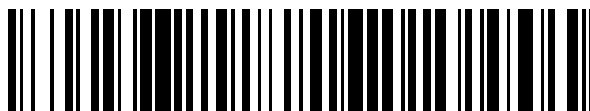


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 404 179**

51 Int. Cl.:

C08F 8/00 (2006.01)

C08F 8/28 (2006.01)

D21H 21/18 (2006.01)

C08F 20/56 (2006.01)

C08F 26/02 (2006.01)

D21H 17/34 (2006.01)

D21H 17/47 (2006.01)

C08F 8/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.10.2008 E 11160712 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.04.2013 EP 2343324**

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

30 Prioridad:

05.11.2007 US 1817 P

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

24.05.2013

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

WRIGHT, MATTHEW

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 404 179 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) glioxalada

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a una combinación premezclada de aductos primero y segundo reactivos con celulosa, a una combinación de al menos un primer y un segundo aducto, a un papel o cartón y finalmente a un método para aumentar la resistencia en húmedo o en seco del papel o cartón.

Antecedentes de la invención

Polivinilaminas

- 10 Se conocen bien en la bibliografía polivinilaminas y el método para prepararlas. Las polivinilaminas se preparan normalmente hidrolizando parcialmente polímeros de N-vinilformamida. Véanse, por ejemplo, las patentes estadounidenses n.^{os} 4.421.602, 6.576.086, 6.616.807, 5.290.880, 6.159.340, 7.034.068 y 6.797.785. Se conocen las polivinilaminas formadas por potenciar la retención y el drenaje en la formación de papel. Un drenaje más rápido de la materia prima en la máquina de fabricación de papel permite aumentar la velocidad de la maquina y por tanto la producción.

- 15 También se conocen en la bibliografía polivinilaminas funcionalizadas y reticuladas. Por ejemplo, la patente estadounidense n.^o 7.090.745 describe un polímero hidrófilo que contiene aminas primarias y/o secundarias y al 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.

- 20 La patente estadounidense n.^o 5.281.307 da a conocer un poli(alcohol vinílico/vinilamina) reticulado. Se añade el copolímero reticulado a la etapa de acabado en seco de un procedimiento de fabricación de papel convencional.

La patente estadounidense n.^o 6.824.659 da a conocer 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 glioxalada.

- 25 Las solicitudes publicación estadounidenses n.^{os} 2006/0065380 y 2004/0118540 también dan a conocer combinaciones de polivinilamina con una poliacrilamida glioxalada para fines de mejorar las propiedades de resistencia en húmedo del papel.

Polímeros de vinilamida glioxalada

- 30 El uso de polímeros solubles en agua sintéticos como aditivos finales en húmedo para aumentar la resistencia del papel y el cartón se practica ampliamente. El uso de copolímeros de vinilamida solubles en agua reactivos con celulosa como agentes de aumento de la resistencia del papel también es común. Una clase particular de adyuvantes de resistencia de polímero de vinilamida incluye polímeros de vinilamida que están modificados con glioxal de tal manera que son termoendurecibles.

Se describen polímeros de polímeros de vinilamida glioxalada por ejemplo en las patentes estadounidenses n.^{os} 3.556.392, 4.217.425, 4.605.702.

- 35 La solicitud publicada de PCT n.^o 2006/016906 describe un polímero reticulado de vinilamida catiónico que se trata con un agente reactivo con celulosa tal como glioxal para conferir resistencia al papel.

Las patentes estadounidenses n.^{os} 4.954.538, 5.041.503 y 5.320.711 enseñan micropartículas de polivinilamida glioxalada, reticulable, preparadas mediante polimerización de microemulsión de fase inversa y describen la adición de glioxal al polímero de microemulsión para formar un polímero glioxalado.

- 40 La solicitud publicada estadounidense n.^o 2008/0064819 enseña una reacción acuosa de un agente reactivo con celulosa tal como glioxal con polivinilamida. La reacción tiene lugar a concentraciones de polivinilamida bajas. Las condiciones de reacción descritas proporcionan aductos de polivinilamida reactivos con celulosa que se muestra que proporcionan resistencia en húmedo y en seco mejorada en papel.

- 45 El inventor ha descubierto que la reacción de polivinilamina con al menos un dialdehído produce una polivinilamina funcionalizada que proporciona a papel o cartón resistencia en húmedo y/o en seco mejorada.

Además, también se ha descubierto que funcionalizar tanto una polivinilamina como una polivinilamida con un agente reactivo con celulosa tal como glioxal simultáneamente proporciona al menos aductos primero y segundo que cuando se aplican a una composición de fabricación o se aplican como un recubrimiento de papel o cartón proporciona resistencia en húmedo y/o en seco inesperada.

