

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 382 574**

51 Int. Cl.:  
**C08F 226/02** (2006.01)  
**C08F 8/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07795035 .0**  
96 Fecha de presentación: **18.05.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2021388**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.02.2009**

54 Título: **Aductos de adición de Michael como aditivos para papel y fabricación de papel**

30 Prioridad:  
**18.05.2006 US 801566 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**11.06.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**11.06.2012**

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

72 Inventor/es:  
**GU, Qu-Ming y  
STAIB, Ronald, R.**

74 Agente/Representante:  
**de Elzaburu Márquez, Alberto**

**ES 2 382 574 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

Aductos de adición de Michael como aditivos para papel y fabricación de papel

**Campo de la invención**

5 La invención se refiere a aductos de Michael de vinilaminas con varios compuestos que presentan un enlace insaturado conjugado con un grupo de extracción de electrones, y a un proceso para la producción de aductos de vinilamina. En particular, la presente invención se refiere a aductos de adición de Michael de polivinilamina con compuestos de alquil carbonilo  $\alpha,\beta$ -insaturados que incluyen acrilamida. Además, la invención se refiere a los usos de estos aductos como aditivos de resistencia en seco y/o coadyuvantes de retención/drenaje para la fabricación de papel.

**10 Antecedentes de la invención**

Se ha usado polivinilamina en muchas aplicaciones industriales y farmacéuticas. En la industria de fabricación de papel, se ha usado polivinilamina como aditivo de resistencia en seco y/o en húmedo así como coadyuvantes de retención/drenaje. La polivinilamina presenta una estructura de cadena principal lineal sin ramificaciones y posee un grupo amina principal por cada dos unidades de carbono. El polímero es altamente catiónico en un sistema acuoso con un amplio intervalo de pH debido a la elevada densidad de la amina principal. De este modo, presenta una intensa capacidad de enlace de hidrógeno, apropiada para una amplia variedad de aplicaciones industriales.

15 Típicamente, la polivinilamina se ha preparado por medio de polimerización de radicales libres de un monómero de N-vinilformamida seguido de hidrólisis de base directa o catalizada por ácido, por medio de la cual se desprotege la amina principal y se libera ácido fórmico. También se ha preparado un homopolímero soluble en agua y parcialmente hidrolizado de N-vinilformamida que contiene unidades de N-vinilformamida y unidades de vinilamina, como se describe en la patente de EE.UU. 4.421.602. La patente de EE.UU. 2.721.140 describe el uso de polivinilamina como aditivo para preparar papeles de elevada resistencia en húmedo. La patente de EE.UU. 4.421.602 también describe el uso de polivinilamina y de polivinilformamida hidrolizada 50 % para aumentar las eficacias de floculación, retención de finos y tasa de drenaje de la fibra de pasta de papel en el proceso de fabricación de papel. La patente de EE.UU. 5.961.782 describe el uso de polivinilamina para preparar formulaciones adhesivas rizadas reticuladas. La patente de EE.UU. 6.159.340 describió el uso de polivinilamina, en la fabricación de papel, y de polivinilformamida hidrolizada de 50 % como aditivos de resistencia en seco y en húmedo en la producción de papel y cartón. Las patentes de EE.UU. 6.616.807 y 6.797.785 describen el uso de polivinilamina como coadyuvantes de drenaje, floculantes y coadyuvantes de retención en la industria de papel. A pesar de sus propiedades únicas y de las amplias aplicaciones de la polivinilamina y sus derivados, todavía se demandan alternativas de polivinilamina.

20 Como se describe en la patente de EE.UU. 4.774.285, se puede someter a co-polimerización el monómero de N-vinilformamida con un monómero de vinilo adicional, por ejemplo, acetato de vinilo, seguido de la hidrólisis posterior para producir un copolímero soluble en agua de vinilamina y alcohol vinílico. Se pueden usar estos copolímeros solubles en agua como aditivos de resistencia en seco para la fabricación de papel. Además, la patente de EE.UU. 5.630.907 describió composiciones de copolímero que contenían unidades de vinilamina y unidades de ácido acrílico, y sus aplicaciones. La patente de EE.UU. 6.797.785 describió composiciones poliméricas que contienen unidades de vinilamina y unidades de dialildimetilamonio (cloruro) ("DADMAC") o unidades de acrilamida por medio de polimerización por emulsión reversa, y los usos de estos polímeros y floculantes y coagulantes para la industria de fabricación de papel. El documento EP 0251182 describió un copolímero que contiene unidades de vinilamina y unidades de acrilonitrilo para su uso en la fabricación de papel como agentes de drenaje y retención y como aditivo final húmedo para aumentar la resina de resistencia en seco de los productos de papel. En general, las composiciones copoliméricas contienen unidades de vinilamina y unidades de vinilo adicionales unidas juntas de forma aleatoria a través de un enlace C-C de forma lineal y esas composiciones reducen la densidad de unidades de vinilamina en la cadena principal del polímero, proporcionando de este modo una menor densidad de carga catiónica en comparación con la polivinilamina.

25 La derivación de la polivinilamina por medio de la modificación de las aminas principales es un enfoque alternativo para producir análogos de polivinilamina con propiedades de aplicación y propiedades físicas modificadas. Por ejemplo, la patente de EE.UU. 5.292.441 describe el uso de polivinilaminas cuaternizadas como floculantes para la depuración de agua residual y las polivinilaminas cuaternizadas se obtienen a partir de la reacción de polivinilamina con un agente de cuaternización tal como cloruro de metileno, sulfato de dimetilo o cloruro de bencilo. La patente de EE.UU. 5.994.449 describe una composición de resina que es un producto de reacción de epihalohidrina con una mezcla de copolímero de poli(vinilamina-alcohol co-vinílico) y poliaminoamida y el uso de esta composición como adhesivo de plisado.

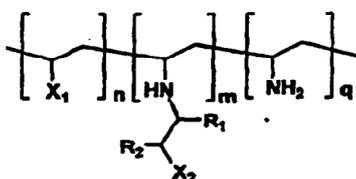
30 La presente invención va destinada a la modificación de polivinilamina a través de la reacción de adición de Michael. La adición de Michael es una reacción química que implica la adición de un conjugado de un nucleófilo a un enlace  $\alpha,\beta$ -insaturado conjugado con un grupo de extracción de electrones, en particular compuestos de carbonilo  $\alpha,\beta$ -insaturados que resultan del producto con ampliación de cadena. Una ventaja interesante de esta reacción de

adición es que no hay sub-productos liberados por la reacción. Como resultado de ello, se ha usado ampliamente la reacción de adición de Michael en síntesis orgánica y también se ha aplicado a la química del polímero en muchas ocasiones.

### Sumario de la invención

- 5 La presente invención se refiere a un producto de adición de Michael de vinilamina, tal como un homopolímero de vinilamina (polivinilamina), un copolímero de vinilamina o un terpolímero de vinilamina con un compuesto que presenta un enlace  $\alpha,\beta$ -insaturado conjugado con un grupo de extracción de electrones, en particular con un compuesto de alquil carbonilo  $\alpha,\beta$ -insaturado. En la presente composición, el compuesto de alquil carbonilo insaturado se encuentra unido a la cadena principal de vinilamina a través de una adición nucleófila de las aminas principales de vinilamina, preferentemente polivinilamina en el resto insaturado para formar enlaces N-C, en los que el doble enlace insaturado posteriormente se vuelve saturado.

