc., 250 g) se calentó a 50 °C en un matraz de 500 ml con pH de 11,0 mediante el tratamiento con hidróxido de sodio acuoso al 50%. A esta se añadió en una porción de DEC (Sigma-Aldrich, 21,460 g), seguido de agua destilada (23 g). Una vez que la adición estuvo completa, el pH se ajustó a 10 con hidróxido de sodio acuoso al 50%. La mezcla se agitó durante 2 h más, luego se enfrió a temperatura ambiente y se ajustó a pH 7,5 con ácido clorhídrico

concentrado para proporcionar un producto con contenido de sólidos totales de 23,4% y un contenido de sólidos activos calculado de 14,8%. Viscosidad de Brookfield: 550 cps; SEC: Pm: 356.000 Pm/Mn: 1,90; Densidad de Carga: 7,41 meq/g a pH 7.0.

5 Ejemplo 20 - Amonio Cuaternario de PVAmidina (29)

Una solución agitada de polivinilformamida hidrolizada a aproximadamente 50% (Hercobond® 6350, Hercules, Inc., 250 g) calentada a 50 °C en un matraz de 500 ml se ajustó a un pH de 10,4 mediante el tratamiento con hidróxido de sodio acuoso al 50%: A esta se añadió Quat® 188 (solución al 65%, 36,57 g), en gotas durante 10 min. Una vez que la adición estuvo completa, el pH se ajustó a 10 con hidróxido de sodio acuoso al 50%. La mezcla se agitó durante 4 h más, luego se enfrió a temperatura ambiente y se ajustó a pH 7,5 con ácido clorhídrico concentrado para proporcionar un producto con contenido de sólidos totales calculado de 17,8%. Viscosidad de Brookfield: 885 cps.

15 Ejemplo 21 - Acetamida de PVAmidina Terciaria (29:7);

Una solución agitada de polivinilformamida hidrolizada a aproximadamente 50% (Hercobond® 6350, Hercules, Inc., 250 g) calentada a 50 °C en un matraz de 500 ml se ajustó a un pH de 7,5 mediante el tratamiento con ácido clorhídrico concentrado. A esta se añadió en una porción de cloroacetamida (Sigma-Aldrich, 11,642 g), seguido de agua destilada (7 g). Después de agitar durante 1 h más, la mezcla se diluyó con 50 g de agua destilada. La mezcla de reacción se agitó 2,5 h, luego se trató con DEC (6.35 g) y agua destilada (12 g). El pH se ajustó a 7,8 y la mezcla se agitó durante 2 h más, tras lo cual se enfrió a temperatura ambiente y se ajustó a pH 4,5 con ácido clorhídrico concentrado para proporcionar un producto con contenido de sólidos totales de 18,07% y un contenido de sólidos activos calculado de 13,3%. Viscosidad de Brookfield: 239 cps.

25 EJEMPLO COMPARATIVO 22 - PVAm Modificada con Cloropropanodiol

A 208.9 g de una solución de polivinilamina (Hercobond® 6363, aditivo para el rendimiento del papel, disponible a través de Hercules Incorporated) en un matraz de reacción de 500 ml, con pH de 11,8, se añadieron 84,34 g de agua y 9,78 g de 3-cloro-2-hidroxiopropanol (Cloropropanodiol, CPD, Aldrich Chemical Company) a 25 °C. Después de 22 horas, el pH había disminuido a 10,0 y el producto se embotelló. El análisis GC indicó 277 ppm de CPD residual.

35 EJEMPLO COMPARATIVO 23 - PVAm modificada con Cloropropanodiol (utilizada en una proporción CPD:PVAm 2 veces más elevada en relación con el Ejemplo 22)

A 160,3 g de una solución de polivinilamina (Hercobond® 6363, aditivo para el rendimiento del papel, disponible a través de Hercules Incorporated) en un matraz de reacción de 500 ml, con pH de 11,8, se añadieron 124,7 g de agua. La solución se calentó a 60 °C y luego se añadieron 15,0 g de CPD durante 5 minutos. Después de 6 horas, se dejó que la mezcla de reacción se enfriara a temperatura ambiente (21 °C) durante la noche. El pH disminuyó a 8,8 y el producto se embotelló. El análisis GC indicó 1373 ppm de CPD residual.'

EJEMPLO COMPARATIVO 24 - PVAm modificada con Cloropropanodiol (utilizada en una proporción CPD:PVAm 4 veces más elevada en relación con el Ejemplo 22)

45 A 109,35 g de una solución de polivinilamina (Hercobond® 6363, aditivo para el rendimiento del papel, disponible a través de Hercules Incorporated) en un matraz de reacción de 500 ml, con pH de 11,8, se añadieron 170,18 g de agua. La solución se calentó a 60 °C y luego se añadieron 20,49 g de CPD durante 7 minutos. Después de 6 horas, se dejó que la mezcla de reacción se enfriara a temperatura ambiente (21 °C) durante la noche. El pH disminuyó a 8,1 y el producto se embotelló. El análisis GC indicó 22.340 ppm de CPD residual.