5 Adicionalmente, también se ha descubierto que la polivinilamida funcionalizada reactiva con celulosa dada a conocer en la solicitud publicada estadounidense n.º 2008/0064819 cuando se combina con polivinilamina (no funcionalizada) y se añade simultáneamente (o se añade simultáneamente pero por separado) a una composición de fabricación o se recubre sobre un papel o cartón también proporcionará resistencia en húmedo y/o en seco mejorada al papel o cartón.

10 Una premezcla formada a partir de polivinilamina (no funcionalizada) con el producto de polivinilamida glioxalada según la solicitud publicada estadounidense n.º 2008/0064819 puede aumentar el rendimiento del producto glioxalado especialmente en sistemas de fabricación de papel que contienen altas cantidades de residuos aniónicos (resina, grumos, resina blanca, etc.).

15 También se cree que el premezclado de polivinilamina (glioxalada o no glioxalada) con polivinilamida glioxalada convencional (es decir la patente estadounidense n.º 3.556.392, 4.217.425, 4.605.702) antes de la adición a la composición de fabricación en un procedimiento de fabricación de papel también aumenta el rendimiento en los sistemas de fabricación de papel que contienen altas cantidades de residuos aniónicos.

El documento US 5.374.334 da a conocer un método para fabricar papel de seda en el que se aplica una composición adhesiva de cilindro yankee a la superficie metálica de un tambor de secado.

20 El documento US 5.085.787 se refiere a un método para potenciar la producción de aceite o gas a partir de una formación subterránea que comprende inyectar en dicha formación un fluido que contiene una cantidad viscosificante de un polímero de vinilamina reticulado con un compuesto orgánico multifuncional.

El documento DE 44 13 720 A1 da a conocer el uso de polímeros, polímeros que contienen estructuras aminal, hemi-aminal y/o aminal-acetal así como un detergente.

25 El documento US 3.728.214 se refiere a resinas de poliamina-acrilamida-polialdehído que tienen utilidad como agentes aumento de la resistencia en húmedo y en seco en la fabricación de papel.

30 Sin querer restringirse a ninguna teoría, es posible que el polímero catiónico altamente cargado (polivinilamina) cuando se combina con un polímero catiónico menos cargado (tal como una polivinilamida glioxalada catiónica) "bloquee" los residuos aniónicos en el sistema de fabricación de papel evitando que interfieran con el polímero catiónico menos cargado, de modo que el polímero catiónico menos cargado pueda trabajar de manera más eficaz.

Sumario de la invención

Por tanto la presente invención abarca varias realizaciones de composición:

35 La presente invención proporciona una combinación premezclada de aductos primero y segundo reactivos con celulosa con las características de la reivindicación 1, una combinación de al menos un primer y un segundo aducto con las características de la reivindicación 8, un papel o cartón con las características de la reivindicación 14, un método para aumentar la resistencia en húmedo o en seco de papel o cartón con las características de la reivindicación 15 ó 16. Las reivindicaciones dependientes adicionales muestran realizaciones preferidas.

40 En primer lugar, la combinación premezclada comprende un primer aducto de polivinilamina reactivo con celulosa que comprende un producto de reacción de una polivinilamina de partida con al menos un dialdehído para formar un primer aducto.

Preferiblemente el aducto no es un aducto de un azúcar que contiene una funcionalidad reducible tal como un aldehído o hemiacetal. Además, la polivinilamina de partida es normalmente un polímero o copolímero de N-vinilformamida o N-vinilacetamida que se ha hidrolizado al menos parcialmente para escindir los grupos formamida o acetamida confiriendo un grado de funcionalidad amino primario al polímero antes de la reacción con el dialdehído.

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

Por tanto la polivinilamina de partida parcialmente hidrolizada es un polímero o copolímero de N-vinilformamida o N-vinilacetamida y se caracteriza por la funcionalidad amina así como la funcionalidad amida. Entonces puede hacerse

reaccionar la funcionalidad amida y la funcionalidad amina en la N-vinilformamida o N-vinilacetamida al menos parcialmente hidrolizada con un dialdehído formando una mezcla compleja de aductos de amida y amina en la polivinilamina de partida.

- 5 Por tanto, cuando se hace referencia al aducto de polivinilamina reactivo con celulosa (el primer aducto), lo que significa es un copolímero reactivo con celulosa seleccionado del grupo que consiste en N-vinilformamida o N-vinilacetamida al menos parcialmente hidrolizada que se hace reaccionar con al menos un dialdehído formando una mezcla compleja.

- 10 La formación del primer aducto se lleva a cabo por ejemplo a concentraciones de polivinilamina de partida durante la formación de los productos de reacción que son inferiores al 4 por ciento en peso, preferiblemente inferiores al 3,5 por ciento en peso y lo más preferiblemente inferiores al 3 por ciento en peso y especialmente inferiores al 2 o al 1,5 por ciento en peso de la mezcla de reacción en cualquier fase durante las reacciones del primer y el segundo aducto.