De manera general, la invención se refiere a un aducto de adición de Michael como se define en la reivindicación 1 que presenta la fórmula general



- 15 en la que

$X_1$  se escoge entre el grupo que consiste en carboxilo, carboxamida, hidroxilo, alquilamina, alcanoxilo, alquenilo, alquinilo, nitro y grupos ciano y  $X_2$  comprende cualquier grupo de extracción de electrones o amina,

$R_1$  y  $R_2$  pueden ser iguales o diferentes y se escogen entre el grupo que consiste en H, alquilo, alquenilo, alquinilo, carbonilo, carboxilo y grupos carboxamida,

- 20  $m$ ,  $n$  son números enteros positivos, que representan números de su unidad de repetición distribuida en el polímero de forma aleatoria,

$m+q$  varía de 2.000 a 20.000,

$m/(m+q)$  varía de 2/100 a 95/100 y

- 25  $n$  es un número entero positivo entre 0 y 18.000. Cuando  $n$  es igual a 0, el polímero usado para la adición de Michael es un poli(homopolímero de vinilamina).

- De manera específica, se añade acrilamida a vinilamina por medio de adición de Michael con varias proporciones molares del compuesto añadido a la vinilamina basado en sus unidades de repetición. En el caso de polivinilamina, todas las unidades de repetición de polivinilamina presentan pesos moleculares pequeños a 43 con una amina primaria. La adición de un compuesto a cada una de las unidades de repetición aumenta el peso total de polivinilamina pero presenta un efecto reducido sobre el tamaño físico y la estructura molecular del polímero en un medio acuoso. Tras la reacción de adición, muchas, si no todas, las aminas primarias de la polivinilamina son convertidas en aminas secundarias dependiendo de la proporción molar del compuesto añadido a la unidad de repetición. Cuando se usa acrilamida, se forman grupos funcionales de 3-alquilaminopropionamida y se ramifican a partir de la cadena principal lineal del polímero. El grupo de amida ramificada modifica las propiedades físicas de la polivinilamina en medio acuoso y mejora las interacciones intermoleculares e intramoleculares, así como también reduce su capacidad de unión con agua. Químicamente, la amina principal se convierte en amina secundaria, lo que reduce la densidad de carga catiónica del polímero. En la práctica, estos cambios en las propiedades físicas y químicas afectan últimamente a las propiedades de aplicación, tales como afinidad de enlace a la fibra de la pasta de papel, capacidad de reticulación e interacciones con otros polímeros, etc.

- 40 De manera general, la reacción de adición de Michael de vinilaminas se lleva a cabo en un medio de reacción, típicamente en agua, con un contenido de sólidos de la vinilamina de aproximadamente 10-20 %. La reacción de adición se lleva a cabo en condiciones alcalinas en las que la amina se encuentra libre y disponible para la reacción. De manera general, la reacción se lleva a cabo a temperatura elevada durante aproximadamente 2-5 horas sin usar ningún catalizador.

- 45 Los aductos de adición de Michael de vinilamina con acrilamida o maleato de dimetilo, cuando se usan como aditivos de fabricación de papel, proporcionan una resistencia en seco mejorada o equivalente con respecto a polivinilamina a los productos de papel preparados usando una máquina de papel. Los materiales resultan eficaces

al nivel de tratamiento de aproximadamente 0,01 % a aproximadamente 0,5 %, basado en la pasta de papel seca. Los productos también proporcionan buenas propiedades de drenaje y de retención a la fibra de la pasta de papel.

De la manera más amplia, las composiciones de la presente invención, se pueden preparar por medio de adición de un compuesto que presenta un enlace  $\alpha,\beta$ -insaturado conjugado con un grupo de extracción de electrones al grupo amina de una vinilamina, tal como un homopolímero de vinilamina (polivinilamina), un copolímero de vinilamina o un terpolímero de vinilamina, preferentemente una polivinilamina. La composición comprende unidades de repetición que presentan la fórmula general de la Fórmula A, en la que

$R_1$  y  $R_2$  son H, cualquier alquilo, alquenoilo, alquinilo, carbonilo, carboxilo o carboxamida,

Y es carbonilo, carboxilo, carboxamida, sulfonamida, sulfonimida, sulfonilo o grupo fosfonilo,

$R_3$  es H, OH,  $NH_2$ , SH y cualquier grupo alquilo ( $C_6-C_{22}$ ) de cadena larga o ( $C_1-C_5$ ) de cadena corta,

Z es nitro, ciano u otro grupo de extracción de electrones conocido en la técnica,

$X_1$  es como se ha comentado anteriormente, q y m representan unidades de repetición de vinilamina y unidades de repetición de vinilamina sometida a reacción, respectivamente, y  $q+m$  total o r es cualquier número entre aproximadamente 2.000 y aproximadamente 20.000,  $m/(m+q)$  es de aproximadamente 2/100 a aproximadamente 95/100; n es un número entero positivo entre 0 y 18.000. Cuando n es igual a 0, el polímero usado para la adición de Michael es un poli(homopolímero de vinilamina).

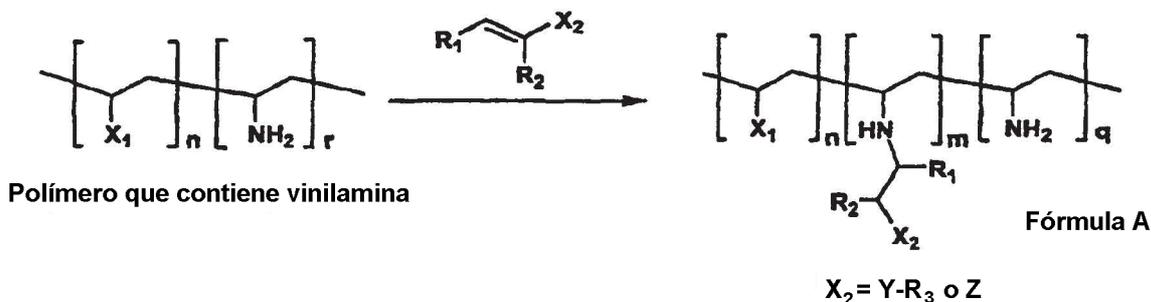
Del modo más preferido, no obstante, es la composición de aducto de Michael de polivinilamina con un compuesto que presenta un enlace doble conjugado a un grupo carbonilo, como se indica en la fórmula general A en la que

$R_1$  es H, ácido carboxílico, éster metílico de carboxilato,

$R_2$  es H o metilo, Y es carboxamida o carbonilo,

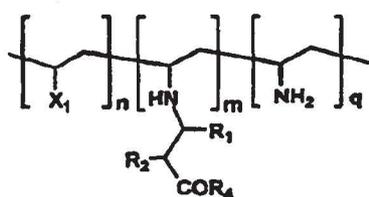
$R_3$  es H,  $NH_2$  u OH,  $m+q$  es cualquier número entre aproximadamente 2000 y aproximadamente 10.000 y

$m/(m+q)$  es de aproximadamente 1/20 a aproximadamente 95/100; n es 0.