50 EJEMPLO COMPARATIVO 25 - Ácido Poli(Vinilamina-co-Acrílico) (80:20)

A un matraz de reacción equipado con un agitador se cargaron 771,5 g de agua destilada, 0,99 g de ácido fosfórico al 75% y 0,68 g de solución de hidróxido de sodio al 50%. La mezcla resultante se calentó a 70 °C con una corriente de nitrógeno. Cuando la temperatura alcanzó 70 °C, una solución de 50 g de agua, 30 g de ácido acrílico y 33,3 g de solución de hidróxido de sodio al 50%, y 118,2 g de N-vinilformamida, y una solución de 18,5 g de agua y 0,037 g de diclorhidrato de 2,2'-azobis (2-metilpropionamida) se añadieron de manera simultánea a través de tres embudos de goteo separados y la adición llevó 2 horas. Tras el final de la adición del monómero, se añadió una solución de 0,11 g de diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) en 55,6 g de agua en 1 hora. Posteriormente, la mezcla de reacción se agitó durante 4 horas adicionales a 70 °C y por último se diluyó con 586 g de agua, seguido por la adición de 5 g de solución de bisulfito de sodio al 0,5%. A la mezcla resultante se añadieron 800 g de hidróxido de sodio al 10% en el transcurso de 20 minutos. La mezcla de reacción se calentó a 70 °C durante 6 horas y se enfrió a temperatura ambiente, y se añadieron 40 g de ácido clorhídrico al 37,5%. La solución tiene el polímero activo de 6,06% y pH de 7,6. La viscosidad de Brookfield es de 520 cps. La densidad de carga del copolímero es de 1,8 meq/g (pH de 7,0).

## EJEMPLO COMPARATIVO 26 - Ácido Poli(Vinilamina-co-Acrílico) (30:70)

A un matraz de reacción equipado con un agitador se cargaron 683 g de agua destilada, 0,953 g de ácido fosfórico al 75% y 0,654 g de solución de hidróxido de sodio al 50%. La mezcla resultante se calentó a 70 °C con una corriente de nitrógeno. Cuando la temperatura alcanza 70 °C, una solución de 167 g de agua, 100 g de ácido acrílico y 110,8 g de solución de hidróxido de sodio al 50%, y 42,2 g de N-vinilformamida, y una solución de 18 g de agua y 0,036 g de diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) se añadieron de manera simultánea a través de tres embudos de goteo separados y la adición llevó 2 horas. Tras el final de la adición del monómero, se añadió una solución de 0,18 g de diclorhidrato de 2,2'-azobis[2-metilpropionamida) en 56 g de agua en 1 hora. Posteriormente, la mezcla de reacción se agitó durante 4 horas adicionales a 70 °C y, por último, se diluyó con 365 g de agua, seguido por la adición de 5 g de solución de bisulfito de sodio al 0,5%. A la mezcla resultante, se añadieron 69,5 g de ácido clorhídrico al 37,5%. La mezcla de reacción se calentó a 70 °C durante 8 horas y se enfrió a temperatura ambiente, y se añadieron 242,7 g de hidróxido de sodio al 20%. La solución tiene el polímero activo de 7,68% y pH de 7,6. La viscosidad de Brookfield es de 860 cps. La densidad de carga del copolímero es de -1,2 meq/g (pH de 7,0)

## EJEMPLO 27 - Evaluación como Aditivos de Resistencia en Seco en Aplicaciones para la Fabricación de Papel

La resistencia en seco de los papeles derivados de polivinilamina de los ejemplos anteriores se compara con la resistencia en seco del papel elaborado con polivinilamina de resina con resistencia en seco estándar (Hercobond® 6363 aditivo para el rendimiento del papel, disponible a través de Hercules Incorporated).

El cartón de revestimiento se elabora utilizando una máquina para fabricación de papel. La pasta de papel es un medio 100% reciclado con una dureza de 50 ppm, 25 ppm de alcalinidad, 2,5% de GPC D15F y 2000 uS/cm de conductividad. El pH del sistema es de 7,0 y la libertad de la pasta es de 350-420 CSF, con temperatura del material de 52 °C. El peso base es de 45,3 kg (100 lbs) por 914 m<sup>2</sup> (3000 pies cuadrados). Los derivados de polivinilamina preparados en los ejemplos anteriores se añaden como agentes de resistencia en seco al extremo húmedo de la máquina para fabricación de papel en el nivel de 0,1, 0,2 o 0,3% de peso del polímero activo en lugar de la pasta de papel en seco. El papel se cura a 80 °C durante media hora. Las pruebas de resistencia a tracción en seco, Compresión sobre el Anillo y Reventamiento Mullen se utilizan para medir los efectos de la resistencia en seco.

Los resultados de las pruebas de resistencia en seco se muestran a continuación en la Tabla IV. El rendimiento de los derivados de polivinilamina se expresa como un incremento porcentual sobre la resistencia en seco del papel elaborado con polivinilamina (Hercobond® 6363 aditivo para el rendimiento del papel, disponible a través de Hercules Incorporated).