- 15 La composición del primer aducto tal como se describió anteriormente puede comprender además un segundo aducto de polivinilamida funcionalizada reactivo con celulosa para formar una combinación, con la condición de que los aductos reactivos con celulosa primero y segundo sean diferentes.

Adicionalmente, se prevé combinar polivinilamina (sin tratar o primer aducto tal como se describió anteriormente) y una polivinilamida reactiva con celulosa como una premezcla, preferiblemente una premezcla acuosa. La premezcla puede añadirse a una composición de fabricación celulósica o añadirse a papel o cartón húmedo como un recubrimiento. La polivinilamina y polivinilamida son diferentes.

- 20 Por tanto la invención abarca una combinación premezclada de aductos primero y segundo reactivos con celulosa en la que el primer aducto se define como anteriormente. Más específicamente, el segundo aducto reactivo con celulosa es un producto de reacción de una polivinilamida de partida con al menos un dialdehído, en el que la polivinilamida de partida es un polímero o copolímero formado a partir de al menos (met)acrilamida, N-alquil(met)acrilamida o mezclas de las mismas.

- 25 Preferiblemente, este segundo aducto es un copolímero de (met)acrilamida y cloruro de dialildimetilamonio que se hace reaccionar con un dialdehído tal como glioxal.

Los aductos primero y segundo pueden formarse por separado y después combinarse en una premezcla, preferiblemente una premezcla acuosa. Entonces puede añadirse la combinación de premezcla a la composición de fabricación o como un recubrimiento sobre el papel o cartón.

- 30 La combinación de premezcla puede comprender por ejemplo aductos primero y segundo que pueden definirse respectivamente como polivinilamina glioxalada y polivinilamida glioxalada.

- 35 La polivinilamina glioxalada se forma haciendo reaccionar un dialdehído (glioxal) con una polivinilamina de partida formada a partir de N-vinilformamida o N-vinilacetamida hidrolizándose la polivinilamina al menos parcialmente para conferir un grado de funcionalidad amino primario, antes de la reacción con el dialdehído (glioxal). La polivinilamida glioxalada se forma haciendo reaccionar un dialdehído (glioxal) con una polivinilamida de partida formada haciendo reaccionar una amida etilénicamente insaturada tal como (met)acrilamida, N-alquil(met)acrilamida o mezclas de las mismas.

El agente reactivo con celulosa es preferiblemente un dialdehído.

- 40 Adicionalmente, las combinaciones anteriores de aductos pueden formarse simultáneamente. Es decir, las reacciones del primer y el segundo aducto pueden realizarse simultáneamente dentro de la misma mezcla de reacción. Puesto que tanto la polivinilamida como la polivinilamina son reactivas con dialdehídos, estas reacciones juntas (en el mismo recipiente) no sólo forman aductos primero y segundo simultáneamente, sino muy probablemente forman productos reticulados de los polímeros de polivinilamida y polivinilamina, preparando al menos tres aductos diferentes.

- 45 Se forma una combinación acuosa de aductos particularmente preferida según la invención, en la que se llevan a cabo simultáneamente las reacciones tanto del primer como del segundo aducto y en la que las concentraciones tanto de la polivinilamida de partida como de la polivinilamina de partida durante la formación de los productos de reacción son inferiores al 4 por ciento en peso, preferiblemente inferiores al 3,5 por ciento en peso y lo más preferiblemente inferiores al 3 por ciento en peso y especialmente inferiores al 2 o al 1,5 por ciento en peso de la mezcla de reacción en cualquier fase durante las reacciones del primer y el segundo aducto. Por ejemplo, las reacciones del aducto pueden realizarse al 2,5, 2 ó 1,0% en peso de las concentraciones de polivinilamina y polivinilamida totales.
- 50

Para ilustrar más claramente, suponiendo una mezcla 50/50 en peso de los polímeros de partida, la concentración de la polivinilamida durante la formación del producto de reacción puede ser del 2% en peso y la concentración de la polivinilamina puede ser también del 2% en peso, proporcionando una concentración total de los polímeros de partida del 4% en peso. Por tanto estas concentraciones significan la concentración total, no de los componentes individuales, es decir el 3% significa el 1,5% de polivinilamina y el 1,5% de polivinilamida cuando se supone una mezcla 50/50.

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

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

La polivinilamina de partida es diferente de la polivinilamida de partida.

Por tanto la invención también abarca una combinación de al menos un primer y un segundo aducto, formándose los aductos simultáneamente haciendo reaccionar una mezcla de una polivinilamina de partida y una polivinilamida de partida con un dialdehído, en el que la polivinilamina es un polímero formado a partir de N-vinilformamida o N-vinilacetamida hidrolizándose el polímero al menos parcialmente para conferir un grado de funcionalidad amino primario, antes de la reacción con el dialdehído y la polivinilamida es un polímero formado a partir de una amida etilénicamente insaturada tal como (met)acrilamida, N-(met)acrilamida o mezclas de las mismas.