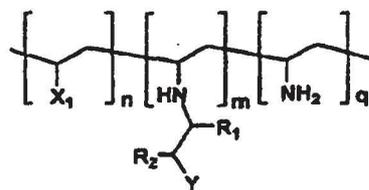


En la invención, se usa acrilamida para la reacción de adición. La proporción molar de acrilamida con respecto a unidades de repetición de vinilamina es mayor que 0,05 pero menor que 1. Cuando la proporción molar es de aproximadamente 1, todas las aminas primarias de vinilamina reaccionan con acrilamida. Al menos una unidad de repetición de vinilamina reacciona con acrilamida u otro compuesto que presenta un grupo  $\alpha,\beta$ -insaturado conjugado con un grupo de extracción de electrones para formar la estructura que se indica en la fórmula general A. Más preferentemente, la proporción molar de acrilamida con respecto a unidades de repetición de vinilamina en la polivinilamina es mayor que aproximadamente 0,2 y menor que 0,9. Del modo más preferido, la proporción molar de acrilamida con respecto a unidades de repetición es de aproximadamente 0,67, proporción en la cual la nueva composición proporciona la propiedad de aplicación deseada al producto de cartón.

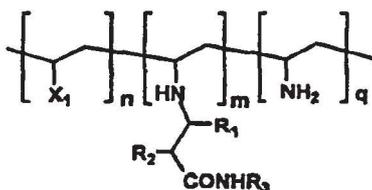
En ocasiones, resulta deseable hacer reaccionar el aducto de adición de Michael para producir un poli(derivado de vinilamina) con funcionalidades adicionales como se muestra en el siguiente esquema de reacción. Como ejemplo representativo, el aducto de adición de Michael en la Fórmula B, en la que  $R_1$  es H o  $COOCH_3$ ,  $R_2$  es H o metilo y  $R_4$  es  $OCH_3$  o  $NH_2$ , puede hidrolizarse más en condiciones ácidas o básicas, de manera parcial o completa, para producir las composiciones poliméricas anfóteras como se muestra en la Formula B en la que  $R_1$  es H o  $COOH$ ,  $R_2$  es H o metilo y  $R_4$  es OH.



Fórmula B



Fórmula C



Fórmula D

De igual forma, se puede convertir la adición de Michael de polivinilamina con un compuesto que presenta un grupo carboxamida (por ejemplo, acrilamida) en una nueva composición por medio de reconfiguración de Hoffmann usando un hipohaluro de sodio en condiciones alcalinas. El nuevo polímero presenta una fórmula general como la Fórmula C, en la que  $R_1$  es H o un grupo alquilo,  $R_2$  es H o metilo e Y es  $NH_2$ . En este enfoque, se crean los grupos amino principales adicionales y se extienden desde el la cadena principal de polivinilamina.

Además, el aducto de adición de Michael de vinilamina con acrilamida puede reaccionar con un aldehído o un dialdehído para producir una polivinilamina modificada con grupos N-(hidroximetileno con sustitución-1)propionamida ramificados a partir de los grupos amina. El tipo de nuevos polímeros presenta una fórmula general como la de la Fórmula D en la que  $R_3$  es H o  $CHOHR_4$  y  $R_4$  es CHO o cualquier grupo alquilo o grupo alquilo sustituido, y  $R_2$  es H o metilo. Cuando se usa un compuesto de dialdehído, tal como glioxal, se introduce un grupo funcional en el aducto de Michael de vinilamina con acrilamida. Se puede usar el aducto de Michael glioxalado como material temporal de resistencia en húmedo o como aditivo mejorado de resistencia en seco para usos de fabricación de papel.

De manera específica, se añade acrilamida o maleato de dimetilo a vinilamina por medio de adición de Michael en varias proporciones molares del compuesto añadido a la vinilamina, basado en sus unidades de repetición. En el caso de polivinilamina, todas las unidades de repetición de polivinilamina presentan pesos moleculares pequeños en 43 con una amina primaria. La adición de un compuesto a cada una de las unidades de repetición aumenta el peso total de la polivinilamina pero presenta un escaso efecto sobre el tamaño físico y la estructura molecular del polímero en el medio acuoso. Tras la reacción de adición, muchas, si no todas, las aminas primarias de la polivinilamina se convierten en aminas secundarias dependiendo de la proporción molar del compuesto añadido a la unidad de repetición. Cuando se usa acrilamida, se forman los grupos funcionales 3-alkilaminopropionamida y se ramifican a partir de la cadena principal del polímero. El grupo amida ramificado modifica las propiedades físicas de la polivinilamina en medio acuoso y mejora las interacciones intermoleculares e intramoleculares así como reduce su capacidad de unión con agua. Químicamente, se convierte la amina primaria en amina secundaria, lo que disminuye la densidad de carga catiónica del polímero. En la práctica, estos cambios en las propiedades físicas y químicas afectan por último a las propiedades de aplicación, tales como la afinidad de enlace con la fibra de pasta de papel, la capacidad de reticulación y las interacciones con otros polímeros, etc.

De manera general, la reacción de adición de Michael de vinilamina se lleva a cabo en un medio de reacción, típicamente en agua, con un contenido de sólidos de vinilamina de aproximadamente 10-20 %. La reacción de adición se lleva a cabo en condiciones alcalinas en las que la amina se encuentra libre y disponible para la reacción. De manera general, la reacción se lleva a cabo a temperatura elevada durante aproximadamente 2-5 horas sin usar ningún catalizador.

Los aductos de adición de Michael de vinilamina con acrilamida o maleato de dimetilo, cuando se usan como aditivos de fabricación de papel, proporcionan una resistencia en seco mejorada o equivalente con respecto a polivinilamina a los productos de papel preparados usando una máquina de papel. Los materiales resultan eficaces en el nivel de tratamiento de aproximadamente 0,01 % a aproximadamente 0,5 %, basado en la pasta de papel seca. Los productos también dan lugar a buenas propiedades de drenaje y retención a la fibra de pasta de papel.

#### Descripción detallada de la invención

Se pueden preparar las composiciones de la presente invención mediante adición de un compuesto que presenta un enlace  $\alpha,\beta$ -insaturado conjugado con un grupo de extracción de electrones con un grupo amina de una vinilamina, tal como un homopolímero de vinilamina (polivinilamina), un copolímero de vinilamina o un terpolímero de vinilamina,

preferentemente una polivinilamina. La composición comprende unidades de repetición que presentan una fórmula general como la de la Fórmula A, en la que

R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son hidrógeno o cualquier alquilo, alqueno, alquino, carbonilo, carboxilo o carboxamida, Y es carbonilo, carboxilo, carboxamida, sulfonamida, sulfonimida, sulfonilo o grupo fosfonilo,

5 R<sub>3</sub> es H, OH, NH<sub>2</sub>, SH y cualquier grupo alquilo de cadena corta (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) o de cadena larga (C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>), Z es nitro, ciano u otros grupos de extracción de electrones conocidos en la técnica, m y n representan las unidades de repetición de vinilamina y las unidades de repetición de la vinilamina sometida a reacción, respectivamente, y el total de q+m es cualquier número entre aproximadamente 2.000 y aproximadamente 20.000, m/(m+q) es de aproximadamente 2/100 a aproximadamente 95/100.