**Tabla IV. Rendimiento de Resistencia en Seco de los Derivados de Polivinilamina en comparación con la Polivinilamina**

Productos	Composiciones	Reventamiento Mullen	Compresión en el Anillo	Resistencia a Tracción en Seco
estándar	PVAm (Hercobond® 6363)	100	100	100
† Ejemplo 1	Amonio Cuaternario de PVAm (25)	114,7	104,7	100,3
† Ejemplo 1-1	Amonio Cuaternario de PVAm (34)	112,6	96,7	99,5
† Ejemplo 1-2	Amonio Cuaternario de PVAm (38)	102,1	102,7	108,6
† Ejemplo 2	Amina Terciaria de PVAm (41)	105,8	99,4	102,1
Ejemplo 3	Amonio Cuaternario de C4-PVAm (6:25)	101,4	103,8	104,4
Ejemplo 4	Amonio Cuaternario de C8-PVAm (4:25)	99,6	100,9	106,1
Ejemplo 5	Amonio Cuaternario de Succinil PVAm (4/38)	106,1	97,2	103,5
Ejemplo 5-1	Amonio Cuaternario de Succinil PVAm (4/34)	106,0	91,5	101,2
Ejemplo 5-2	Amonio Cuaternario de Succinil PVAm (4/25)	110,1	101,1	101,1
Ejemplo 7	Amonio Cuaternario de Maleil PVAm (4/38)	95,2	100,2	106,5
† Ejemplo 8	Succinil PVAm (36)	103,6	97,7	97,8
† Ejemplo 8-1	Succinil PVAm (18)	98,6	97,8	95,4

Para la Tabla IV, los datos se evaluaron utilizando 0,1% en peso de polímero activo en comparación con pasta de papel en seco; † Ejemplo Comparativo.

La Tabla IV compara polímeros representativos de la presente invención con la polivinilamina (Hercobond® 6363). Los derivados de amonio cuaternario de PVAm, PVAm de amina terciaria y amonio cuaternario de succinil PVAm de polivinilamina proporcionan un rendimiento equivalente o ligeramente mejorado de la resistencia en seco que aquellos de la polivinilamina en el Reventamiento Mullen, Compresión sobre el Anillo y Resistencia a Tracción en Seco. La Tabla IV ilustra que el amonio cuaternario de succinil-PVAm (4/25) (Ejemplo 5-2) proporciona una mejoría del 10% sobre la polivinilamina en el Reventamiento Mullen y una mejoría del 1% sobre la polivinilamina tanto en el Aplastamiento en el Anillo, como en la Resistencia a Tracción en Seco. La succinil PVAm tiene un rendimiento

comparable al de la polivinilamina en Reventamiento Mullen, pero es ligeramente menos efectiva que la polivinilamina en Aplastamiento en el Anillo y Resistencia a Tracción en Seco. Debe observarse que, incluso en los ejemplos donde el rendimiento es menor de el estándar de aditivo para resistencia en seco, Hercobond® 6363, el rendimiento es mejor que el blanco (sin aditivos) y los ejemplos muestran una efectividad con costo mejorado en relación con el Hercobond® 6363.

**Tabla V. Rendimiento de Resistencia en Seco de Amonio Cuaternario de PVAm Terciaria en comparación con la Polivinilamina**

Ejemplo	Composiciones	Reventamiento Mullen	Compresión en el Anillo	Resistencia a Tracción en Seco
Ejemplo 10	Amonio Cuaternario de PVAm Terciaria (18:18)	105	110	108
Ejemplo 10-1	Amonio Cuaternario de PVAm Terciaria (33,3:3,3)	105	104	110
Ejemplo 10-2	Amonio Cuaternario de PVAm Terciaria (44:10)	102	107	109

Para la Tabla V, los datos se evaluaron utilizando un 0,3% en peso de polímero activo en comparación con pasta de papel en seco.

La Tabla V compara polímeros representativos de amonio cuaternario de PVAm terciaria de la presente invención con la polivinilamina (Hercobond® 6363). Los tres derivados de amonio cuaternario de PVAm terciaria presentaron mejor rendimiento de resistencia en seco que la polivinilamina en las tres pruebas de resistencia en seco, Reventamiento Mullen, Aplastamiento en el Anillo y Resistencia a Tracción en Seco.

**Tabla VI. Rendimiento de Resistencia en Seco ;de Polivinilamina Modificada con Oligosacáridos**

Productos	Composiciones	Reventamiento Mullen	Compresión en el Anillo	Resistencia a Tracción en Seco
estándar	PVAm (Hercobond® 6363)	100	100	100
Ejemplo 14	Lactasa (20%)-PVAm	107,1	104,6	101,1
Ejemplo 15	Maltodextrina (33 %)-PVAm	104,7	108,0	100,0
Ejemplo 16	Maltodextrina (12,5%)-Amonio Cuaternario de PVAm (25)	102,2	109,3	101,4

Para la Tabla VI, los datos se evaluaron utilizando un 0,3% en peso de polímero activo en comparación con pasta de papel en seco. Ejemplo Comparativo †

La Tabla VI muestra una eficiencia de resistencia en seco comparable o mejorada de los derivados de polivinilamina modificada con monosacáridos u oligosacáridos en comparación con el aditivo de resistencia en seco Hercobond® 6363 en las tres pruebas.