Los polímeros de polivinilamina de partida y polivinilamida de partida son diferentes entre sí.

También se prevé un papel o cartón que incorpora el primer aducto o las combinaciones descritas anteriormente, en las que el primer aducto o combinaciones de aductos se añaden al papel o cartón en la etapa de acabado en húmedo del procedimiento de fabricación de papel

La descripción también abarca varios métodos para la preparación del primer aducto y la preparación de las combinaciones de aductos:

Un método para preparar un primer aducto de polivinilamina funcionalizada reactivo con celulosa comprende las etapas de hacer reaccionar una polivinilamina de partida y un agente reactivo con celulosa y formar un primer aducto, en el que se forma la polivinilamina de partida a partir de un (co)polímero de N-vinilformamida o N-vinilacetamida al menos parcialmente hidrolizado y el agente reactivo con celulosa es al menos un dialdehído.

Se prefiere que el polímero de N-vinilformamida o N-vinilacetamida parcialmente hidrolizado (polivinilamina de partida) sea un homopolímero o copolímero formado a partir del grupo que consiste en N-vinilformamida parcialmente hidrolizada o N-vinilacetamida parcialmente hidrolizada o una mezcla de las mismas y que el dialdehído no sea un azúcar, sacárido o polisacárido.

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

a) proporcionar una suspensión acuosa de fibras celulósicas;

b) añadir una combinación de aductos primero y segundo a la suspensión acuosa;

c) formar una banda a partir de la suspensión acuosa formada en la etapa b); y

d) secar la banda.

Un método de la presente invención para aumentar la resistencia en húmedo o en seco de papel o cartón también puede realizarse mediante

a) pulverizar, recubrir o aplicar de otro modo la combinación de aductos primero y segundo tal como se describió anteriormente sobre una banda, papel o cartón húmedo; y

b) secar la banda, papel o cartón recubierto.

Los aductos primero y segundo o combinaciones, tanto si se añaden en la etapa de acabado en húmedo como si se aplican como un recubrimiento sobre papel, pueden añadirse como una premezcla. Por tanto ambos aductos pueden combinarse físicamente en una combinación (premezcla) o añadirse por separado pero simultáneamente en

la etapa de acabado en húmedo de un procedimiento de fabricación de papel o como un recubrimiento sobre papel o cartón.

Descripción detallada de la invención

Definición de términos básicos

5 Para los fines de la invención, la reacción de los grupos amina de polivinilamina con glioxal o la reacción de los grupos amida de la polivinilamida se denominará "reacción de glioxalación" o simplemente "glioxalación", en esta solicitud. El producto de dichas reacciones de glioxalación se denominará primer aducto de polivinilamina glioxalada o segundo aducto de polivinilamida glioxalada o simplemente aducto(s).

10 El término "reacción de glioxalación catalizada" se refiere a una reacción de glioxalación llevada a cabo en un entorno tal físicas o químicas provocan que la reacción avance a una velocidad de moderada a acelerada, en la que la reacción deseada se obtiene en menos de 12 horas, o más preferiblemente en menos de 6 horas, menos de 3 horas o incluso menos de 1 hora. Preferiblemente la reacción de glioxalación de la polivinilamida se realiza en condiciones alcalinas o con adición de una base o tampón básico.

La reacción de polivinilamina con glioxal puede llevarse a cabo en condiciones básicas, neutras o ácidas.

15 La reacción de glioxalación entre la polivinilamina y/o la polivinilamida puede tener lugar en una microemulsión, emulsión inversa o mezcla de reacción sustancialmente acuosa. El método preferido de formación de aducto es en una disolución sustancialmente acuosa.

La preparación mediante técnicas de microemulsión o emulsión inversa se conocen bien en la técnica y se describe en detalle en las patentes estadounidenses n.^{os} 4.954.538, 5.041.503 y 5.320.711.

20 Tales microemulsiones o emulsiones inversas presentan un tamaño de partícula que puede oscilar entre 25 nm y 2000 nm.

25 El término "mezcla de reacción acuosa" para los fines de la invención significa que la formación de aducto puede llevarse a cabo sustancialmente en ausencia de aceites orgánicos. Por ejemplo, se conoce glioxalar un polímero de vinilamida en una microemulsión inversa que comprende tanto una fase aceitosa como una fase acuosa. La fase aceitosa comprende al menos un hidrocarburo. Normalmente la fase aceitosa será aceite mineral, tolueno, gasóleo, queroseno, alcoholes minerales inodoros, o mezclas de similares. El peso del aceite en estos procedimientos de la técnica anterior a menudo supera el peso del polímero formado. Por tanto para los fines de la invención, la formación de aducto puede llevarse a cabo en una "mezcla de reacción sustancialmente acuosa" en la que la presencia de aceites orgánicos no supera el peso del polímero de vinilamida o vinilamina, preferiblemente el peso del aceite no supera el 50% en peso del polímero de vinilamida o vinilamina y lo más preferiblemente no puede haber cantidades significativas de aceite presente durante la formación de primer o de segundo aducto. Sustancialmente acuoso significa que el aceite representa menos del 20% en peso del polímero de vinilamida o vinilamina y preferiblemente menos del 10, o menos del 5 o menos del 1, 0,5 ó 0,1% en peso.