10 Del modo más preferido, no obstante, es la composición de aducto de Michael de polivinilamina con un compuesto que presenta un enlace doble conjugado con un grupo carbonilo, como viene indicado por medio de la Fórmula general A, en la que

R<sub>1</sub> es H, ácido carboxílico, éster metílico de carboxilato,

R<sub>2</sub> es H o metilo, Y es carboxamida o carbonilo,

15 R<sub>3</sub> es NH<sub>2</sub> o OH, m+q es cualquier número entre aproximadamente 2.000 y aproximadamente 10.000 y m/(m+q) es de aproximadamente 1/20 a aproximadamente 95/100; X<sub>1</sub> es como se ha comentado anteriormente; n es un número entero positivo entre 0 y 18.000.

En la invención, se usa acrilamida para la reacción de adición. La proporción molar de acrilamida con respecto a las unidades de repetición de vinilamina es mayor que 0,05 pero menor que 1. Cuando la proporción molar es de aproximadamente 1, todas las aminas primarias de vinilamina reaccionan con acrilamida. Al menos una unidad de repetición de vinilamina reacciona con acrilamida u otro compuesto  $\alpha,\beta$ -insaturado conjugado con un grupo de extracción de electrones para formar la estructura como se indica en la fórmula general A. Más preferentemente, la proporción molar de acrilamida con respecto a unidades de repetición de vinilamina en la polivinilamina es mayor que aproximadamente 0,2 y menor aproximadamente 0,9. Del modo más preferido, la proporción molar de acrilamida con respecto a unidades de repetición es de aproximadamente 0,67, proporción en la cual la nueva composición proporcionó la propiedad de aplicación deseada para el producto de cartón.

En algunas ocasiones, resulta deseable hacer reaccionar el aducto de adición de Michael para producir un poli(derivado de vinilamina) con funcionalidades adicionales como se muestra en el siguiente esquema de reacción. Como ejemplo representativo, el aducto de adición de Michael de la Fórmula B, en la que R<sub>1</sub> es H o COOCH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> es H o metilo y R<sub>4</sub> es OCH<sub>3</sub> o NH<sub>2</sub>, se puede hidrolizar más en condiciones ácidas o básicas, de forma parcial o completa, para producir composiciones poliméricas anfóteras como se muestra en la Fórmula B en la que R<sub>1</sub> es H o COOH, R<sub>2</sub> es H o metilo y R<sub>4</sub> es OH.

De igual forma, la adición de Michael de polivinilamina con un compuesto que presente un grupo carboxamida (por ejemplo, acrilamida) se puede convertir en una nueva composición por medio de reconfiguración de Hoffmann usando hipohaluro de sodio en condiciones alcalinas. El polímero presenta una fórmula general que se muestra en la Fórmula C en la que R<sub>1</sub> es H o un grupo alquilo, R<sub>2</sub> es H o metilo e Y es NH<sub>2</sub>. En este enfoque, se crean grupos amino principales adicionales y se extienden desde la cadena principal de polivinilamina.

Además, el aducto de adición de Michael de vinilamina con acrilamida puede reaccionar con un aldehído o un dialdehído para producir una polivinilamina modificada con grupos N-(hidroximetileno con sustitución-1)propionamida ramificados a partir de los grupos amina. El tipo de nuevos polímeros presenta una fórmula general como la de la Fórmula D en la que R<sub>3</sub> es H o CHOHR<sub>4</sub> y R<sub>4</sub> es CHO o cualquier grupo alquilo o grupo alquilo sustituido, y R<sub>2</sub> es H o metilo. Cuando se usa un compuesto de dialdehído, tal como glioxal, se introduce un grupo funcional reactivo en el aducto de Michael de vinilamina con acrilamida. Se puede usar el aducto de Michael glioxalado como material temporal de resistencia en húmedo o como aditivo mejorador de resistencia en seco para usos de fabricación de papel.

Por ejemplo, típicamente la síntesis para producir el aducto de adición de Michael de polímero de vinilamina con acrilamida se lleva a cabo en agua, no obstante, también se puede utilizar un disolvente orgánico o se puede llevar a cabo de forma pura. Se pueden obtener los productos de aducto con o sin purificación. En general, se añade la acrilamida de forma gradual a la disolución acuosa de vinilamina, preferentemente, una disolución acuosa de polivinilamina, a una temperatura de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 50 °C, a un pH de aproximadamente 9,0 a aproximadamente 11,0 durante aproximadamente 20-30 minutos. Tras la adición, se puede llevar a cabo la reacción en un pH, preferentemente, que varía de aproximadamente 7 a aproximadamente 14, más preferentemente de aproximadamente 9,0 a aproximadamente 12,0, y del modo más preferido de aproximadamente 11,0 a aproximadamente 11,5, a una temperatura de reacción, preferentemente dentro del intervalo de aproximadamente 10 °C a aproximadamente 90 °C, más preferentemente de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 80 °C y del modo más preferido de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 70 °C, durante un tiempo suficiente para completar la reacción, de manera general de aproximadamente 15 minutos a

aproximadamente 12 horas, más preferentemente de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 8 horas, y del modo más preferido de aproximadamente 3 a aproximadamente 5 horas. La reacción se puede mejorar a temperatura elevada. No obstante, es preciso poner atención para evitar que se produzca la hidrólisis de acrilamida para dar lugar a ácido acrílico a temperatura elevada, en condiciones fuertemente alcalinas, antes de que se produzca la reacción con al amina. El doble enlace del ácido acrílico presenta una baja reactividad con el nucleófilo de amina debido a que la ionización del ácido carboxílico a pH alcalino estabiliza el doble enlace conjugado.

En general, el peso molecular del polímero de vinilamina presenta escaso efecto sobre la eficacia de la reacción de adición de Michael. Para producir aductos de adición de Michael para usos de fabricación de papel, el peso molecular de la vinilamina se encuentra preferentemente dentro del intervalo de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 1.000.000 Dalton, más preferentemente dentro del intervalo de aproximadamente 50.000 a aproximadamente 500.000 Dalton, y del modo más preferido dentro del intervalo de aproximadamente 200.000 a aproximadamente 400.000 Dalton. Preferentemente, la reacción se lleva a cabo de aproximadamente 1 % a aproximadamente 50 % de sólidos en agua, más preferentemente de aproximadamente 5 % a aproximadamente 25 % y del modo más preferido de aproximadamente 10 % a aproximadamente 20 %.

El peso molecular de los aductos de adición de Michael de la presente invención es importante para su uso en la fabricación de papel como aditivos de resistencia. En un grupo preferido de composiciones de la invención en las que se usa acrilamida para la reacción de adición, preferentemente el peso molecular ( $M_w$ ) del producto se encuentra dentro del intervalo de aproximadamente 100.000 a aproximadamente 1.000.000 Dalton, más preferentemente dentro del intervalo de aproximadamente 200.000 a aproximadamente 600.000 Dalton, y del modo más preferido dentro del intervalo de aproximadamente 250.000 a aproximadamente 450.000 Dalton. En este intervalo preferido de peso molecular, los aductos de adición de Michael presentan un peso suficientemente bajo como para no formar puentes entre las moléculas con el fin de provocar floculación del aducto pero presentan un peso suficientemente elevado como para lograr la acción de retención sobre las fibras de la pasta de papel.