**Tabla VII. Rendimiento de Resistencia en Seco de Polivinilamina y Polivinilamida Modificada**

Ejemplo	Composiciones	Reventamiento Mullen	Compresión en el Anillo	Resistencia a Tracción en Seco
Ejemplo 17	Acetamida de PVAm Cuaternaria (29:7)	97,0	101,3	103,4
Ejemplo 18	Acetamida de PVAm (29)	102,3	105,0	96,5
Ejemplo 19	PVAmidina terciaria (29)	84,8	98,5	97,3
Ejemplo 20	Amonio Cuaternario de PVAmidina (29)	106,5	97,2	103,5
Ejemplo 21	Acetamida de PVAmidina terciaria (29:7)	104,1	103,8	99,9

Para la Tabla VII, los datos se evaluaron utilizando un 0,3% en peso de polímero activo en comparación con pasta de papel en seco, comparada con Hercobond® 6363 en el mismo nivel de aditivo. Ejemplo Comparativo †

La Tabla VII muestra un rendimiento de resistencia en seco comparable o mejorado de dos derivados de polivinilamina alquilada con cloroacetamida y tres derivados de polivinilamida alquilada en comparación con el aditivo de resistencia en seco Hercobond® 6363 en las tres pruebas:

**Tabla VIII. Rendimiento de Resistencia en Seco de Ácido Poli(vinilamina-co-Acrílico) en comparación con Polivinilamina**

Productos	Composiciones	Reventamiento Mullen	Compresión en el Anillo	Resistencia a Tracción en Seco
estándar	PVAm (Hercobond® 6363)	100	100	100
Ejemplo Comp. 1	Ácido Poli(vinilamina-co-acrílico) (80:20)	100	93	91
Ejemplo Comp. 2	Ácido Poli(vinilamina-co-acrílico) (30:70)	92	87	95

- 5 Para la Tabla VIII, los datos se evaluaron utilizando un 0,2% en peso de polímero activo en comparación con pasta de papel en seco.

Los resultados de la Tabla VIII muestran el rendimiento de resistencia en seco de ácido poli(vinilamina-co-acrílico), preparado de manera similar a la que se describe en la Patente de Estados Unidos N° 5.530.907, en comparación con PVAm (Hercobond® 6363). Los resultados indican que estos copolímeros de la técnica anterior no son efectivos como homopolímeros de polivinilamina en el rendimiento de resistencia en seco.

**EJEMPLO 28 - Evaluación como Adyuvantes de Drenaje en Aplicaciones para la Fabricación de Papel**

- 15 La eficiencia de drenaje y propiedades de fijación de los derivados anfóteros de polivinilamina alquilada mediante grupos catiónicos preparados en los ejemplos anteriores también se compararon utilizando el Método Canadiense de Prueba de Libertad con la resina de resistencia en seco Hercobond® 6363 y un blanco. Las opacidades de los filtrados también se midieron para estimar las propiedades de fijación de los polímeros. La dosis del polímero activo para todos los aditivos fue de 0,1, 0,2 o 0,3% en peso con base en la pasta en seco. Los resultados se resumen en la Tabla V y el rendimiento de drenaje de estas composiciones se expresa como incremento porcentual sobre el blanco. Las propiedades de fijación de las composiciones se expresan como porcentaje de la opacidad restante con base en la del control en la ausencia de una resina. Cuanto menor sea el porcentaje, más eficiente es la composición como un agente de fijación.

25 **Tabla IX. Propiedades de Drenaje y Fijación de los Derivados de Polivinilamina con un Grupo Catiónico Pendiente**

Productos	Composiciones	Libertad mejorada comparada con el blanco %	Opacidad Restante %
estándar	PVAm (Hercobond® 6363)	141,3	45,7
† Ejemplo 1	Amonio Cuaternario de PVAm (25)	134,1	43,8
† Ejemplo 1-1	Amonio Cuaternario de PVAm (34)	122,2	----
† Ejemplo 1-2	Amonio Cuaternario de PVAm (38)	124,4	42,7
† Ejemplo 2	Amina Terciaria de PVAm (41)	135,3	39,2
Ejemplo 3	Amonio Cuaternario de C4-PVAm (6:25)	117,1	47,1
Ejemplo 4	Amonio Cuaternario de C8-PVAm (4:25)	112,5	47,0

- 30 Para la Tabla IX, los datos se evaluaron utilizando un 0,2% en peso de polímero activo en comparación con pasta de papel en seco. Ejemplo Comparativo †

En la Tabla IX, cuanto mayor sea el porcentaje de libertad y menor sea el porcentaje de opacidad, mejor es el rendimiento. Esta evaluación muestra que todos los derivados de PVAm alquilados con grupos catiónicos mejoran el rendimiento de drenaje de la celulosa de 12% a 35% en comparación con el blanco (sin aditivos) en las condiciones empleadas. Tanto el Amonio Cuaternario de PVAm (34) (Ejemplo 1-1) como la Amina Terciaria de PVAm (41) (Ejemplo 2) tienen un rendimiento comparable al de la polivinilamina (aditivo de resistencia en seco Hercobond® 6363). Debe observarse que incluso en los ejemplos en los que el rendimiento es menor que el del estándar de Hercobond 6363, los ejemplos muestran una efectividad de costo mejorado en relación con el Hercobond 6363. La amina Terciaria de PVAm (41) (Ejemplo 2) proporciona propiedades de fijación mejoradas en comparación con la PVAm. En las condiciones empleadas, la Amina Terciaria de PVAm (41) disminuye la opacidad de la pulpa fibrosa a 39% de la no tratada (sin aditivos). En contraste, la polivinilamina reduce la opacidad de la pulpa fibrosa a 45,7% de la no tratada.