35 La formación de aducto se producirá normalmente en ausencia de una composición de fabricación de papel y/o un sustrato de papel. En otras palabras la formación de aducto puede producirse antes de su aplicación en la etapa de acabado en húmedo o la etapa de acabado en seco del procedimiento de fabricación de papel.

El peso molecular para fines de la invención significa peso molecular promedio en peso (M_w).

40 Otros materiales que son solubles o miscibles en agua pueden estar presentes adicionalmente en la mezcla de reacción acuosa para formar el primer aducto y/o el segundo aducto. Agentes quelantes, electrólitos tales como cloruro de sodio, tensioactivo y disolventes polares tales 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. También pueden estar presentes floculantes catiónicos inorgánicos tales como cloruro férrico, sulfato de aluminio, poli(cloruro de aluminio) y clorhidrato de aluminio, etc.

45 Los términos "polivinilamina" y "polivinilamida" se refieren al polímero de partida antes de la funcionalización con el agente reactivo con celulosa. La polivinilamina o polivinilamida de partida antes de la funcionalización puede ser un homopolímero o copolímero.

50 La polivinilamina de partida comprende funcionalidad amida y amina tal como se explicó anteriormente. Para fines de claridad la polivinilamina de partida se distingue de la polivinilamida de partida debido a que la polivinilamina de partida se forma a partir de N-vinilformamida o N-vinilacetamida parcialmente hidrolizada y la polivinilamida de partida se forma a partir de (met)acrilamida o N-alquil(met)acrilamida. Por tanto los dos polímeros de partida son

diferentes.

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

El término "monómero" para fines de la invención se refiere a un compuesto etilénicamente insaturado que puede polimerizarse.

- 5 El término "unidad de monómero" para fines de la invención se refiere a la incorporación del monómero en un polímero tras la polimerización.

Cuando se hace referencia al término "primer aducto" en esta solicitud, esto significa el producto de reacción de al menos un dialdehído con una polivinilamina.

- 10 Cuando se hace referencia al término "segundo aducto" en esta solicitud, esto significa el producto de reacción de al menos un dialdehído con una polivinilamida.

"Combinaciones" significa combinaciones de un producto de reacción de al menos un dialdehído con una polivinilamina y un producto de reacción de al menos un dialdehído con una polivinilamida o combinaciones de una polivinilamina y un producto de reacción de al menos un dialdehído con una polivinilamida.

- 15 Combinaciones premezcladas para fines de la invención significa mezclas directas tanto del primer como del segundo aducto o combinaciones de polivinilamina (no funcionalizada) y el segundo aducto antes de la adición al procedimiento de fabricación de papel. Entonces la combinación premezclada o bien puede añadirse a la composición de fabricación directamente (adición en la etapa de acabado en húmedo) o bien puede incorporarse en un recubrimiento (adición en la etapa de acabado en seco) para papel o el cartón.

Polivinilamina

- 20 La polivinilamina de partida puede ser un homopolímero o un copolímero de N-vinilformamida o N-vinilacetamida, en el que algún % en moles de los grupos formilo o acetamida se hidrolizan para formar una polivinilamina. El grado de hidrólisis puede variar desde el 1 hasta el 100% en moles o desde el 5 hasta el 95% en moles o incluso del 10 al 90% en moles. Por ejemplo, está disponible un polímero de N-vinilformamida comercial en el que el 30% en moles de los grupos formilo están hidrolizados. Por tanto lo más normalmente la polivinilamina será un polímero de N-
- 25 vinilformamida que se ha hidrolizado para proporcionar una polivinilamina en la que el % en moles de amina oscilará entre el 1 y el 100% en moles, el 10 y el 100% en moles, el 20 y el 100% en moles, el 30 y el 100% en moles, el 40 y el 95% en moles o el 50 y el 95% en moles.

- 30 El contenido en amina de la polivinilamina proporciona los sitios en los que se une el agente reactivo con celulosa o sustituyentes de glioxal. También es posible que los sitios de amida no hidrolizados restantes en la polivinilamina se funcionalicen.

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

- 35 Pueden copolimerizarse monómeros monoetilénicamente insaturados adecuados, por ejemplo, con N-vinilcarboxamidas. Estos monómeros monoetilénicamente insaturados adecuados pueden seleccionarse del grupo que comprende ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos saturados de desde 1 hasta 6 átomos de carbono, tales como formiato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo y butirato de vinilo, y vinil éteres, tales como alquil C₁-C₆ vinil éteres, por ejemplo metil o etil vinil éter.