Típicamente, la adición de acrilamida sobre la amina primaria de la vinilamina se lleva a cabo en agua con aproximadamente 12 % de sólidos de la vinilamina. Se reduce la viscosidad del producto de aproximadamente 2020 cps a aproximadamente 12 % en sólidos hasta 460 cps a aproximadamente 15 % en sólidos tras la adición de Michael. Esta disminución importante de la viscosidad está provocada por las interacciones intermoleculares e intramoleculares mejoradas del aducto de Michael y por tanto reduce la capacidad de unión con agua de la amina secundaria, con respecto a al amina primaria de la polivinilamina sin reaccionar. Se ha confirmado la composición del aducto por medio de análisis de RMN de  $^1H$  y  $^{13}C$ . El espectro de RMN- $^1H$  del producto final muestra dos nuevas señales amplias a 2,3 y 2,8 ppm, que representan los protones de etileno saturado de N-propionamida. No se observa señal de protón en la zona de 5,5-6,5 ppm, lo que sugiere que toda la acrilamida se ha unido de forma covalente a los grupos amina del polímero de vinilamina. El análisis de RMN- $^{13}C$  mostró un único pico a 180 ppm, lo que indica un carbono de amida saturado. El análisis de cromatografía líquida del monómero de acrilamida muestra 30-70 ppm de la acrilamida residual que se pueden descomponer por completo mediante tratamiento del producto final con metabisulfito de sodio 1-5 %. A pH 7,0, la densidad de carga del aducto de adición de Michael es 4,7 meq/g mientras que la vinilamina sin reaccionar es de 10,0 meq/g a pH 7,0. El resultado también sugiere que se han modificado las aminas primarias de la vinilamina.

Se mide la viscosidad de Brookfield (BV) usando un Viscosímetro DV-II (Brookfield Viscosity Lab., Middleboro, MA). Se une un eje escogido (número 27) al instrumento, que se ajusta en una velocidad de 30 rpm. Se prepara la disolución de reacción a un determinado contenido de sólidos. Se introduce con precaución el eje de viscosidad de Brookfield en la disolución de forma que no queden burbujas de aire atrapadas y posteriormente se hace rotar a la velocidad anteriormente mencionada durante 3 minutos a 24 °C. Las unidades son centipoises.

Con el fin de obtener una medición de peso molecular de los aductos de adición de Michael descritos en la presente memoria, se usó cromatografía de permeabilidad de gel. Se llevó a cabo el análisis por medio del uso de columnas de permeabilidad de gel (CATSEC 4000 + 1000 + 300 + 100) usando un equipo cromatográfico de Waters Serie 515 con una mezcla de disolución ( $NaNO_3$  1 %, ácido trifluoroacético 1 % en  $H_2O$ :acetonitrilo 50:50) como fase móvil con un caudal de 1,0 ml/minuto. El detector fue un refractómetro diferencial 1047A de Hewlett Packard. Se ajustó la temperatura de la columna en 40 °C y la temperatura del detector en 35 °C. Se calculó el peso molecular medio frente a un estándar comercial de peso molecular estrecho de poli(2-vinilpiridina). Las estimaciones de peso molecular medio expresado en número ( $M_n$ ) y peso molecular medio expresado en peso ( $M_w$ ) de las mezclas de producto se realizaron por ordenador.

Los aductos de adición de Michael de vinilamina se pueden producir dentro de una amplia gama de compuestos que presentan un enlace insaturado conjugado con un grupo de extracción de electrones. Ejemplos de compuestos apropiados y preferidos contemplados incluyen, pero sin limitarse a, acrilamida, N-alquilacrilamida, metacrilamida, N-alquilmetacrilamida, N-(ácido N-2-metilpropanosulfónico)acrilamida, N-(ácido glucólico)acrilamida, N-[3-(propil)cloruro de trimetilamonio]acrilamida, acrilonitrilo, acroleína, acrilato de metilo, acrilato de alquilo, metacrilato de metilo, metacrilato de alquilo, acrilato de arilo, metacrilatos de arilo, cloruro de [2-(metacriloxi)etil]-trimetilamonio, N-[3-(dimetilamino)propil]metacrilamida, N-etilacrilamida, acrilato de 2-hidroxi-etilo, acrilato de 3-sulfopropilo, metacrilato de 2-hidroxi-etilo, metacrilato de glucidilo, acrilato de pentafluorofenilo, diacrilato de etileno, dimetacrilato de etileno, acrilato de hexafluorobutilo, poli(metacrilato de metilo), acrilolmorfolina, metacrilato de 3-(acriloloxi)-2-hidroxi-propilo,

maleato de dialquilo, itaconato de dialquilo, fumarato de dialquilo, acrilato de 2-cianoetilo, acrilato de carboxietilo, acrilato de feniltioetilo, metacrilato de adamantilo, acrilato de dimetilaminoneopentilo, acrilato de 2-(4-benzoil-3-hidroxifenoxi)etilo y metacrilato de dimetilaminoetilo.

5 Se pueden usar los aductos de adición de Michael descritos en el presente documento en numerosas aplicaciones dependiendo de la naturaleza del grupo de extracción de electrones de los compuestos añadidos. Se pueden usar los aductos preparados con acrilamida como resina de resistencia en seco o en húmedo debido a que los grupos amida adicionales mejoran las interacciones inter- o intra-moleculares. El grupo amida añadido se puede hidrolizar más hasta ácido carboxílico o se puede convertir en una amida primaria por medio de reconfiguración de Hoffmann. Los aductos que contienen ácidos carboxílicos, obtenidos por medio de hidrólisis de los grupos propionamida, 10 presentan estructuras anfóteras y también se pueden usar, por ejemplo, como aditivos de resistencia o coadyuvantes de retención y de drenaje en la industria de fabricación de papel, y como floculantes para el tratamiento de agua. Los aductos que contienen grupos etilnamina, obtenidos por medio de reconfiguración de Hoffmann también se pueden usar como aditivos de resistencia, coadyuvantes de retención/drenaje, y coagulantes en el tratamiento de agua y en muchas otras aplicaciones similares.

15 Se puede usar un compuesto de carbonilo  $\alpha,\beta$ -insaturado difuncional o multi-funcional para reticular la vinilamina por medio de la reacción de adición de Michael. Los ejemplos de esos compuestos difuncionales o multi-funcionales son: diacrilato de etilenglicol, metilénbisacrilamida, diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de bisfenol, poli(diacrilato de etilenglicol), diacrilato de hexanodiol, diacrilato de 1,10-decanodiol, acrilato de dicitropentenilo, metacrilato de dicitropentenilo, acrilato de carboxietilo, poli(metacrilato de etoximetacrilato), acrilato de feniltioetilo, metacrilato de 1- 20 adamantilo, acrilato de dimetilaminoneopentilo, acrilato de 2-(4-benzoil-3-hidroxifenoxi)etilo, metacrilato de dimetilaminoetilo, acrilamida polifuncional, acrilatos polifuncionales, metacrilatos polifuncionales, maleatos polifuncionales y fumaratos polifuncionales. Se pueden usar los aductos reticulados como aditivo de resistencia, coadyuvante de retención en la fabricación de papel, o como adhesivo para usos de construcción, plastificantes o modificadores para optimizar las propiedades de la resina.