- 45 La eficiencia de drenaje y propiedades de fijación de los derivados anfóteros de polivinilamina preparados en los ejemplos anteriores también se compararon utilizando el Método Canadiense de Prueba de Libertad con la resina de resistencia en seco Hercobond® 6363 y un blanco. Los resultados se resumen en la Tabla X.

**Tabla X. Propiedades de Drenaje y Fijación de los Derivados de Polivinilamina**

Productos	Composiciones	Libertad mejorada Comparada con el blanco %	Opacidad Restante %
Estándar	PVAm (Hercobond® 6363)	127,8	70,4
Ejemplo 5	Amonio Cuaternario de Succinil PVAm (4/38)	113,9	87,7
Ejemplo 5-1	Amonio Cuaternario de Succinil PVAm (4/34)	113,9	82,7
Ejemplo 5-2	Amonio Cuaternario de Succinil PVAm (4/25)	122,2	69,1
Ejemplo 7	Amonio Cuaternario de Maleil PVAm (4/38)	115,3	84,0
† Ejemplo 8	Succinil PVAm (36)	103,5	98,0
† Ejemplo 8-1	Succinil PVAm (18)	97,6	104,8

5 Para la Tabla X, los datos se evaluaron utilizando un 0,2% en peso de polímero activo en comparación con pasta de papel en seco; Ejemplo Comparativo

Los resultados en la Tabla X muestran rendimiento mejorado de drenaje del amonio cuaternario de succinil-PVAm y amonio cuaternario de maleil-PVAm (4/38) en comparación con el blanco sin aditivos. El resultado indica que la succinil PVAm (18) incrementa un poco la opacidad, y la opacidad restante es del 104,8%.

10

**Tabla XI. Propiedades de Drenaje y Fijación del Amonio Cuaternario de PVAm Terciaria**

Ejemplo	Composiciones	Libertad mejorada Comparada con el blanco %	Opacidad Restante %
Ejemplo 10	Amonio Cuaternario de PVAm Terciaria (18:18)	149,2	43
Ejemplo 10-1	Amonio Cuaternario de PVAm Terciaria (33,3:3,3)	157,1	42
Ejemplo 10-2	Amonio Cuaternario de PVAm Terciaria (44:10)	161,0	49

15 Para la Tabla XI, los datos se evaluaron utilizando un 0,3% en peso de polímero activo en comparación con pasta de papel en seco.

Los resultados en la Tabla XI muestran un rendimiento mejorado de drenaje del Amonio Cuaternario de PVAm Terciaria en comparación con el blanco sin aditivos.

20

**Tabla XII. Propiedades de Drenaje y Fijación de Polivinilamina Modificada con Oligosacáridos**

Productos	Composiciones	Libertad mejorada Comparada con el blanco %	Opacidad Restante %
Estándar	PVAm (Hercobond® 6363)	158	41,5
† Ejemplo 14	Lactosa (20%)-PVAm	147	42
† Ejemplo 15	Maltodextrina (33%)-PVAm	142	51
Ejemplo 16	Maltodextrina (12,5%)-Amonio Cuaternario de PVAm (25)	163	40,5

25 Para la Tabla XII, los datos se evaluaron utilizando un 0,3% en peso de polímero activo en comparación con pasta de papel en seco.

Los resultados en la Tabla XII muestran un rendimiento de drenaje y reducción de opacidad comparables en comparación con PVAm (Hercobond® 6363) .

30

**Tabla XIII. Propiedades de Drenaje y Fijación de Polivinilamina Modificada**

Ejemplo	Composiciones	Libertad mejorada Comparada con el blanco %	Opacidad Restante %
Estándar	PVAm (Hercobond® 6363)	161,8	40,5
Estándar	PVAmidina (Hercobond® 6350)	161,8	39,1
Ejemplo 17	Acetamida de PVAm Cuaternaria (29:7)	196,8	43,6
† Ejemplo 18	Acetamida de PVAm (29)	159,4	25,5
Ejemplo 19	PVAmidina Terciaria (29)	141,2	55,3
Ejemplo 20	PVAmidina de Amonio Cuaternario	145,5	38,3
Ejemplo 21	Acetamida de PVAmidina terciaria (29:7)	144,9	50,9

Para la Tabla XII, los datos se evaluaron utilizando un 0,3% en peso de polímero activo en comparación con pasta de papel en seco. Ejemplo Comparativo †



Los resultados en la Tabla XIII muestran un rendimiento mejorado de drenaje de los dos derivados de polivinilamina alquilada con cloroacetamida y tres derivados alquilados de polivinilamidina en comparación con el blanco sin aditivos. La Acetamida de PVAm Cuaternaria (29:7) tiene un rendimiento de drenaje mucho mejor que el Hercobond® 6363, mientras que la Acetamida de PVAm (29) es la resina más efectiva que reduce la opacidad de la pulpa fibrosa.

**Tabla XIV. Propiedades de Drenaje y Fijación del Ácido Poli(Vinilamina-co-Acrílico)**

Productos	Composiciones	Libertad mejorada Comparada con el blanco %	Opacidad Restante %
Estándar	PVAm (Hercobond® 6363)	131	46
Ejemplo Comp. 25	Acido Poli(vinilamina-co-acrílico) (80:20)	138	43
Ejemplo Comp. 26	Acido Poli(vinilamina-co-acrílico) (30:70)	106	105,2

Para la Tabla XIV, los datos se evaluaron utilizando un 0,2% en peso de polímero activo en comparación con pasta de papel en seco.

