

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 396 469**

51 Int. Cl.:

C08F 8/00 (2006.01)

D21H 21/18 (2006.01)

C08F 8/28 (2006.01)

C08F 8/12 (2006.01)

C08F 20/56 (2006.01)

C08F 26/02 (2006.01)

D21H 17/37 (2006.01)

D21H 17/47 (2006.01)

D21H 17/55 (2006.01)

D21H 17/56 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.10.2008** **E 08846646 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2012** **EP 2215130**

54 Título: **Poli(n-vinilamina) glioxilada**

30 Prioridad:

05.11.2007 US 1817

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

21.02.2013

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
301 QUENN COURT
SMITHFIELD VA 23430, US**

72 Inventor/es:

WRIGHT, MATTHEW

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 396 469 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

Poli(n-vinilamina) glioxilada

Campo de la invención

5 La presente invención se dirige a un papel o cartón que incorpora un primer aditivo, un método para aumentar la resistencia en húmedo o en seco del papel o cartón y un primer aditivo de polivinilamino reactivo de celulosa.

Antecedentes de la invención

Polivinilaminas

10 Se conocen bien en la literatura polivinilaminas y el método para elaborarlas. Las polivinilaminas se preparan normalmente al hidrolizar parcialmente los polímeros N-vinilformamida. Ver por ejemplo, Patente Estadounidense Nos. 4,421,602, 6,576,086 6,616,807 5,290,880 6,159,340, 7,034,068 y 6,797,785. Las polivinilaminas formadas se conocen por mejorar la retención y el drenaje en la formación de papel. El drenaje más rápido de la materia prima en la máquina de fabricación de papel permite la velocidad de la máquina y por lo tanto se aumenta la producción.

15 Las polivinilaminas funcionalizadas y entrecruzadas también se conocen en la literatura. Por ejemplo, la Patente Estadounidense No. 7,090,745, describe un polímero hidrófilo que contiene aminas primarias y/o secundarias y por lo menos un azúcar que contiene una función reducible tal como un aldehído o hemiacetal. Se afirma que los hidrogeles resultantes aumentan la resistencia del papel.

La Patente Estadounidense No. 5,281,307 describe un alcohol polivinílico/vinilamina entrecruzada. El copolímero entrecruzado se agrega a la etapa final de secado de un proceso de fabricación de papel convencional.

20 La Patente Estadounidense No. 6,824,659 describe combinaciones de polivinilamina con un agente complejante con el fin de mejorar las propiedades de resistencia en húmedo del papel. El agente complejante puede ser una poliacrilamida glioxilada.

La Solicitud de Publicación Estadounidense Nos. 2006/0065380 y 2004/0118540 también describe combinaciones de polivinilamina con una poliacrilamida glioxilada para propósitos de mejorar las propiedades de resistencia en húmedo del papel.

25 Polímeros Vinilamida Glioxilados

El uso de polímeros solubles en agua sintéticos como aditivos finales de humedad para la resistencia del papel y cartulina se practica ampliamente. También es común el uso de copolímeros vinilamida solubles en agua reactivos de celulosa como agentes de resistencia de papel. Una clase particular de auxiliares de resistencia del polímero vinilamida incluye polímeros de vinilamida que se modifican con glioxal de tal forma que sean termoendurecibles.

30 Los polímeros vinilamida glioxilados se describen por ejemplo en la Patente Estadounidense Nos. 3,556,392, 4,217,425, 4,605,702.

La solicitud Publicada PCT No. 2006/016906 describe un polímero entrecruzado vinilamida catiónico que se trata con un agente reactivo de celulosa tal como glioxal para impartir resistencia al papel.

35 La Patente Estadounidense Nos. 4,954,538, 5,041,503 y 5,320,711, enseña micropartículas de polivinilamida glioxilada, entrecruzada preparada mediante la polimerización de microemulsión de fase inversa y describe la adición de glioxal al polímero de microemulsión para formar un polímero glioxilado.

40 La Solicitud Publicada Estadounidense No. 2008/0064819 enseña una reacción acuosa de un agente reactivo de celulosa tal como glioxal con polivinilamida. La reacción tiene lugar en bajas concentraciones de polivinilamida. Las condiciones de reacción descritas proporcionan aditivos de polivinilamida reactivos de celulosa que se muestra que dan resistencia mejorada al secado y la humedad en el papel.

El inventor ha descubierto que la reacción de polivinilamina con por lo menos un dialdehído produce una polivinilamina funcionalizada que da al papel o cartón resistencia mejorada a la humedad y/o el secado.

Adicionalmente, también se ha descubierto que funcionalizar una polivinilamina y una polivinilamida con un agente reactivo de celulosa tal como glioxal da simultáneamente por lo menos primeros y segundos aditivos que cuando se

aplican a una pasta o se aplican como un recubrimiento de papel o cartón dan resistencia inesperada a la humedad y/o el secado.

Adicionalmente, también se ha descubierto que la polivinilamida funcionalizada reactiva de celulosa en la Solicitud Publicada Estadounidense No. 2008/0064819 cuando se combina con polivinilamina (no funcionalizada) y se agrega simultáneamente (o se agrega simultáneamente pero en forma separada) a una pasta o recubre un papel o cartón también dará resistencia mejorada a la humedad y/o secado del papel o cartón.

Una premezcla formada de polivinilamina (no funcionalizada) con el producto de polivinilamida glioxilada de acuerdo con la Solicitud Publicada Estadounidense No. 2008/0064819 puede reforzar el desempeño del producto glioxilado especialmente en sistemas de fabricación de papel que contienen altas cantidades de residuos aniónicos (grumos, resinas, grumos blancos etc.).

También se considera que la premezcla de polivinilamina (glioxilada o no glioxilada) con polivinilamida glioxilada estándar (es decir Patente Estadounidense Nos. 3,556,392, 4,217,425, 4,605,702) antes de la adición a la pasta en un proceso de fabricación de papel también refuerza el desempeño en sistemas de fabricación de papel que contienen altas cantidades de residuos aniónicos.

El documento US 3, 728, 214 se relaciona con una resina de poliamina-acrilamida-polialdehído útil en la fabricación de papel para mejorar la resistencia del papel en húmedo y en seco.

El documento US 5,374,334 describe un método para fabricar papel tejido en donde se aplica una composición adhesiva de secador Yankee a una superficie de metal de un tambor de secado.

El documento DE 44 13 720 A1 describe el uso de polímeros, polímeros que contienen estructuras amina hemiaminal y/o amina-acetal así como también un detergente.

Aunque no se desea estar limitado por la teoría, es posible que el polímero catiónico altamente cargado (polivinilamina) cuando se combina con un polímero catiónico cargado inferior (tal como una polivinilamida glioxilada catiónica) "bloquea" los residuos aniónicos en el sistema de fabricación de papel para que no interfiera con el polímero catiónico cargado inferior, de tal manera que el polímero catiónico cargado inferior pueda trabajar más eficientemente.

Resumen de la invención

La presente invención proporciona un papel o cartón con las características de la reivindicación 1, un método para aumentar la resistencia en húmedo o en seco del papel o cartón con las características de la reivindicación 7 o 8 y una composición de primer aditivo de polivinilamina reactiva de celulosa con las características de la reivindicación 9. Las reivindicaciones dependientes adicionales muestran las realizaciones preferidas.