Se prefiere que la N-vinilformamida o la N-vinilacetamida parcialmente hidrolizada no contenga unidades de monómero de poli(alcohol vinílico).

- 40 Las unidades de alcohol vinílico se derivan normalmente de polímeros formados a partir de acetato de vinilo (propionato de vinilo, etc.) que se han hidrolizado para producir poli(alcohol vinílico).

- 45 Comonómeros adecuados adicionales son ácidos carboxílicos C₃-C₆ etilénicamente insaturados, por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido crotónico, ácido itacónico y ácido de éster vinílico, y sus sales de metal alcalino y metal alcalinotérreo, ésteres, amidas y nitrilos de los ácidos carboxílicos indicados, por ejemplo acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo y metacrilato de etilo. Ésteres carboxílicos adecuados adicionales se derivan de glicoles o polialquilenglicoles, esterificándose sólo un grupo OH en cada caso, por ejemplo acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de hidroxibutilo, metacrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxibutilo y monoésteres acrílicos de polialquilenglicoles que tienen una masa molar de desde 500 hasta 10.000. Comonómeros adecuados adicionales son ésteres de ácidos carboxílicos

etilénicamente insaturados con aminoalcoholes, por ejemplo acrilato de dimetilaminoetilo, metacrilato de dimetilaminoetilo, acrilato de dietilaminoetilo, metacrilato de dietilaminoetilo, acrilato de dimetilaminopropilo, metacrilato de dimetilaminopropilo, acrilato de dietilaminopropilo, acrilato de dimetilaminobutilo y acrilato de dietilaminobutilo. Los acrilatos básicos pueden usarse en forma de bases libres, de sales con ácidos minerales, tales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácido nítrico, de sales con ácidos orgánicos, tales como ácido fórmico, ácido acético o ácido propiónico, o de ácidos sulfónicos o en forma cuaternizada. Agentes de cuaternización adecuados son por ejemplo sulfato de dimetilo, sulfato de dietilo, cloruro de metilo, cloruro de etilo y cloruro de bencilo.

La reacción de hidrólisis llevada a cabo con la N-vinilformamida se lleva a cabo mediante la acción de ácidos, bases o enzimas mediante métodos conocidos. Véanse, por ejemplo, las patentes estadounidenses n.^{os} 4.421.602, 5.290.880 y 6.797.785.

El peso molecular promedio de las polivinilaminas (antes de la glioxalación) es por ejemplo de desde 1000 hasta 10 millones, preferiblemente desde 10.000 hasta 5 millones de Dalton (determinado mediante dispersión de luz). Esto corresponde, por ejemplo, a valores de K de desde 5 hasta 300, preferiblemente desde 10 hasta 250 (determinado según H. Fikentscher en disolución acuosa de cloruro de sodio con una concentración del 5% a 25°C y a una concentración de polímero del 0,5% en peso).

El peso molecular promedio de la polivinilamina de partida antes de la reacción con un dialdehído puede ser superior a 25.000.

El Mw típico de la polivinilamina (antes de la glioxalación) puede variar desde 25.000 hasta 500.000. Por ejemplo, intervalos pueden ser de 200.000 a 400.000 o de 150.000 a 400.000. El Mw de polivinilamina puede variar desde 25.000 hasta 400.000.

El polímero de polivinilamina de partida o el primer aducto formado puede estar reticulado, ramificado o estructurado de otra manera o ser lineal. Por ejemplo, el polímero de vinilamina de partida o el aducto de polímero de vinilamina formado puede ser lineal, reticulado, con transferencia de cadena o reticulado y con transferencia de cadena (estructurado).

A continuación se indican por ejemplo posibles agentes de reticulación.

Polivinilamida

La polivinilamida se formará normalmente a partir de monómeros que contienen una funcionalidad amida. Monómeros de vinilamida adecuados son (met)acrilamida, (met)acrilamidas monosustituidas con C₁₋₄ tales como N-metil(met)acrilamida, N-etil(met)acrilamida. Los monómeros de vinilo más preferidos son acrilamida y metacrilamida.

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

El contenido en vinilamida de los polímeros de la presente invención proporciona los sitios en los que se une el agente reactivo con celulosa o dialdehído. La proporción mínima de unidades de vinilamida que debe estar presente debe ser suficiente para que el polímero glioxalado sea termoendurecible, de modo que el polímero glioxalado forme una película insoluble en agua cuando se deposita desde disolución acuosa sobre una placa de vidrio y se calienta durante 5 minutos a 105°C.