Los resultados en la Tabla XIV muestran un rendimiento de drenaje y reducción de opacidad mejorados a partir del ácido poli(vinilamina-co-acrílico) (80:20) con el copolímero anfótero de la técnica anterior, en comparación con la PVAm (Hercobond® 6363). El ácido poli(vinilamina-co-acrílico) (30:70) con el copolímero anfótero de la técnica anterior muestra una ligera mejoría en el drenaje en comparación con la PVAm (Hercobond® 6363) pero incrementa la opacidad de la pulpa fibrosa.

EJEMPLO 29 - Evaluación como Agentes de Control de Grumos de Resinas y Grumos Pegajosos en Aplicaciones para la Fabricación de Papel

La efectividad de los derivados de polivinilamina alquilados con grupos catiónicos y los derivados anfóteros de polivinilamina preparados en los ejemplos anteriores se comparó con un producto estándar, DeTac® DC 3970, un agente anti-adherente a base de poli(alcohol vinílico-co-acetato de vinilo), para inhibir depósitos inorgánicos y contaminantes pegajosos.

Se utilizó la Prueba de Depósitos de Grumos Pegajosos (PDT) para las evaluaciones de aplicación y es un método utilizado para determinar la capacidad de las composiciones para inhibir la deposición de grumos de resina. La PDT utilizó una probeta fabricada de cinta con reverso adhesivo como la superficie de deposición, que se sumergió en una solución de pasta espesa blanqueada al 0,5% con grumos de resina sintética. Después de 45 minutos de inmersión, las probetas se enjuagaron tres veces con agua desionizada y se secaron. La deposición de grumos de resina en la probeta se determinó recopilando ocho lecturas con 300 nm, utilizando un espectrofotómetro obteniendo un valor de estos valores. En cada una de las pruebas, se hizo correr una muestra se control (sin tratar) para fines comparativos. Las composiciones anfóteras de polivinilamina se hicieron correr con una concentración de 2 ppm. El rendimiento de los materiales se expresa como reducción porcentual del contenido de grumos de resina en comparación con el blanco sin aditivos. Las dosificaciones de los materiales se basan en los sólidos activos en las formulaciones de las composiciones y el producto estándar. Los resultados para los dos ejemplos representativos y el producto estándar se muestran en la Tabla XV.

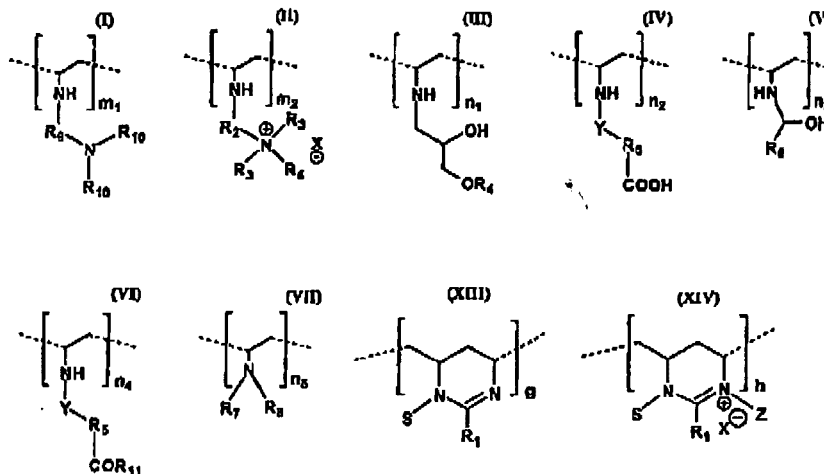
**Tabla XV. Reducción de Grumos de Resina (%) de Polivinilamina Alquilada con Cationes**

Productos	Composiciones	PDT (%)	PDT de DeTac® DC3970 (%)
† Ejemplo 1-1	Amonio Cuaternario de PVAm (34)	60	42
† Ejemplo 1-2	Amonio Cuaternario de PVAm (38)	56	42
Ejemplo 3	Amonio Cuaternario de C4-PVAm (6:25)	78	77
Ejemplo 4	Amonio Cuaternario de C8-PVAm (4:25)	65	77
Ejemplo 5	Amonio Cuaternario de Succinil PVAm (4/38)	71	70
Ejemplo 5-1	Amonio Cuaternario de Succinil PVAm (4/34)	66	70
† Ejemplo Comparativo			

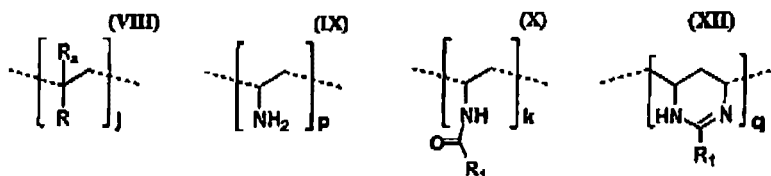
Cuanto mayor sea el porcentaje, mayor será la eficiencia de reducción de grumos de resina que proporciona el producto. Los resultados resumidos en la Tabla XV muestran que los derivados de polivinilamina proporcionan rendimientos mejorados o equiparables en la reducción de grumos de resina y grumos pegajosos de los procesos de fabricación de papel en comparación con el producto comercial DeTac® DC3970. En los experimentos paralelos, las composiciones de amonio cuaternario de PVAm (Ejemplo 1-1 y 1-2) tienen 60% y 56% de eficiencia en la reducción de grumos de resina, respectivamente, en comparación con DeTac® DC3 970, que tiene 42%, lo que indica un mejor rendimiento que el agente anti-adherente a base de alcohol polivinílico, DeTac® DC3970 en la reducción de grumos de resina y grumos pegajosos en el proceso de fabricación de papel.