El aditivo no es preferiblemente un aditivo de un azúcar que contiene una funcionalidad reducible tal como un aldehído o hemiacetal. Adicionalmente, la polivinilamina de partida es normalmente un polímero o copolímero de N-vinilformamida o N-vinilacetamida que se ha hidrolizado por lo menos parcialmente para dividir los grupos formamida o acetamida que imparten un grado de funcionalidad amino primaria al polímero antes de la reacción con el aldehído.

El polímero parcialmente hidrolizado o copolímero de N-vinilformamida o N-vinilacetamida no incorpora preferiblemente las unidades de monómero de alcohol vinílico.

Sin embargo la polivinilamina de partida parcialmente hidrolizada es un polímero o copolímero de N-vinilformamida o N-vinilacetamida y se caracteriza por la funcionalidad de la amina así como también la funcionalidad de la amida. La funcionalidad de la amida y la funcionalidad de la amina en por lo menos la N-vinilformamida o N-vinilacetamida parcialmente hidrolizada que luego se puede hacer reaccionar con una mezcla de complejo que forma el dialdehído de aditivos amida y amina en la polivinilamina de partida.

Por lo tanto cuando se refiere al aditivo de polivinilamina reactivo de celulosa (el primer aditivo) de la presente invención, lo que significa es un copolímero reactivo de celulosa seleccionado del grupo que consiste de por lo menos la N-vinilformamida o N-vinilacetamida parcialmente hidrolizada que se hace reaccionar con por lo menos un dialdehído que forma una mezcla compleja.

La formación del primer aditivo se lleva a cabo por ejemplo a las concentraciones de la polivinilamina de partida durante la formación de los productos de reacción que son menos de aproximadamente 4 por ciento en peso, preferiblemente menos de aproximadamente 3.5 por ciento en peso y más preferiblemente menos de

aproximadamente 3 por ciento en peso y especialmente menos de aproximadamente 2 o 1.5 por ciento en peso de la mezcla de reacción en cualquier etapa durante la primera y segunda reacciones del aditivo.

La primera composición de aditivo como se describió anteriormente puede comprender adicionalmente un segundo aditivo de polivinilamida funcionalizado reactivo de celulosa para formar una mezcla, con la condición que el primer y segundo aditivos reactivos de celulosa son diferentes.

Si está presente, este segundo aditivo es preferiblemente un copolímero de (met)acrilamida y cloruro de dialdimetilamonio que se hace reaccionar con un dialdehído tal como glioxal.

La polivinilamina glioxilada se forma al hacer reaccionar un dialdehído (glioxal) con una polivinilamina de partida formada de N-vinilformamida o N-vinilacetamida cuya polivinilamina se hidroliza por lo menos parcialmente para impartir un grado de funcionalidad amino primaria, antes de la reacción con el dialdehído (glioxal). Si está presente la polivinilamida glioxilada se forma al hacer reaccionar un dialdehído (glioxal) con una polivinilamida de partida formada al hacer reaccionar una amida etilénicamente insaturada tal como (met)acrilamida, N-alquil (met)acrilamida o mezclas de los mismos.

El agente reactivo de celulosa es preferiblemente un dialdehído.

Si está presente la polivinilamida de partida se define por ejemplo como un polímero o copolímero formado de (met)acrilamida o N-(met)acrilamida antes de reacción con un dialdehído.

La polivinilamina de partida se define por ejemplo como por lo menos un polímero parcialmente hidrolizado o copolímero de N-vinilformamida o N-vinilacetamida antes de reacción con un dialdehído.

La polivinilamina de partida es diferente que la polivinilamida de partida si está presente.

También se prevé un papel o cartón que incorpora el primer aditivo o las mezclas descritas anteriormente, en donde el primer aditivo se agrega al papel o cartón en el extremo húmedo del proceso de fabricación de papel, y el papel o cartón en el extremo húmedo del proceso de fabricación de papel, y el primer aditivo es una composición de primer aditivo de polivinilamina reactiva de celulosa que comprende un producto de reacción de una polivinilamina de partida con por lo menos un dialdehído, en donde la polivinilamina de partida es un polímero formado de N-vinilformamida o N-vinilacetamida cuyo polímero se hidroliza por lo menos parcialmente para impartir un grado de funcionalidad amino primaria, antes de la reacción con el dialdehído.

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

a) proporcionar una suspensión acuosa de fibras celulósicas;

b) agregar el primer aditivo de polivinilamina reactiva de celulosa a la suspensión acuosa;

c) formar una tela de la suspensión acuosa formada en la etapa b); y

d) secar la tela.

Un método para aumentar la resistencia en húmedo o en seco del papel o cartón también se puede llevar a cabo al

a) rociar, recubrir o de otra forma aplicar el primer aditivo en una tela húmeda, papel o cartón; y

b) secar la tela húmeda recubierta, papel o cartón.

Descripción detallada de la invención

Definición de Términos Básicos

Para los propósitos de la invención, la reacción de los grupos amina de polivinilamina con glioxal u opcionalmente la reacción de los grupos amida de la polivinilamida se denominará como una "reacción de glioxalación" o simplemente "glioxalación", en esta solicitud. El producto de dichas reacciones de glioxalación se denominará como el primer aditivo de polivinilamina glioxilada o el segundo aditivo de polivinilamida glioxilada o solo aditivos planos.

El término "reacción de glioxalación catalizada" se refiere a una reacción de glioxalación llevada a cabo en un ambiente de tal manera que las condiciones físicas o químicas provocan que la reacción evoluciones a un índice moderado a acelerado, en donde la reacción deseada se obtiene en menos de aproximadamente 12 horas, o más

preferiblemente en menos de 6 horas, menos de 3 horas o incluso menos de aproximadamente 1 hora. Preferiblemente la reacción de glioxalación de la polivinilamida, si está presente, se efectúa bajo condiciones alcalinas o la adición de una base o regulador básico.

La reacción de polivinilamina con glioxal se puede llevar a cabo bajo condiciones ácidas, básicas o neutras.

- 5 La reacción de glioxalación entre la polivinilamina y opcionalmente la polivinilamida puede tener lugar en una emulsión inversa, microemulsión o mezcla de reacción sustancialmente acuosa. El método preferido de formación de aditivo está en una solución sustancialmente acuosa.

La preparación mediante técnicas de emulsión inversa o microemulsión se conocen bien en la técnica y se describen en detalle en la Patente Estadounidense Nos. 4,954,538, 5,041,503 y 5,320,711.

- 10 Dichas emulsiones inversas o microemulsiones exhiben un tamaño de partícula que puede variar de 25 nm a 2000 nm.