25 Se pueden añadir N-(alquilo de cadena larga)acrilamida o cualquier compuesto de carbonilo  $\alpha,\beta$ -insaturado que presente un grupo funcional hidrófobo a la vinilamina, por medio de adición de Michael, para producir un derivado de vinilamina modificado desde el punto de vista hidrófobo. Se pueden usar aductos hidrófobos como coadyuvantes de retención, agentes de control de depósito en el proceso de fabricación de papel, floculantes en el tratamiento de agua residual, plastificantes, agentes de viscosidad y materiales de revestimiento para varias aplicaciones 30 industriales.

También se pueden añadir los compuestos mencionados anteriormente que contienen grupos de alquil carbonilo  $\alpha,\beta$ -insaturados a la amina primaria de un copolímero o terpolímero de vinilamina con otros monómeros por medio de adición de Michael. También se pueden aplicar otros polímeros que contienen amina primaria tales como polietilenimina (PEI) a la reacción de adición de Michael descrita en la presente invención usando los compuestos 35 mencionados anteriormente con grupos alquil carbonilo  $\alpha,\beta$ -insaturados.

En un grupo preferido de las composiciones, se usan los aductos de adición de Michael de polivinilamina con acrilamida y/o maleato de dimetilo como aditivo de resistencia en seco para productos de papel y para acelerar el drenaje de la fibra de pasta de papel y con el fin de incrementar la retención de los finos y cargas por parte de las fibras de pasta de papel durante el proceso de fabricación de papel.

40 Es preferible que los aductos de adición de Michael de la presente invención contengan al menos 2 % (en base en moles) de amina primaria sin reaccionar que permanece sobre la cadena principal de polímero de manera que sean polímeros catiónicos eficaces para varias aplicaciones que incluyen los usos de fabricación de papel. Sin pretender quedar avalado por teoría alguna, se piensa que las aminas primarias sin reaccionar distribuidas de manera uniforme a lo largo de la cadena principal del polímero equilibran la amina secundaria formada por la reacción de 45 adición de Michael, proporcionando de este modo interacciones eficaces con las fibras de pasta de papel a través de la multiplicación del enlace de hidrógeno y de las interacciones de carga.

Las realizaciones de la invención se definen en los siguientes Ejemplos. En los siguientes ejemplos, todas las partes y porcentajes están en peso, a menos que se indique lo contrario.

### Ejemplos

#### 50 **Ejemplo 1. Aducto de adición de Michael de acrilamida y polivinilamina**

Se añadió una disolución de polivinilamina (resina de resistencia en seco Hercobond® 6363, 1000 g, 12 % de sólidos activos, disponible en Hercules Incorporated) a un matraz de reacción de 2 l y se ajustó el pH a 11,3-11,5 usando NaOH 50 %. Se añadió gota a gota una disolución de acrilamida (160 g, 50 %) a temperatura ambiente durante 20 minutos al tiempo que la temperatura de los reaccionantes se aumentó de forma gradual hasta 40-45 °C. 55 Se agitó la mezcla resultante a 70 °C durante 5 horas y se mantuvo el pH de la mezcla de reacción en 11,0-11,5 usando NaOH 50 %. Posteriormente, se enfrió la mezcla de reacción hasta 25-30 °C y se ajustó el pH en 8,0-9,0 usando HCl concentrado. Se añadió metabisulfito de sodio (1 g) a la disolución resultante. Se agitó la mezcla

durante 10 minutos a temperatura ambiente. El producto resultante presentó 15,2 % de sólidos, pH 8,5, viscosidad de Brookfield de 460 cps. No se detectó acrilamida residual por medio de método estándar de cromatografía de líquidos designada de forma específica para el análisis de monómeros. Se midió la densidad de carga del polímero y fue de 4,7 meq/g (pH 7,0). Se confirmó la estructura por análisis de RMN-<sup>1</sup>H y -<sup>13</sup>C y se determinó que la proporción molar de unidades de vinilamina con respecto a acrilamida fue de 60 a 40, basado en la integración de RMN-<sup>1</sup>H. RMN-<sup>1</sup>H (D<sub>2</sub>O, 300 Hz) ppm 2,50-3,10 (amplio, 3HX1,2, -CH-N- y -N-CH<sub>2</sub>-C-CON-), 2,20-2,40 (amplio, 2HX0,66, C-N-C-CH<sub>2</sub>-CON-), 1,20-1,85 (amplio, 2H, cadena principal de metileno -CH<sub>2</sub>-); RMN-<sup>13</sup>C (D<sub>2</sub>O, 75,5 Hz): ppm 180(-CONH-), 55 (cadena principal de -C-NH-), 48 (cadena principal de -C-NH<sub>2</sub>-), 44 (cadena principal de metileno), 37 (etileno de N-propionamida).

#### 10 **Ejemplo 2. Ácido propiónico de polivinilamina anfótera que usa acrilamida**

Se añadió una disolución de polivinilamina (resina de resistencia en seco Hercobond® 6363 , 500 g, 12 % de sólidos activos, disponible en Hercules Incorporated) a un matraz de reacción de 1 l y se ajustó el pH a 11,3-11,5 usando NaOH 50 %. Se añadió gota a gota una disolución de acrilamida (80 g, 50 %) a temperatura ambiente durante 20 minutos al tiempo que la temperatura de los reaccionantes se aumentó de forma gradual hasta 40 °C. Se agitó la mezcla resultante a 70 °C durante 5 horas y se mantuvo el pH de la mezcla de reacción en 11,0-11,5 usando NaOH 50 %. Se añadió una disolución de NaOH (50 %, 9 g) a los reaccionantes. Se agitó la mezcla resultante a 75 °C durante 3 horas y se añadió agua para reducir la viscosidad de los materiales en diferentes momentos. Posteriormente, se enfrió el material hasta 25-30 °C y se ajustó el pH en 8,0-9,0 usando HCl concentrado. El producto presentó 12,2 % de sólidos. Se confirmó la estructura por análisis de RMN-<sup>13</sup>C y se determinó que la proporción molar de unidades de vinilamina con respecto a polivinilamina, acrilamida y ácido acrílico fue de 60:32:8. RMN-<sup>13</sup>C (D<sub>2</sub>O, 75,5 Hz): la proporción integrada de ppm 180 (-CONH-) y ppm 183 (-CONH-) es igual a 4:1.

#### 20 **Ejemplo 3. Aducto de adición de Michael de polivinilamina que usa maleato de dimetilo y acrilamida**

Se añadió una disolución de polivinilamina (resina de resistencia en seco Hercobond® 6363 , 500 g, 12 % de sólidos activos, disponible en Hercules Incorporated) a un matraz de reacción de 1 l y se ajustó el pH a 9,5 usando NaOH 50 %. Se añadió gota a gota maleato de dimetilo (11 g) a temperatura ambiente durante 10 minutos seguido de la adición de acrilamida (50 %, 76 g). Se agitó la mezcla resultante a 24 °C durante 1 hora y se ajustó el pH de la mezcla de reacción en 11,2-11,5 añadiendo 25 g de NaOH 50 %. Se agitó la mezcla resultante a 50 °C durante 3 horas y a 70 °C durante 2 horas y se añadió agua para reducir la viscosidad de los materiales en diferentes momentos. Tras enfriar, se ajustó el pH a 9,0 para dar lugar a un producto que presentaba 12,3 % de sólidos. Se determinó que la proporción de unidad de vinilamina en la polivinilamina, ácido maleico y acrilamida fue de 50:15:35.