REIVINDICACIONES

1. Un polímero que comprende unidades monoméricas de repetición distribuidas al azar que tienen al menos dos de las fórmulas (I), (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (XIII) o (XIV):



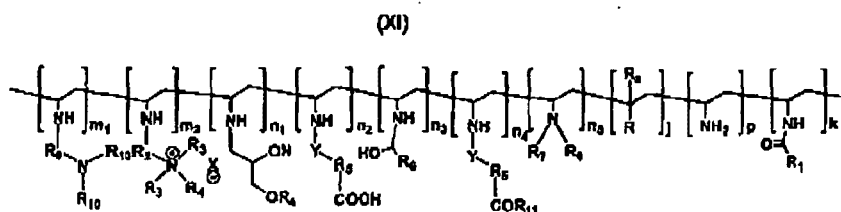
5 de manera opcional, dicho polímero comprende además unidades monoméricas de repetición distribuidas al azar que tienen al menos una de las fórmulas (VIII), (IX), (X), o (XII);



en las que

- 10 X es cualquier anión;
- Y es -C(=O)- o -CH<sub>2</sub>- o un enlace sencillo;
- R es H, -COOH, -COOR<sub>1</sub>, -CH<sub>2</sub>NR<sub>1</sub>R<sub>4</sub>, -NR<sub>1</sub>R<sub>4</sub>, -CONR<sub>1</sub>R<sub>4</sub>, -OH, -OCOR<sub>1</sub>, -NO<sub>2</sub>, -CN, -N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, alquenilo, alquinilo o alcanoxilo;
- 15 R<sub>1</sub> y R<sub>4</sub> de manera idéntica o diferente son H o un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada que contiene hasta 22 carbonos;
- R<sub>4</sub> es H o CH<sub>3</sub>;
- R<sub>3</sub> es un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada que contiene hasta 12 carbonos, opcionalmente sustituido con hidroxilo;
- R<sub>3</sub> es H o un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada que contiene hasta 22 carbonos;
- 20 R<sub>5</sub> es un grupo alquilo o alquenilo de cadena lineal o ramificada que contiene hasta 18 carbonos;
- R<sub>6</sub> es un resto monosacárido, oligosacárido o polisacárido, o un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada de hasta 18 carbonos, o un grupo alquilo que contiene hidroxilo o que contiene aldehído;
- R<sub>9</sub> es un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada que contiene hasta 12 carbonos;
- 25 R<sub>10</sub> es H o un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada que contiene hasta 22 carbonos;
- R<sub>11</sub> es -R<sub>1</sub>, -OR<sub>1</sub>, -NR<sub>1</sub>R<sub>4</sub>, preferentemente -NH<sub>3</sub>;
- R<sub>7</sub> y R<sub>8</sub> y S y Z de manera idéntica o diferente, son -R<sub>9</sub>N(R<sub>10</sub>)<sub>2</sub>, -R<sub>2</sub>N<sup>+</sup>(R<sub>3</sub>)<sub>2</sub>R<sub>4</sub> X<sup>-</sup>, -CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>OR<sub>4</sub>, -CH(OH)R<sub>6</sub>, -Y-R<sub>5</sub>-COOH, o -Y-R<sub>5</sub>-COR<sub>11</sub>;
- y
- 30 k, j, m<sub>1</sub>, m<sub>2</sub>, n<sub>1</sub>, n<sub>2</sub>, n<sub>3</sub>, n<sub>4</sub>, n<sub>5</sub>, p, q, g y h independientemente pueden tener un porcentaje molar de 0; y la que la suma de m<sub>1</sub>, m<sub>2</sub>, n<sub>1</sub>, n<sub>2</sub>, n<sub>3</sub>, n<sub>4</sub>, n<sub>5</sub>, g y h, tiene un porcentaje molar mayor de 0,1.

2. El polímero de la reivindicación 1, en el que el polímero comprende la fórmula (XI), y la suma de k, j, m<sub>1</sub>, m<sub>2</sub>, n<sub>1</sub>, n<sub>2</sub>, n<sub>3</sub>, n<sub>4</sub>, n<sub>5</sub>, p, y q tiene un porcentaje molar de 100, y la suma de m<sub>1</sub>, m<sub>2</sub>, n<sub>1</sub>, n<sub>2</sub>, n<sub>3</sub>, n<sub>4</sub>, y n<sub>5</sub> tiene un porcentaje molar mayor de 0,1.