- 15 El término "mezcla de reacción acuosa" para los propósitos de la invención significa que la formación del aditivo se puede llevar a cabo sustancialmente en la ausencia de aceites orgánicos. Por ejemplo, se sabe que glioxalar un polímero vinilamida en una microemulsión inversa comprende una fase aceitosa y una fase acuosa. La fase aceitosa comprende por lo menos un hidrocarburo. Típicamente la fase aceitosa será aceite mineral, tolueno, combustible líquido, querosene, alcoholes minerales sin olor, o mezclas de similares. El peso de aceite en estos procesos de la técnica anterior excede frecuentemente el peso del polímero formado. Sin embargo para los propósitos de la invención, la formación de aditivo se puede llevar a cabo en una "mezcla de reacción sustancialmente acuosa" en donde la presencia de aceites orgánicos no excede el peso de vinilamida o el polímero vinilamina, preferiblemente el peso de aceite no excede 50 % en peso de la vinilamida o el polímero vinilamina y más preferiblemente no pueden haber cantidades significativas del aceite presentes durante la formación del primer o segundo aditivo. Los medios aceitosos sustancialmente acuosos hacen menos de 20 % en peso de la vinilamida o el polímero vinilamina y preferiblemente menos de 10, o menos de 5 o menos de 1, 0.5 o 0.1 % en peso.

- 25 La formación del aditivo ocurrirá normalmente en la ausencia de una pasta de papel y/o un sustrato de papel. En otras palabras la formación del aditivo puede ocurrir antes de su aplicación en el extremo húmedo o el extremo seco del proceso de fabricación de papel.

El peso molecular para los propósitos de la invención significa el peso molecular promedio (Mw).

- 30 Otros materiales que son solubles o miscibles en agua pueden estar presentes adicionalmente en la mezcla de reacción acuosa para formar el primer aditivo y opcionalmente el segundo aditivo. Los agentes quelantes, electrolitos tal como cloruro de sodio, tensoactivos y solventes polares tal como metanol pueden estar presentes en la mezcla de reacción. También pueden estar presentes polímeros catiónicos de bajo peso molecular en la mezcla de reacción, por ejemplo puede estar presente poliDADMAC. Los floculantes catiónicos inorgánicos también pueden estar presentes, tal como cloruro férrico, sulfato de aluminio, cloruro de polialuminio y clorohidrato de aluminio, etc.

- 35 El término "polivinilamina" y si está presente, "polivinilamida" se refiere al polímero de partida antes de funcionalización con el agente reactivo de celulosa. La polivinilamina de partida o polivinilamida antes de funcionalización puede ser un homopolímero o copolímero.

- 40 La polivinilamina de partida comprende amida y la funcionalidad de la amina como se explicó anteriormente. Para propósitos de claridad la polivinilamina de partida se distingue de la polivinilamida de partida, si está presente, debido a que la polivinilamina de partida se forma de N-vinilformamida o N-vinilacetamida parcialmente hidrolizada y la polivinilamida de partida opcional se forma de (met)acrilamida o N-alquil(met)acrilamida. Sin embargo los dos polímeros de partida son diferentes.

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

El término "monómero" para los propósitos de la invención se refiere a un compuesto etilénicamente insaturado capaz de ser polimerizado.

- 45 El término "unidad de monómero" para los propósitos de la invención se refiere a la incorporación del monómero en un polímero después de polimerización.

Cuando el término "primer aditivo" se denomina dentro de esta solicitud, esto significa el producto de reacción de por lo menos un dialdehído con una polivinilamina.

Cuando el término "segundo aditivo" se denomina dentro de esta solicitud, esto significa el producto de reacción de por lo menos un dialdehído con una polivinilamida.

"Mezclas" significa mezclas de un producto de reacción de por lo menos un dialdehído con una polivinilamina y un producto de reacción de por lo menos un dialdehído con una polivinilamida o mezclas de una polivinilamina y un producto de reacción de por lo menos un dialdehído con una polivinilamida.

Las mezclas premezcladas para los propósitos de la invención significa mezclas directas del primer y segundo aditivos o mezclas de polivinilamina (no funcionalizadas) y el segundo aditivo antes de la adición del proceso de fabricación de papel. La mezcla premezclada luego se puede agregar a la pasta directamente (adición final en húmedo) o se puede incorporar en un recubrimiento (adición final en seco) para papel o cartón.

Polivinilamina

La polivinilamina de partida puede ser un homopolímero o un copolímero de N-vinilformamida o N-vinilacetamida, en donde algo de mol % del formilo o los grupos acetamida se hidrolizan para formar una polivinilamina. El grado de hidrólisis puede variar de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 mol % o de aproximadamente 5 a aproximadamente 95 mol % o incluso aproximadamente 10 a aproximadamente 90 mol %. Por ejemplo, está disponible el polímero N-vinilformamida comercial en el que 30 mol % de los grupos formilo se hidrolizan. Sin embargo la polivinilamina será normalmente un polímero N-vinilformamida que se ha hidrolizado para dar una polivinilamina en donde el mol % de amina variará de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 mol %, aproximadamente 10 a aproximadamente 100 mol %, aproximadamente 20 a aproximadamente 100 mol %, aproximadamente 30 a aproximadamente 100 mol %, aproximadamente 40 a aproximadamente 95 mol % o aproximadamente 50 a aproximadamente 95 mol %.

El contenido de amina de la polivinilamina proporciona los sitios a los que se unen el agente reactivo de celulosa o los sustituyentes glicoxal. También es posible que se funcionalicen los sitios amida no hidrolizados restantes en la polivinilamina.

También es posible que el polímero N-vinilformamida parcialmente hidrolizado sea un copolímero.

Los monómeros monoetilénicamente insaturados adecuados, por ejemplo se pueden copolimerizar con N-vinilcarboxamidas. Estos monómeros monoetilénicamente insaturados adecuados se pueden seleccionar del grupo que comprende ésteres vinilo de ácidos carboxílicos saturados de 1 a 6 átomos de carbono, tal como formiato de vinilo, vinil acetato, vinil propionato y vinil butirato, y éteres vinilo, *tal como* éteres alquil vinilo C₁-C₆, por ejemplo metil o etil vinil éter.

Se prefiere que la N-vinilformamida o N-vinilacetamida parcialmente hidrolizada no contiene unidades de monómero de alcohol polivinílico.

Las unidades de alcohol vinílico normalmente se derivan de polímeros formados de acetato de vinilo (vinilpropionato etc.) que se ha hidrolizado para producir el alcohol polivinílico.

Los comonómeros adecuados adicionales son ácidos carboxílicos C₃-C₆ etilénicamente insaturados, por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido crotónico, ácido itacónico y viniléster, y sus sales de metal alcalinotérreo y de metal alcalino, ésteres, amidas y nitrilos de los ácidos carboxílicos indicados, por ejemplo metil acrilato, metil metacrilato, etil acrilato y etil metacrilato. Los ésteres carboxílicos adecuados adicionales se derivan de glicoles o polialquilenglicolse, solo un grupo OH se esterifica en cada caso, por ejemplo hidroxietil acrilato, hidroxietil metacrilato, hidroxipropil acrilato, hidroxibutil acrilato, hidroxipropil metacrilato, hidroxibutil metacrilato y monoésteres acrílicos de polialquilenglicoles que tienen una masa molar de 500 a 10,000. Los comonómeros adecuados adicionales son ésteres de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados con alcoholes amino, por ejemplo dimetilaminoetil acrilato, dimetilaminoetil metacrilato, dietilaminoetil acrilato, dietilaminoetil metacrilato, dimetilaminopropil acrilato, dimetilaminopropil metacrilato, dietilaminopropil acrilato, dimetilaminobutil acrilato y dietilaminobutil acrilato. Los acrilatos básicos se pueden utilizar en la forma de bases libres, de las sales con ácidos minerales, tal como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácido nítrico, de las sales con ácidos orgánicos, tal como ácido fórmico, ácido acético o ácido propiónico, o de ácidos sulfónicos o en forma cuaternizada. Los agentes cuaternizantes adecuados son por ejemplo dimetil sulfato, dietil sulfato, cloruro de metilo, cloruro de etilo y cloruro de bencilo.