#### 30 **Ejemplo 4. Aducto de adición de Michael de polivinilamina que usa maleato de dimetilo y acrilamida**

Se añadió una disolución de polivinilamina (resina de resistencia en seco Hercobond® 6363 , 500 g, 12 % de sólidos activos) a un matraz de reacción de 1 l y se ajustó el pH a 9,5 usando NaOH 50 %. Se añadió gota a gota maleato de dimetilo (30 g) a temperatura ambiente durante 10 minutos seguido de la adición de acrilamida (50 %, 60 g). Se agitó la mezcla resultante a 24 °C durante 1 hora y se ajustó el pH de la mezcla de reacción en 11,2-11,5 añadiendo 25 g de NaOH 50 %. Se agitó la mezcla resultante a 50 °C durante 3 horas y a 70 °C durante 2 horas y se añadió agua para reducir la viscosidad de los materiales en diferentes momentos. Tras enfriar, se ajustó el pH a 9,0 para dar lugar a un producto que presentaba 5,5 % de sólidos. Se determinó que la proporción de unidad de vinilamina en la polivinilamina, ácido maleico y acrilamida fue de 50:25:25.

#### 40 **Ejemplo 5. Aducto de adición de Michael de polivinilamina con acrilato de metilo y producto hidrolizado (Ejemplo de Referencia)**

Se añadió una disolución de polivinilamina (resina de resistencia en seco Hercobond® 6363 , 100 g, 12 % de sólidos activos, disponible en Hercules Incorporated) a un matraz de reacción de 250 ml y se ajustó el pH a 9,5 usando NaOH 50 %. Se añadió gota a gota acrilato de metilo (60 g) a temperatura ambiente durante 20 minutos al tiempo que se mantenía el pH en 9,0-9,5. Se agitó la mezcla resultante a 24 °C, pH 9,5 durante 2 horas y se ajustó el pH de la mezcla de reacción en 11,0 usando NaOH 50 %. Se agitó la mezcla resultante a 50 °C durante 3 horas. Tras enfriar, se ajustó el pH a 9,0.

#### 50 **Ejemplo 6. Propiedades físicas y químicas de los aductos**

Se sintetizaron los cuatro aductos de adición de Michael como se describe en los Ejemplos 1-4. En los primeros tres casos (véase Tabla I siguiente), las viscosidades de los aductos disminuyeron en comparación con la polivinilamina de partida. No obstante, la viscosidad del aducto en el Ejemplo 4 fue la única que aumentó. Las viscosidades permanecen considerablemente sin modificación tras 30 días a un valor de pH de aproximadamente 8 a 11. Las densidades de carga de los aductos disminuyen y varían con el grupo funcional añadido y dependiendo de que el producto sea anfótero o catiónico. La acrilamida residual de los aductos fue de 30-70 ppm pero no se detectó tras el tratamiento del producto final con N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 1 %.

Tabla I. Propiedades físicas y químicas de los aductos

	Estructura basada en la Fórmula A	Composición química	BV (5 %) (cPs)	Densidad de carga (pH = 7)	Acilamida residual (ppm)
Ejemplo 1	$R_1, R_2 = H$ $X = CONH_2$	catiónica	22	4,7	32
Ejemplo 2	$R_1, R_2 = H$ $X = COOH$ o $CONH_2$	anfótera	22	2,6	97
Ejemplo 3	$R_1 = COOH$ o $H$ , $R_2 = H$ , $X = COOH$ o $CONH_2$	anfótera	43	2,2	78
Ejemplo 4	$R_1 = COOH$ o $H$ , $R_2 = H$ , $X = COOH$ o $CONH_2$	anfótera	156	-0,48	143
Hercobond® 6363		catiónica	70	8,2	ninguna

**Ejemplo 7. Evaluaciones para aplicación de fabricación de papel**

Se compararon resistencias en seco de papeles preparados a partir de aductos de adición de Michael de polivinilamina preparados en los ejemplos anteriores con las resistencias en seco de papel preparado con productos de referencia de resina de resistencia en seco Hercobond® 6363 (polivinilamina), disponible en Hercules Incorporated y resina de resistencia en seco Hercobond® 6350 (homopolímero de N-vinilformamida que contiene N-vinilformamida 50 % y polivinilamina 50 %, disponible en Hercules Incorporated). Además, se compararon las resistencias en seco con papeles que no contenían aditivo de resistencia (blanco).

Se preparó cartón para revestimientos usando una máquina de preparación de papel. La pasta de papel fue un medio reciclado 100 %, JSSC/JAX, con una dureza de 50 ppm, alcalinidad de 25 ppm, GPC D15 F de 2,5 % y conductividad de 1996 uS/m. El pH del sistema fue de 7,0 y el refinado de la pasta de papel fue de 351 CSF con una temperatura de almacenamiento de 52 °C. El peso de base fue de 100 libras/resma (24x36-500). Se añadieron los aductos de adición de Michael, que operaron como agentes de resistencia en seco, al extremo húmedo de la máquina de fabricación de papel en una cantidad de 0,1 % en peso frente a la pasta de papel seca. Se sometió el papel a curado a 80 °C durante 0,5 horas. Se usaron la resistencia a la tracción en seco, el estirado en seco, el desgarrado en seco, la trituración de anillos y el estallido de Mullen para medir los efectos de resistencia en seco.

La Tabla II muestra los resultados de los ensayos de resistencia en seco. El comportamiento de las composiciones de resina se expresó como aumento en porcentaje con respecto a la resistencia en seco de papel preparado sin aditivos.

20

Tabla II. Resultados de resistencia en seco de los Ejemplos

	Tracción en seco	Estirado en seco	Desgarro en seco	Estallido de Mullen	Trituración de anillos
Ejemplo 1	108	106	120	111	111
Ejemplo 2	101	100	106	107	103
Ejemplo 3	102	103	108	109	103
Ejemplo 4	104	110	119	113	105
Hercobond® 6363	107	100	111	110	108
Hercobond® 6350	106	103	112	120	110

También se compararon la eficacia de drenaje y las propiedades floculantes de los poli(aductos de vinilamina) con las de resinas de resistencia en seco Hercobond® 6363 y Hercobond® 6350 y el blanco usando el Método de Ensayo de Refinado de Canadá. También se midieron los valores de turbidez de los filtrados con el fin de estimar la propiedad de floculación de los polímeros. La Tabla III recoge los resultados de la evaluación.