Por tanto el polímero de vinilamida (antes de la glioxalación) debe formarse a partir de al menos el 10% en peso de monómeros de vinilamida. Preferiblemente, el polímero de vinilamida se forma a partir de al menos del 20 al 100% en peso de monómeros de vinilamida. Por ejemplo, el polímero de vinilamida se forma al menos por desde el 20 hasta el 99% en peso, al menos del 25 al 90% en peso de monómeros de vinilamida, o al menos el 50% en peso y lo más preferiblemente al menos el 70% en peso de monómeros de vinilamida. El % en peso se basa en el peso del peso total de monómeros cargados para formar el polímero de vinilamida.

Una vez polimerizados los monómeros, se vuelven convierten en incorporadas en el polímero.

Por tanto puede haber unidades en los polímeros de la presente invención que pueden conferir propiedades iónicas en el polímero, o las que actúan como diluyentes o espaciadores, o que confieren propiedades especiales, por ejemplo, solubilidad en agua mejorada o disminuida.

Los comonómeros iónicos, que pueden usarse conjuntamente con monómeros de vinilamida, pueden ser catiónicos, potencialmente catiónicos, aniónicos, potencialmente aniónicos o anfóteros. Cuando se usan comonómeros catiónicos, pueden usarse uno o más monómeros catiónicos, y la cantidad total de monómero catiónico debe ser tal que un aducto de glioxal del copolímero de vinilamida tenga afinidad en sí mismo por fibras de celulosa en

suspensión acuosa.

Se prefieren especialmente comonómeros catiónicos ya que la carga catiónica proporciona afinidad por fibra de celulosa.

- 5 Los monómeros catiónicos o monómeros potencialmente catiónicos adecuados incluyen dialildialquilaminas, 2-vinilpiridina, (met)acrilatos de 2-(dialquilamino)alquilo, (met)acrilamidas de dialquilaminoalquilo, incluyendo sales de amonio cuaternario y de adición de ácido de los mismos. Ejemplos específicos de tales monómeros catiónicos o monómeros potencialmente catiónicos son cloruro de dialildimetilamonio, cloruro de (met)acrilato de dimetilaminoetilo, cloruro de 2-vinil-N-metilpiridinio, cloruro de (p-vinilfenil)-trimetilamonio, cloruro de (met)acrilato de 2-etiltrimetilamonio, 1-metacrilato-4-metilpiperazina, poli(acrilamidas Mannich), es decir, poli(acrilamida que se ha hecho reaccionar con aducto de dimetilamina y formaldehído para proporcionar el cloruro de N-(dimetilaminometilo) y (met)acrilamidopropiltrimetilamonio.

Los monómeros potencialmente catiónicos pueden ser por ejemplo monómeros que proporcionan una carga catiónica en condiciones ácidas tales como cuando se protona una funcionalidad amina en el monómero potencialmente catiónico.

- 15 La cantidad de comonómero catiónico puede oscilar entre el 0% y el 90% en peso, el 0,1 y el 50% en peso, el 0,1 y el 40, el 0,1 y el 30, el 0,1 y el 25% en peso o el 0,1 y el 15 o el 10 por ciento en peso. El % en peso se basa en el peso total de monómero(s) cargado(s) para formar el polímero de vinilamida.

- 20 Además, los monómeros de vinilamida pueden copolimerizarse con aminas terciarias de vinilo tales como acrilato de dimetilaminoetilo o vinilpiridina. Entonces pueden convertirse los grupos amina terciaria en grupos amonio cuaternario mediante reacción con cloruro de metilo, sulfato de dimetilo o cloruro de bencilo para producir un polímero catiónico. Además, la poli(acrilamida puede hacerse parcialmente catiónica mediante reacción con cloruro de glicildimetilamonio.

- 25 Pueden seleccionarse monómeros aniónicos adecuados de material ácido de vinilo tal como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido alilsulfónico, ácido vinilsulfónico, ácido itacónico, ácido fumárico, monómeros potencialmente aniónicos tales como anhídrido maleico y anhídrido itacónico y sus sales de metal alcalino y de amonio, ácido 2-acrilamido-2-metil-propanosulfónico y sus sales, estirenosulfonato de sodio. Alternativamente, si el polímero de vinilamida de partida es poli(acrilamida, puede hidrolizarse parcialmente para lograr algún carácter aniónico, luego funcionalizarse con el agente reactivo con celulosa.

- 30 Monómeros potencialmente aniónicos pueden ser por ejemplo acrilamida, que cuando se hidroliza parcialmente forma un ácido que puede proporcionar carácter aniónico al polímero en condiciones básicas. Alternativamente, monómeros potencialmente aniónicos pueden ser por ejemplo un monómero de anhídrido, tal como anhídrido maleico o anhídrido itacónico, que puede hidrolizarse para formar el ácido correspondiente.