La reacción de hidrólisis llevada a cabo en la N-vinilformamida se lleva a cabo mediante la acción de los ácidos, bases o enzimas mediante métodos bien conocidos. Ver por ejemplo, Patente Estadounidense Nos. 4,421,602, 5,290,880 y 6,797,785.

El peso molecular promedio de las polivinilaminas (antes de glioxalación) son por ejemplo, de 1000 a 10 millones, preferiblemente de 10,000 a 5 millones de Daltons (determinado por dispersión de luz). Esto corresponde, por ejemplo, a valores K de 5 a 300, preferiblemente de 10 a 250 (determinado de acuerdo con H. Fikentscher en 5 % de solución de cloruro de sodio acuosa resistente a 25 °C y en una concentración de polímero de 0.5 % en peso).

- 5 El peso molecular promedio de la polivinilamina de partida antes de reacción con un dialdehído puede ser mayor de 25,000.

El Mw típico de polivinilamina (antes de glioxalación) puede variar de 25,000 a 500,000. Por ejemplo, los rangos pueden ser 200,000 a 400,000 o 150,000 a 400,000. El Mw de polivinilamina puede variar de 25,000 a 400,000.

- 10 El polímero polivinilamina de partida o el primer aditivo formado se pueden entrecruzar, ramificar o de otra forma estructurar o ser lineal. Por ejemplo, el polímero vinilamina de partida o el aditivo del polímero vinilamina formado puede ser lineal, entrecruzado, transferido en cadena, o entrecruzado & transferido en cadena (estructurado).

Los posibles agentes de entrecruzamiento se enumeran por ejemplo adelante.

Polivinilamida (opcional)

- 15 La polivinilamida, si está presente, se formará normalmente de monómeros que contienen una funcionalidad amida. Los monómeros vinilamida adecuados son (met)acrilamida, (met)acrilamidas C₁₋₄ monosustituidas tal como N-metil (met) acrilamida, N-etil(met)acrilamida. Los monómeros vinilo más preferidos son acrilamida y metacrilamida.

El término (met)acrilamidas incluye acrilamida y metacrilamida.

- 20 El contenido de vinilamida de los polímeros de la presente invención proporciona los sitios a los que se une el agente reactivo de celulosa o dialdehído. La proporción mínima de las unidades vinilamida que debe estar presente debe ser suficiente de tal manera que el polímero glioxilado se termoendurece, de tal manera que el polímero glioxilado forma una película insoluble en agua cuando se fija a partir de solución acuosa sobre una placa de vidrio y se calienta durante 5 minutos a aproximadamente 105 °C.

- 25 Así el polímero vinilamida (antes de glioxalación) se puede formar de por lo menos aproximadamente 10 % en peso de monómeros vinilamida. Preferiblemente, el polímero vinilamida se forma de por lo menos 20 a 100 % en peso de monómeros vinilamida. Por ejemplo, el polímero vinilamida por lo menos se forma de 20 a 99 % en peso, por lo menos 25 a 90 % en peso de monómeros vinilamida, o por lo menos 50 % en peso y más preferiblemente por lo menos 70 % en peso de monómeros vinilamida. El % en peso se basa en el peso del peso total de monómeros cargados para formar el polímero vinilamida.

Una vez se polimerizan los monómeros, se convierten en unidades incorporadas en el polímero.

- 30 Sin embargo pueden hacer unidades en los polímeros de la presente invención que pueden conferir propiedades iónicas del polímero, o aquellos que actúan como diluyentes o separadores, o que confieren propiedades especiales, por ejemplo, solubilidad en agua mejorada o disminuida.

- 35 Los comonómeros iónico, que se pueden utilizar en conjunto con monómeros vinilamida, pueden ser catiónicos, potencialmente catiónicos, aniónicos, potencialmente aniónicos o anfotéricos. Cuando se utilizan comonómeros catiónicos, se pueden utilizar uno o más monómeros catiónicos, y la cantidad total de monómero catiónico de tal manera debe ser un aditivo glioxal del copolímero vinilamida es auto-sustantivo para fibras de celulosa en suspensión acuosa.

Los comonómeros catiónicos se prefieren especialmente como la carga catiónica que da sustentividad a la fibra de celulosa.

- 40 Los monómeros catiónicos adecuados o monómeros potencialmente catiónicos incluyen dialildialquil aminas, 2-vinilpiridina, 2-(dialquilamino) alquil (met)acrilatos, dialquilamino alquil (met) acrilamidas, que incluyen adición de ácido y sales de amonio cuaternario de los mismos. Ejemplos específicos de dichos monómeros catiónicos o monómeros potencialmente catiónicos son cloruro dialildimetil amonio, cloruro (met)acrililoiloxi etil trimetilamonio (dimetil amino etil (met) acrilato, sal cuaternaria de cloruro de metilo), cloruro de 2-vinil-N-metilpiridinio, cloruro de (p-vinilfenil)-trimetilamonio, cloruro de (met)acrilato 2-etiltrimetilamonio, 1-metacrililoil-4-metil piperazina, poli acrilamidas Mannich es decir la poli acrilamida reacciona con el aditivo formaldehído de dimetil amina para dar el cloruro N-(dimetil amino metil) y (met)acrilamido propiltrimetil amonio.
- 45

Los monómeros potencialmente catiónicos pueden ser por ejemplo monómeros que dan una carga catiónica bajo condiciones ácidas tal como cuando se protona la funcionalidad de la amina en el monómero potencialmente catiónico.

5 La cantidad de comonómero catiónico puede variar de 0 % a 90 % en peso, 0.1 a 50 % en peso, 0.1 a 40, 0.1 a 30, 0.1 a 25 % en peso o 0.1 a 15 o 10 % en peso. El % en peso se basa en el peso total de los monómeros cargados para formar el polímero vinilamida.

Adicionalmente, los monómeros vinilamida se pueden copolimerizar con aminas vinilo terciarias aminas tal como dimetilaminoetil acrilato o vinilpiridina. Los grupos amina terciarios luego se pueden convertir en grupos de amonio cuaternario mediante reacción con cloruro de metilo, sulfato dimetilo, o cloruro bencilo para producir un polímero catiónico. Más aún, la poliacrilamida se puede presentar parcialmente catiónica mediante reacción con cloruro de glicidil dimetil amonio.