35

3. El polímero de la reivindicación 1, en el que  $R_2$  es  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ ;  $R_3$  y  $R_4$  son  $-\text{CH}_3$ ; Y es  $-\text{C}(=\text{O})-$ ;  $R_5$  es  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  o  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ;  $m_2$  está en el intervalo de 0,1 a 99,8 de porcentaje molar;  $n_2$  está en el intervalo de 0,1 a 99,8 de porcentaje molar.
- 5 4. El polímero de la reivindicación 1, en el que  $R_2$  es  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ ;  $R_3$  y  $R_4$  son  $-\text{CH}_3$ ;  $m_2$  está en el intervalo de 0,1 a 100 de porcentaje molar.
5. El polímero de la reivindicación 1, en el que Y es  $-\text{C}(=\text{O})-$ ;  $R_5$  es  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  o  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ;  $n_2$  está en el intervalo de 0,1 a 100 de porcentaje molar.
- 10 6. El polímero de la reivindicación 1 o 2, en el que  $R_2$  es  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ ;  $R_3$  y  $R_4$  son  $-\text{CH}_3$ ; Y es un enlace sencillo;  $R_5$  es  $-\text{CH}_2-$ ;  $R_{11}$  es  $-\text{NH}_2$ ,  $m_2$  está en el intervalo de 0,1 a 99,8 de porcentaje molar;  $n_4$  está en el intervalo de 0,1 a 99,8 de porcentaje molar.
- 15 7. El polímero de la reivindicación 1 o 2 en el que  $R_2$  es  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ ;  $R_3$  y  $R_4$  son  $-\text{CH}_3$ ;  $R_2$  es  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ;  $R_{10}$  es  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ;  $m_1$  está en el intervalo de 0,1 a 99,8 de porcentaje molar;  $m_2$  está en el intervalo de 0,1 a 99,8 de porcentaje molar.
- 20 8. El polímero de la reivindicación 1 o 2, en el que  $R_2$  es  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ ;  $R_3$  y  $R_4$  son  $-\text{CH}_3$ ;  $R_6$  es un resto monosacárido u oligosacárido;  $m_2$  está en el intervalo de 0,1 a 99,8 de porcentaje molar;  $n_3$  está en el intervalo de 0,1 a 99,8 de porcentaje molar.
- 25 9. Un proceso para preparar el polímero de la reivindicación 1 o 2, que comprende la etapa de hacer reaccionar dicho polímero que contiene vinilamina, durante un periodo, a una temperatura de reacción con un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en un agente alquilante que contiene un grupo funcional catiónico y un grupo funcional que reacciona con amina; un agente alquilante o acilante que contiene un grupo funcional que reacciona con amina y que tiene o genera un resto ácido carboxílico después de la acilación o alquilación; un alquil glicidil éter; un agente que contiene un grupo funcional aldehído, y mezclas de los mismos;
- 30 en el que el polímero resultante se hace reaccionar además de manera opcional durante un periodo de tiempo a una temperatura de reacción con un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en un agente alquilante que contiene un grupo funcional catiónico y un grupo funcional que reacciona con amina; un agente alquilante o acilante que contiene un grupo funcional que reacciona con amina y que tiene o genera un resto ácido carboxílico después de la acilación o alquilación; un alquil glicidil éter; un agente que contiene un grupo funcional aldehído y mezclas de los mismos; y
- 35 en el que dicho polímero que contiene vinilamina tiene un peso molecular en el intervalo de aproximadamente 4.000 a aproximadamente 2.000.000 Daltons.
- 40 10. El proceso de acuerdo con la reivindicación 9, en el que dicho agente alquilante contiene un grupo catiónico y un grupo funcional amina seleccionado entre el grupo que consiste en cloruro de 3-cloro-2-hidroxiopropiltrimetilamonio, cloruro de 2-(dietilamino)etilo y combinaciones de los mismos.
- 45 11. El proceso de acuerdo con la reivindicación 9, en el que dicho agente alquilante o acilante que contiene un grupo funcional que reacciona con amina y que tiene o genera un resto ácido carboxílico después de la alquilación o acilación se selecciona entre el grupo que consiste en anhídrido succínico, anhídrido succínico sustituido con un grupo alquilo o alqueno de cadena lineal o ramificada que contiene hasta 18 carbonos, anhídrido maleico, anhídrido glutárico, anhídrido 3-metilglutárico, anhídrido 2,2-dimetilsuccínico, anhídridos alquil carboxílicos cíclicos, anhídridos alquenoil carboxílicos cíclicos, anhídrido alquenoil succínico (ASA), ácido cloroacético, ácido bromoacético, acrilamidas de ácido alcánico sustituidas con halógeno, acrilamidas de ácido alcanico sustituidas con halógeno y combinaciones de los mismos.
- 50 12. El proceso de acuerdo con la reivindicación 9, en el que dicho alquil glicidil éter se selecciona entre el grupo que consiste en butil glicidil éter, 2-etilhexil glicidil éter, hexadecil glicidil éter, glicidil éteres de C12/C14, y combinaciones de los mismos.
- 55 13. El proceso de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el agente que contiene un grupo funcional aldehído se selecciona entre el grupo que consiste en glucosa, maltosa, lactosa, maltodextrina, jarabe de maíz, almidones hidrolizados a nivel enzimático, almidones hidrolizados a nivel químico y combinaciones de los mismos.
- 60 14. Un producto de papel que comprende el polímero de la reivindicación 1 o 2.