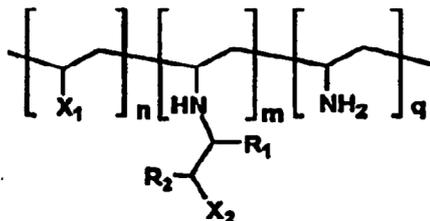
25

Tabla III. Resultados de drenaje y floculación de los Ejemplos

	Turbidez	Refinado	Drenaje con respecto al blanco (%)
Blanco	57	409	100
Ejemplo 1	42	447	109
Ejemplo 2	50	443	108
Ejemplo 3	51	429	105
Ejemplo 4	48	454	110
Hercobond® 6363	45	476	117
Hercobond® 6350	46	450	110

## REIVINDICACIONES

1.- Un aducto de adición de Michael obtenido por medio de adición de Michael de un polímero de vinilamina con un compuesto que presenta un enlace  $\alpha,\beta$ -insaturado conjugado con un grupo de extracción de electrones, en el que dicho aducto comprende la fórmula:



5

en la que  $X_1$  se escoge entre el grupo que consiste en carboxilo, carboxamida, hidroxilo, amina, alquilamina, alcanoxilo, alquenilo, alquinilo, nitro y grupos ciano,  $X_2$  se escoge entre el grupo que consiste en carboxilo, carboxamida, amina, acetoxilo, alquenilo, alquinilo, nitro y grupos ciano, o  $X_2$  e  $Y-R_3$ , en el que  $Y$  se escoge entre el grupo que consiste en carbonilo, carboxilo, carboxamida, sulfonamida, sulfonimida, sulfonilo, fosfonilo y grupos NH en el que  $R_3$  se escoge entre el grupo que consiste en H, OH,  $NH_2$ , SH, alquilo  $C_1-C_5$  y grupos alquilo  $C_6-C_{22}$ ,  $R_1$  y  $R_2$  pueden ser iguales o diferentes y se escogen entre el grupo que consiste en H, alquilo, alquenilo, alquinilo, carbonilo, carboxilo y grupos carboxamida,  $m$  y  $n$  y  $q$  son números enteros positivos, números que representan su unidad de repetición distribuida en el polímero de forma aleatoria,  $m+q$  varía de 2.000 a 20.000,  $m/(m+q)$  varía de 2/100 a 95/100 y  $n$  es un número entero positivo entre 0 y 18.000,

10

15

y en la que se usa acrilamida en la reacción de adición con una proporción molar de acrilamida con respecto a las unidades de repetición de vinilamina mayor que 0,5 pero menor que 1.

2. El aducto de adición de Michael de la reivindicación 1, en el que  $Y$  es un grupo CONH y  $R_3$  es CHOCHO o H.

20

3. El aducto de adición de Michael de la reivindicación 1, en el que  $R_1$  y  $R_2$  se escogen entre el grupo que consiste en H, metilo y carboxilo,  $Y$  se escoge entre el grupo que consiste en carboxilo y carboxamida,  $R_3$  se escoge entre el grupo que consiste en H, OH y metilo,  $m+n$  varía de 1.000 a 10.000 y  $n/(m+n)$  varía de 2/10 a 8/10.

4. El aducto de adición de Michael de acuerdo con la reivindicación 3, en el que  $R_1$  es H o carboxilo,  $R_2$  es H,  $m+n$  varía de 1.500 a 7.000 y  $n/(m+n)$  varía de 2/10 a 8/10.

5. Un proceso para producir el aducto de adición de Michael que se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, comprendiendo dicho proceso las etapas de

25

a) obtener un polímero de vinilamina,

b) disolver el polímero de vinilamina en un medio de reacción,

c) hacer reaccionar durante un período de 2-5 horas el polímero disuelto de vinilamina en condiciones alcalinas a una temperatura de reacción de 10 °C-90 °C con un compuesto que presenta al menos un enlace  $\alpha,\beta$ -insaturado conjugado con un grupo de extracción de electrones para producir el aducto de adición de Michael.

30

6. El proceso de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el polímero de vinilamina presenta un peso molecular ( $M_w$ ) dentro del intervalo de 100.000 a 1.000.000 Dalton.

7. El proceso de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el polímero de vinilamina varía de 1 a 50 % de sólidos en el medio de reacción.

35

8. El proceso de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el medio de reacción comprende agua o un disolvente orgánico.

9. El proceso de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el polímero disuelto de vinilamina se hace reaccionar con el compuesto que presenta al menos un enlace  $\alpha,\beta$ -insaturado conjugado con un grupo de extracción de electrones durante un período de tiempo de 15 minutos a 12 horas.

40

10. El proceso de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el compuesto que presenta al menos un enlace  $\alpha,\beta$ -insaturado conjugado con un grupo de extracción de electrones se escoge entre el grupo formado por acrilamida, N-alquilacrilamida, metacrilamida, N-alquilmecacrilamida, N-(2-ácido metilpropanosulfónico)acrilamida, N-(ácido glucólico)acrilamida, N-[3-(propil)cloruro de trimetilamonio]acrilamida, acrilonitrilo, acroleína, acrilato de metilo, acrilato de alquilo, metacrilato de metilo, metacrilato de alquilo, acrilato de arilo, metacrilatos de arilo, cloruro de [2-

- (metacriloxi)etil]-trimetilamonio, N-[3-(dimetilamino)propil]metacrilamida, N-etilacrilamida, acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 3-sulfopropilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de glucidilo, acrilato de pentafluorofenilo, diacrilato de etileno, dimetacrilato de etileno, acrilato de hexafluorobutilo, poli(metacrilato de metilo), acrilato de morfolina, metacrilato de 3-(acrililoxi)-2-hidroxipropilo, maleato de dialquilo, itaconato de dialquilo, fumarato de dialquilo, acrilato de 2-cianoetilo, acrilato de carboxietilo, acrilato de feniltioetilo, metacrilato de adamantilo, acrilato de dimetilaminoneopentilo, acrilato de 2-(4-benzoil-3-hidroxifenoxi)etilo y metacrilato de dimetilaminoetilo.
- 5
11. El proceso de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el compuesto que presenta al menos un enlace  $\alpha,\beta$ -insaturado conjugado a un grupo de extracción de electrones se escoge entre el grupo que consiste en diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de bisfenol, poli(diacrilato de etilenglicol), diacrilato de hexanodiol, diacrilato de 1,10-decanodiol, acrilato de dicitropentenilo, metacrilato de dicitropentenilo, acrilato de carboxietilo, poli(metacrilato de etoximetacrilato), acrilato de feniltioetilo, metacrilato de 1-adamantilo, acrilato de dimetilaminoneopentilo, acrilato de 2-(4-benzoil-3-hidroxifenoxi)etilo, metacrilato de dimetilaminoetilo, acrilamida polifuncional, acrilatos polifuncionales, metacrilatos polifuncionales, maleatos polifuncionales y fumaratos polifuncionales.
- 10
12. El proceso de la reivindicación 5, en el que el compuesto que presenta al menos un enlace  $\alpha,\beta$ -insaturado conjugado con un grupo de extracción de electrones se escoge entre el grupo que consiste en acrilamida, metacrilamida, acrilato de metilo y maleato de dimetilo.
- 15
13. El uso del aducto de adición de Michael producido por medio del proceso de la reivindicación 5 como resina de resistencia seca para productos de papel, resina de resistencia en húmedo para productos de papel, adhesivo de plisado, adhesivo, coadyuvante de drenaje o coadyuvante de retención en la fabricación de papel, floculante para el tratamiento de agua, coagulante para el tratamiento de agua, o agente de control de depósitos para el proceso de fabricación de papel y el tratamiento de agua.
- 20