15 Los monómeros aniónicos adecuados se pueden seleccionar de material ácido de vinilo tal como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido alil sulfónico, ácido vinil sulfónico, ácido itacónico, ácido fumárico, monómeros potencialmente aniónicos tal como anhídrido maleico y anhídrido itacónico y su sales de metal alcalino y amonio, ácido 2-acrilamido-2-metil-propanisulfónico y sus sales, sulfonato de estireno de sodio y similares. Alternativamente, si el polímero vinilamida de partida es poliacrilamida, este se puede hidrolizar parcialmente para lograr algún carácter aniónico luego funcionalizado con el agente reactivo de celulosa.

20 Los monómeros potencialmente aniónicos pueden ser por ejemplo acrilamida, que cuando se hidroliza parcialmente forma un ácido que puede dar carácter aniónico al polímero bajo condiciones básicas. Alternativamente, los monómeros potencialmente aniónicos pueden ser por ejemplo un monómero anhídrido, tal como anhídrido maleico o anhídrido itacónico, que se puede hidrolizar para formar el ácido correspondiente.

25 Como se indicó anteriormente, el polímero polivinilamida puede ser anfotérico; es decir el polímero puede incluir funcionalidad aniónica y catiónica. El polímero vinilamida anfotérico se puede formar de monómeros aniónicos y catiónicos o alternativamente de monómeros de iones dipolares. Los diversos monómeros (aniónico, catiónico y/o de iones dipolares) se pueden hacer reaccionar en cualquier relación en peso para formar el polímero vinilamida anfotérico. Es preferible que la carga predomine en el polímero vinilamida anfotérico formado que es catiónico. Sin embargo, el mol % del monómero catiónico domina sobre el mol % del monómero aniónico incorporado en el polímero vinilamida anfotérico.

30 Los monómeros no iónicos adecuados diferentes a la vinilamida se pueden seleccionar del grupo que consiste de ésteres (met) acrílicos tal como octadecil (met)acrilato, etil acrilato, butil acrilato, metilmetacrilato, hidroxietil (met) acrilato y 2-etilhexilacrilato; N-alquil acrilamidas, N-octil (met)acrilamida, N-tert-butil acrilamida, N-vinilpirrolidona, N,N-dialquil (met)acrilamidas tal como N,N'-dimetil acrilamida; estireno, vinil acetato, hidroxil alquil acrilatos y metacrilato tal como 2-hidroxil etil acrilato y acrilonitrilo.

35 El polímero polivinilamida de partida o el segundo aditivo formado pueden ser entrecruzados, ramificados o de otra forma estructurados. Por ejemplo, el polímero vinilamida de partida o el aditivo de polímero vinilamida formado puede ser lineal, entrecruzado, transferido en cadena, o entrecruzado & transferido en cadena (estructurado).

40 Los agentes entrecruzados son usualmente agentes reticulados polietilénicamente insaturados. Ejemplos son bis(met)acrilamida metileno, cloruro trialilamonio; cloruro tetraalil amonio, polietilenglicol diacrilato; polietilenglicol dimetacrilato; N-vinil acrilamida; divinilbenceno; tetra (etilenglicol) diacrilato; cloruro de dimetilalilaminoetilacrilato amonio; ácido dialiloxiacético, sal Na; dialiloctilamida; triacrilato trimetilpropano etoxilato; N-alilacrilamida N-metilalilacrilamida, triacrilato pentaeritritol y combinaciones de los mismos. Otros sistemas para entrecruzamiento se pueden utilizar en lugar de o además de esto. Por ejemplo se puede lograr el entrecruzamiento covalente a través de grupos pendientes, por ejemplo mediante el uso de monómeros silano o epoxi etilénicamente insaturados, o mediante el uso de agentes de entrecruzamiento polifuncionales tal como silanos, epóxidos, compuestos de metal polivalente u otros sistemas de entrecruzamiento conocidos.

45 Los agentes de transferencia de cadena se pueden utilizar para sintetizar la vinilamida de partida o el polímero vinilamina. Los agentes de transferencia de cadena adecuados son 2-mercaptoetanol; ácidos orgánicos de bajo peso molecular tal como ácido láctico, ácido fórmico, ácido málico o ácido butírico; alcohol isopropílico; tioácidos y hipofosfitos.

50 La polivinilamida opcional, que se puede glioxilar posteriormente se puede sintetizar antes de glioxalación mediante la polimerización del radical libre o catálisis redox de un monómero vinilamida, y opcionalmente uno o más comonómeros iónicos o comonómeros no iónicos. Los agentes de entrecruzamiento con múltiples funcionalidades vinilo polimerizables también se pueden incluir en las formulaciones para impartir estructura al polímero de

estructura principal. Un agente de transferencia de cadena, tal como hipofosfito de sodio, se puede utilizar para controlar el peso molecular de las moléculas de polímero, así como también introduce ramificaciones.

Los polímeros solubles polivinilamida de partida en agua se pueden formar mediante cualquier proceso de polimerización adecuado.

- 5 El peso molecular promedio de la polivinilamida antes de tratamiento con un dialdehído puede variar de 500 a 5,000,000 o incluso 10,000,000 Daltons. Por ejemplo, el peso molecular promedio puede ser mayor de 25,000, más preferiblemente puede variar de 50,000 a 200,000, 25,000 a 100,000, 200,000, 300,000, 400,000 o 500,000.

Agente Reactivo de Celulosa

El agente reactivo de celulosa comprenderá un compuesto que tiene por lo menos funcionalidad dialdehído.

- 10 Los reactivos que reaccionan con celulosa se seleccionan del grupo que consiste de glioxal, glutaraldehído, furan dialdehído, 2-hidroxiadipaldehído, succinaldehído, almidones dialdehído, compuestos diepoxi, y combinaciones de los mismos.

El glioxal es el reactivo que reacciona con celulosa preferido.

- 15 La relación molar de amida (en el polímero polivinilamida opcional) para el agente reactivo de celulosa variará de 12 : 1 a 2:1, por ejemplo, 10:1 a 2.5:1, 6:1 a 2.5:1 y 6:1 a 3:1.

La relación molar para la amina (en el polímero polivinilamina) al agente reactivo de celulosa variará de 1:4 a 15 : 1. Más típicamente se prevé una relación molar 2:1 a 10:1 de amina a agente reactivo de celulosa.

Condiciones de Reacción

- 20 Las condiciones de reacción para la formación del primer y segundo aditivo son preferiblemente sustancialmente acuosas. Sin embargo, también se prevén emulsiones inversas.

La adición de base o el cambio de pH por encima de 7 es el método más común para catalizar la reacción de glioxalación de una polivinilamida, si está presente. Preferiblemente, un rango de pH de 7 a 13 se considera de manera general que es un ambiente catalítico para la reacción. Por ejemplo, es especialmente apropiado un rango de pH de 8 a 12.

- 25 El polímero polivinilamina reacciona con glioxal sobre un rango amplio de pH, y no se puede necesitar que sea base catalizada. Sin embargo la reacción de la polivinilamina puede tener lugar bajo condiciones básicas, ácidas o neutras.

Alternativamente, se puede agregar una solución reguladora de pH concentrada para mantener el pH.

- 30 El polímero polivinilamina reacciona con glioxal a temperaturas moderadas para formar aditivos dentro de unas pocas horas. Típicamente, el primer aditivo se puede formar a temperaturas de menos de 50 °C o 40 °C y más típicamente aproximadamente temperatura ambiente. Sin embargo el primer aditivo se puede formar a temperaturas que varían de 5 °C a aproximadamente 40 °C. A estas temperaturas, la formación del primer aditivo se completa dentro de 1 minuto a 90 minutos, más típicamente 5 minutos a 1 hora

- 35 El polímero polivinilamida y polivinilamina se pueden formar antes de glioxalación. La formación del segundo aditivo opcional (la glioxalación de polivinilamida) se llevará a cabo normalmente a baja concentración de polivinilamida pero también se puede llevar a cabo a concentraciones que varían de 5 a 25 % en peso.

- 40 El método de baja concentración para la preparación de polivinilamida glioxilada se describe en la Solicitud de Publicación Estadounidense copendiente No. 2008/0064819. Esta "concentración baja" dependerá mucho del peso molecular promedio de la polivinilamida de partida. Por ejemplo, la concentración para formar la polivinilamida reactiva de celulosa puede variar de 0.2% a 4.5 % en peso del polímero polivinilamida, 0.3 % en peso a menos de 4.0 % en peso, 0.5 a 3.5 o 1.0 a 3.0 o 1.5 a 2.5 % en peso con base en el peso del polímero vinilamida de partida.

- 45 La formación del primer aditivo (la glioxalación de la polivinilamina) se puede llevar a cabo en casi cualquier concentración dado que la reacción no llega a ser muy viscosa o gel. Típicamente, la glioxalación de polivinilamina se afectará por el grado de hidrólisis de la N-vinil formamida y Mw del polímero. Por ejemplo, un polímero N-vinil formamida de un Mw de aproximadamente 350,000 y 30 % hidrolizado se puede llevar a cabo a una concentración (polímero polivinilamina) de 0.1 a 4 % en peso, 0.5 a 3.5 % en peso o 1 a 3.0 % en peso. Por ejemplo, la

concentración del polímero vinilamina durante la formación de aditivo es menor de 4 % en peso, menos de 3.5 o 3.0 % en peso o menos de 2 % en peso o 1.5 % en peso o incluso 1.0 % en peso.

Sin embargo, cuando el primer y segundo aditivo opcional se forman simultáneamente la concentración de la polivinilamida de partida y polivinilamina de partida se mantienen normalmente "bajos". Es decir por ejemplo, la concentración total para la polivinilamida de partida y polivinilamina de partida puede variar de 0.1 % a 4.5 % en peso, 0.3 % en peso a menos de 4.0 % en peso, 0.5 a 3.5 o 1.0 a 3.0, 1.0 a 2.0, o 1.5 a 2.5 % en peso de ambos polímeros de partida (sólidos de polímero de partida totales) con base en el peso total de la mezcla de reacción.

La concentración de vinilamina o el polímero vinilamida opcional puede ser menos de 4 % en peso, puede ser menos de 3 % en peso o puede ser menos de 2 % en peso de la mezcla de reacción en cualquier momento durante la formación del aditivo.

La glioxalación típica de las polivinilamidas se lleva a cabo de 8 a 12 % en peso.

Se han encontrado ventajas composicionales y relacionadas con el proceso cuando operan los procesos de glioxalación significativamente menores que las concentraciones típicas.

Una de las ventajas de glioxalación a bajas concentraciones es la capacidad de glioxalar el polímero de vinilamida de peso molecular promedio relativamente alto sin gelificación prematura del aditivo glioxilado. Por ejemplo, la mayoría de literatura ejemplifica las reacciones de glioxalación en donde el polímero vinilamida de partida tiene un peso molecular promedio que varía de 5,000 a 10,000 en concentraciones del polímero vinilamida que varían de 8 a 12 % en peso. En estas concentraciones (8-12) la reacción de glioxalación de un peso molecular relativamente alto del polímero vinilamida de partida ($\Rightarrow$ 25,000) el gel provocará prematuramente glioxalación completa del polímero de partida y generará un gel insoluble. Al glioxilar a bajas concentraciones, están ahora disponibles unos medios para glioxalar una polivinilamida de partida de peso molecular relativamente alto ($\Rightarrow$ 25,000 o $>$ 50,000) que a su vez da mejor desempeño en el papel o cartón.

Adicionalmente, cuando esta reacción se hace correr a una baja concentración, también es posible correr una "glioxalación dual" sin formar soluciones altamente viscosas. Por ejemplo, una mezcla de reacción que comprende una polivinilamida y una polivinilamina se puede glioxalar simultáneamente. Esta glioxalación dual no sería posible en concentraciones de polivinilamida típicas. Al hacer correr las reacciones (formación de aditivo dual) por debajo de dicho 4 % en peso, por debajo de 3 % en peso o por debajo de 2 % en peso del peso total de los sólidos del polímero de partida (polivinilamida y polivinilamina), la viscosidad de los aditivos formados se mantiene a una viscosidad manejable y se produce una resina mejorada de resistencia al secado y/o la humedad.

Supervisión de la Formación de aditivo

En los procesos de la técnica anterior, la formación de aditivo entre el polímero vinilamida y glioxal se supervisa al medir la viscosidad de la reacción durante el tiempo. Una vez se logra un cierto aumento en la viscosidad para un polímero vinilamida particular, la reacción se detiene mediante la dilución y/o adición de ácido.

Sin embargo, solo un aumento muy moderado en la viscosidad, una reducción ligera en la viscosidad, o no aumento en todo se ve en las concentraciones actuales de polivinilamida y/o polivinilamina. El inventor ha observado que cuando la glioxalación del polímero vinilamida procede durante el método de la invención, aumenta la turbidez de la solución de reacción. Sin embargo el método actual de la invención puede seguir la reacción de glioxalación con un turbidímetro o un viscómetro.

Por lo tanto, se puede determinar la formación de aditivo al medir el cambio en la turbidez o viscosidad de la reacción acuosa al inicio de la reacción o T_0 y en un punto final predeterminado T_e ($T_e - T_0$).

El punto final predeterminado es por ejemplo, un aumento deseado en la turbidez (medición de glioxalación) para una vinilamida particular o el polímero vinilamina. Sin embargo, por ejemplo, un polímero vinilamida de 100,000 peso molecular promedio puede dar una turbidez de 0 a 5 NTU (unidades nefelométricas) al inicio de la reacción (T_0) y un cambio en la turbidez de entre 2 a 1000 NTU en el punto final predeterminado. Una vez ha aumentado la turbidez de la mezcla de reacción mediante aproximadamente 2 a 1000 NTU la reacción se puede detener al evitar reacción adicional.

Los viscómetros y turbidímetros se conocen bien en la técnica. Por ejemplo el turbidímetro SURFACE SCATTER 7SC es un instrumento de supervisión continua diseñado para medir la turbidez en los fluidos. El diseño del instrumento se basa en el principio nefelométrico, en donde se mide la luz dispersa por partículas suspendidas en el fluido para determinar la cantidad relativa de materia en partículas en el fluido.

Durante la glioxalación de la polivinilamida o polivinilamina cuando ocurre un cambio en la viscosidad, (aumento o reducción) el grado de reacción se puede supervisar por el cambio en la viscosidad.

- 5 La viscosidad se mide normalmente durante la reacción utilizando el adaptador UL para un viscosímetro serie BROOKFIELD LV. El adaptador UL no tiene número de cabezal. Solo es posible una configuración. La base de la copa del adaptador se retira y el ensamble se pone directamente en la mezcla de reacción. Las mediciones de la viscosidad se registran automáticamente cada segundo durante el tiempo de la reacción catalizada. El viscosímetro se fija a una velocidad de 60 rpm y la temperatura de la mezcla de reacción se mantiene a 25 °C.

Modo Continuo o en Tanda

- 10 Los polímeros polivinilamina reactivos de celulosa y/o polivinilamida se pueden sintetizar en un modo continuo o en tanda. El proceso de la invención es particularmente favorable para implementación en un reactor continuo con capacidad de medición de pH en el sitio de fabricación de papel.

El reactor continuo puede ser un reactor tubular.

- 15 Otras variables que afectan el índice de glioxalación incluyen, pero no se limitan a, pH, temperatura, peso molecular del polímero vinilamida, el peso molecular del polímero vinilamina, la concentración de la mezcla de reacción, relación molar entre el polímero vinilamida y glioxal, componente molar de amida del polímero vinilamida, componente molar de amina de la polivinilamina y la presencia de sustancias que interfieren con la reacción.

La reacción se hace correr normalmente a temperaturas ambiente. Sin embargo la reacción se puede llevar a cabo mediante el proceso de la invención sobre un amplio rango de temperatura.

La longitud de la reacción variará dependiendo de la reacción, temperatura y pH, así como también otros factores.

- 20 Otros aditivos convencionales que se pueden agregar a la reacción de glioxalación son agentes quelantes para retirar los inhibidores de polimerización, ajustadores de pH, iniciadores, reguladores, tensoactivos y otros aditivos convencionales.

Aplicación de aditivos de Polímero

- 25 Los aditivos o mezclas de aditivo se pueden utilizar en la fabricación del papel como soluciones acuosas diluidas. Las soluciones acuosas se pueden aplicar a papel preformado por el tubo o método de impregnación, o al agregar las soluciones directamente a las suspensiones fibrosas de fabricación de papel en cualquier punto en el proceso de fabricación de papel en donde se aplican ordinariamente las resinas de resistencia en húmedo y el secado.

- 30 Las mezclas de aditivos se pueden aplicar simultáneamente como una mezcla formada antes de la adición de fibra de pulpa en el proceso de fabricación de papel o en forma separada pero agregada simultáneamente al extremo húmedo del proceso de fabricación de papel.

Los aditivos de polivinilamida y/o polivinilamina reactivos de celulosa se pueden aplicar o incorporar en el extremo húmedo del proceso de fabricación de papel o se aplica al papel húmedo.

Se forman los aditivos antes de la adición en el extremo húmedo del proceso de fabricación de papel o se aplican al papel húmedo o seco.

- 35 Se pueden agregar aditivos glioxilados en la materia prima espesa o delgada. Cuando se agrega a la materia prima delgada se puede agregar antes de la bomba de ventilador o después de la bomba.

Se imparte una cantidad sustancial de resistencia al secado o a la humedad cuando tan poco como aproximadamente 0.05 % en peso de la polivinilamida glioxilada o polivinilamina glioxilada, con base en el peso de fibra seca de la pasta.

- 40 Por ejemplo, se prevén dosificaciones de la polivinilamida glioxilada total y el peso de la polivinilamina glioxilada de 0.1 a 20 (0.05 -10 kg/ tonelada métrica) libras de polímero seco por tonelada de pasta seca, 1 a 12, (0.5 -6 kg/ tonelada métrica) 1 a 9 (0.5-4.5 kg/ tonelada métrica), 1 a 8 (0.5-4 kg/tonelada métrica) libras de polímero seco por tonelada de pasta seca. Más típicamente se prevé que varía de 1.5 a 6 (1.0-3 kg/tonelada métrica) libras de polímero seco por tonelada de pasta seca.

La aplicación del primer aditivo o mezclas del primer aditivo y el segundo aditivo al papel húmedo o cartón se puede llevar a cabo mediante cualesquier medios convencionales. Ejemplos incluyen pero no se limitan a prensa de encolado, relleno, pulverización, inmersión, impresión o recubrimiento por cortina.

- 5 El primer aditivo o mezclas del primer aditivo y el segundo aditivo se absorben por las fibras de fabricación del papel a valores de pH que varían de aproximadamente 3.5 a aproximadamente 8.

Los siguientes ejemplos describen ciertas realizaciones de esta invención, pero la invención no se limita a estos.

EJEMPLOS

Ejemplo 1 (Comparativo)

- 10 Un polímero vinilamida de Mw 100,000 formado de acrilamida y cloruro dialdimetilamonio en una relación en peso 90/10 se glioxala a 2 % en peso de sólidos con la concentración del polímero vinilamida aproximadamente 1.7 % en peso. La relación molar de amida:glioxal para la reacción de glioxalación es 4:1. La viscosidad de partida antes de glioxalación es 4.05cps La viscosidad después de glioxalación es 4.75cps La reacción se sigue por supervisión de la turbidez. La turbidez de partida es 4.4 NTU y la turbidez final es 13.1 NTU.

Se determinan las unidades NTU utilizando el turbidímetro HACH 2100P.

- 15 **Ejemplo 2 (Comparativo)**

La N-vinilformamida comercialmente disponible (Mw=350,000) 30 mol % hidrolizada para polivinilamina.

Ejemplo 3 (describe el aditivo para la fabricación de un papel de acuerdo con la presente invención)

- 20 Se combina 70.8 gramos de una solución acuosa al 12 % de 30 % del polímero N-vinil formamida hidrolizado (Mw=350,000) con 425 gramos de agua desionizada y se mezcla hasta que sea homogénea. Luego se agrega 3.75 gramos de 40 % de glioxal acuoso a la solución de polímero. El pH inicial de la mezcla es 8.3. El pH de la solución de reacción se aumenta a 9.8 con la adición en forma de gotas de 5 % de hidróxido de sodio acuoso, y se mantiene a 9.8 durante 30 minutos. Luego, el pH de la solución de reacción se disminuye a 5.0, y la solución se diluye con agua desionizada a una concentración de sólidos de 0.25 %.

Ejemplo 4 (Comparativo)

- 25 Una solución acuosa de 6 partes en peso del aditivo final del Ejemplo 1 se mezcla con 4 partes en peso de 30 % del polímero N-vinilformamida hidrolizado (Ejemplo 2). La concentración de sólidos del polímero N-vinilformamida se ajusta a 2.0% antes de mezclar con la solución acuosa del Ejemplo 1. El pH de la solución mezclada de polímero se ajusta a 5.5.

Ejemplo 5 (describe el aditivo para fabricar un papel de acuerdo con la presente invención)

- 30 Para iniciar se mezclan 6 partes "secas" del polímero A en solución acuosa con 4 partes "secas" del polímero B. El polímero A es un polímero vinilamida de solución acuosa sintetizado mediante la polimerización del radical libre de acrilamida y DADMAC en una relación en peso 90/10, y tiene un Mw de 100,000. El polímero B es un polímero N-vinilformamida de solución acuosa, que se ha hidrolizado de tal manera que 30% de los grupos formilo pendientes se han dividido y reemplazado por grupos amino primarios y tiene un Mw de 350,000. Después de mezclar los
35 polímeros A y B, la mezcla se diluye con agua desionizada para una concentración de sólidos total de 1.7 %. Luego, se agrega 40 % de glioxal acuoso de tal manera que existen 15 partes de glioxal "seco" presente en la mezcla para cada 85 partes del polímero "seco". La mezcla de reacción se mezcla continuamente y se supervisa para cambios en el nivel de turbidez. La turbidez de partida de la mezcla de reacción después de la adición de glioxal es 0.26 NTU. El pH de la solución se eleva mediante la adición en forma de gotas de 5 % de hidróxido de sodio acuoso, hasta que
40 se alcanza un pH de 9.5. El pH se mantiene a 9.5 mediante adiciones intermitentes de 5 % de hidróxido de sodio, hasta que se logra una turbidez de 6 NTU. En este momento se hace una adición en forma de gotas de 5 % de ácido sulfúrico acuoso para disminuir el pH a 5.5. Este aditivo de polímero luego se diluye con agua desionizada a 0.25 % de sólidos totales para uso en los estudios de hoja de prueba.

Hojas de prueba

- 45 Se lleva a cabo un estudio de hoja de prueba para evaluar la contribución de la resistencia al secado de los ejemplos anteriores. Las resinas se evalúan a 2.5 libras por tonelada con base en el peso de la suspensión de papel seco, con 4 hojas de prueba separadas hechas para cada condición de dosis.

Los parámetros de resistencia probados en el estudio incluyen la Prueba de Compresión de Centrifugación Corta (STFI), el Índice de Resistencia de Estallido y Absorción de Energía de Tracción (TEA).

Se determina STFI utilizando un MESSMER-BÜCHEL Modelo K455, de acuerdo con el método TAPPI T 826.

5 Se determina la Resistencia de Estallido del papel mediante TAPPI T-403. Se determina TEA mediante Instron Modelo 5565, PATPAC D.34

Detalles Experimentales

Pasta: 50/50 (Madura dura/Madera blanda) materia prima de laboratorio hecha en agua potable

Libertad: 360CSF

Materia prima espesa pH: 7.1

10 Temperatura "Final en Húmedo": 51.7°C (125F) (Materia prima calentada en microondas)

Dilución de Resina: Todas las muestras se dosifican 0.5 % activas

15 Protocolo de Dosificación: Las resinas se dosifican a una suspensión de fibra con 2.5 % de consistencia de sólidos, la suspensión luego se mezcla durante 10 segundos, seguido por dilución con agua potable a 0.75 % de sólidos de suspensión. La suspensión se mezcla durante 10 segundos adicionales antes de la formación de la lámina. Se hacen hojas de prueba de 8 pulgadas por 8 pulgadas utilizando una máquina de hoja de prueba Noble and Wood. Las láminas se comprimen y se secan en un secador de tambor a 115.6°C (240 grados F).

Peso de hoja de prueba objetivo: 150 gramos por metro cuadrado

Cada punto de dato adelante es el promedio de 12 resultados de prueba, es decir 4 hojas de prueba con 3 repeticiones de cada prueba por lámina.

20 Los resultados de hoja de prueba se reportan en la tabla 1.

El término índice se refiere a un proceso por el que los resultados de prueba actuales se dividen por los pesos de base actual de las hojas de prueba para eliminar el error introducido por variaciones en los pesos base individuales de hoja de prueba.

Tabla 1. Resultados de Hoja de Prueba

Ejemplo	TEA (Joules / metro ²)	Índice de Resistencia Burst (kPa*m ² /g)	STFI (Nm/g)
Blanco	2.1247	5.9025	35.54
1	2.2451	5.941	36.5
2	2.12	5.809	35.76
3	2.1	5.937	37.655
4	2.042	5.997	35.42
5	2.433	6.257	37.21

25 El blanco es papel hecho por el mismo proceso que las otras muestras (1 a 5), excepto que no se agregan polímeros.

REIVINDICACIONES

1. Un papel o cartón que incorpora un primer aditivo, en donde el primer aditivo se agrega al papel o cartón en el extremo húmedo del proceso de fabricación de papel, y el primer aditivo es una composición de primer aditivo de polivinilamina reactiva de celulosa que comprende un producto de reacción de una polivinilamina de partida con por lo menos un dialdehído, en donde la polivinilamina de partida es un polímero formado de N-vinilformamida o N-vinilacetamida cuyo polímero se hidroliza por lo menos parcialmente para impartir un grado de funcionalidad amino primaria, antes de la reacción con el dialdehído.
2. El papel o cartón de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el polímero parcialmente hidrolizado se hidroliza de 1 a 100 mol %.
3. El papel o cartón de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el dialdehído se selecciona del grupo que consiste de glioxal, glutaraldehído, furan dialdehído, 2-hidroxiadipaldehído y succinaldehído.
4. El papel o cartón de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la concentración de polivinilamina de partida durante la formación del producto de reacción es menor de 4 % en peso de la mezcla de reacción en cualquier momento durante la formación del aditivo.
5. El papel o cartón de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la formación del aditivo tiene lugar en una emulsión inversa, microemulsión, o en una solución sustancialmente acuosa en donde la presencia de aceites orgánicos no excede el peso del polímero vinilamina.
6. El papel o cartón de acuerdo con la reivindicación 5, en donde la emulsión inversa o microemulsión tiene un tamaño de partícula que varía de 25 nm a 2000 nm.
7. Un método para aumentar la resistencia en húmedo o en seco del papel o cartón que comprende las etapas de:
 - a) proporcionar una suspensión acuosa de fibras celulósicas;
 - b) agregar el primer aditivo de polivinilamina funcionalizado reactivo de celulosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 a la suspensión celulósica acuosa;
 - c) formar una tela de la suspensión acuosa formada en la etapa b); y
 - d) secar la tela.
8. Un método para aumentar la resistencia en húmedo o en seco del papel o cartón que comprende las etapas de:
 - a) rociar, recubrir o de otra forma aplicar el primer aditivo obtenido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en una tela húmeda, papel o cartón; y
 - b) secar la tela húmeda recubierta, papel o cartón.
9. Una composición de primer aditivo de polivinilamina reactiva de celulosa que comprende un producto de reacción de una polivinilamina de partida con por lo menos a dialdehído, en donde la polivinilamina de partida es un polímero formado de N-vinilformamida o N-vinilacetamida cuyo polímero se hidroliza por lo menos parcialmente para impartir un grado de funcionalidad amino primaria, antes de la reacción con el dialdehído, en donde la formación del aditivo tiene lugar en una emulsión inversa o microemulsión y la emulsión inversa o microemulsión tiene un tamaño de partícula que varía de 25 nm a 2000 nm.