- 35 Tal como se indicó anteriormente, el polímero de polivinilamida puede ser anfótero; es decir el polímero puede incluir funcionalidad aniónica y catiónica. El polímero de vinilamida anfótero puede formarse a partir de monómeros tanto aniónicos como catiónicos o alternativamente a partir de monómeros zwitteriónicos. Los diversos monómeros (aniónico, catiónico y/o zwitteriónico) pueden hacerse reaccionar en cualquier razón en peso para formar el polímero de vinilamida anfótero. Es preferible que la carga predominante en el polímero de vinilamida anfótero formado sea catiónica. Por tanto, el % en moles de monómero catiónico domina con respecto al % en moles de monómero aniónico incorporado en el polímero de vinilamida anfótero.

- 40 Pueden seleccionarse monómeros no iónicos adecuados distintos de la vinilamida del grupo que consiste en ésteres (met)acrílicos tales como (met)acrilato de octadecilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, metacrilato de metilo, (met)acrilato de hidroxietilo y acrilato de 2-etilhexilo; N-alquilacrilamidas, N-octil(met)acrilamida, N-terc-butilacrilamida, N-vinilpirrolidona, N,N-dialquil(met)acrilamidas tales como N,N'-dimetilacrilamida; estireno, acetato de vinilo, metacrilato y acrilatos de hidroxialquilo tales como acrilato de 2-hidroxietilo y acrilonitrilo.

- 45 El polímero de polivinilamida de partida o el segundo aducto formado puede estar reticulado, ramificado o estructurado de otra manera o ser lineal. Por ejemplo, el polímero de vinilamida de partida o el aducto del polímero de vinilamida formado puede ser lineal, reticulado, con transferencia de cadena o reticulado y con transferencia de cadena (estructurado).

- 50 Los agentes de reticulación son habitualmente agentes de reticulación polietilénicamente insaturados. Ejemplos son bis(met)acrilamida de metileno, cloruro de trialilamonio; cloruro de tetraalilamonio, diacrilato de polietilenglicol; dimetacrilato de polietilenglicol; N-vinilacrilamida; divinilbenceno; diacrilato de tetra(etilenglicol); cloruro de amonio de acrilato de dimetilalilaminoetilo; sal de Na del ácido dialiloxiacético; dialioctilamida; triacrilato de etoxilato de trimetilpropano; N-alilacrilamida, N-metilalilacrilamida, triacrilato de pentaeritritol y combinaciones de los mismos.

Pueden usarse otros sistemas para reticulación en lugar de, o además de, estos. Por ejemplo puede lograrse la reticulación covalente a través de grupos colgantes, por ejemplo mediante el uso de monómeros de silano o epoxídicos etilénicamente insaturados, o mediante el uso de agentes de reticulación polifuncionales tales como silanos, resinas epoxídicas, compuestos metálicos polivalentes u otros sistemas de reticulación conocidos.

- 5 Pueden usarse agentes de transferencia de cadena para sintetizar el polímero de vinilamida o vinilamina de partida. Agentes de transferencia de cadena adecuados son 2-mercaptoetanol; ácidos orgánicos de bajo peso molecular tales como ácido láctico, ácido fórmico, ácido málico o ácido butírico; alcohol isopropílico; tioácidos e hipofosfitos.

- 10 La polivinilamida, que puede posteriormente glioxalarse, puede sintetizarse antes de la glioxalación mediante polimerización de catálisis redox o por radicales libres de un monómero de vinilamida, y opcionalmente uno o más comonómeros iónicos o comonómeros no iónicos. También pueden incluirse agentes de reticulación con múltiples funcionalidades vinilo polimerizables en las formulaciones para conferir estructura al polímero de estructura principal. Un agente de transferencia de cadena, tal como hipofosfito de sodio, puede usarse para controlar el peso molecular de las moléculas de polímero, así como introducir ramificaciones.

- 15 Los polímeros de polivinilamida de partida solubles en agua pueden formarse mediante cualquier procedimiento de polimerización adecuado.

El peso molecular promedio de la polivinilamida antes del tratamiento con un dialdehído puede oscilar entre 500 y 5.000.000 o incluso 10.000.000 Dalton. Por ejemplo, el peso molecular promedio puede ser superior a 25.000, más preferiblemente puede oscilar entre 50.000 y 200.000, 25.000 y 100.000, 200.000, 300.000, 400.000 ó 500.000.

Combinaciones

- 20 Existen varias combinaciones que abarca la invención:

Una combinación del primer aducto y el segundo aducto tal como se definió anteriormente. Los aductos pueden prepararse por separado y luego combinarse en una premezcla acuosa. Los aductos también pueden prepararse simultáneamente y añadirse como una premezcla acuosa a la composición de fabricación celulósica o como un recubrimiento a papel o cartón.

- 25 También son posibles combinaciones de la polivinilamina no funcionalizada en combinación con polivinilamida glioxalada.

La polivinilamina no funcionalizada es polivinilamina que no se ha tratado con un dialdehído para formar un aducto.

- 30 Los aductos primero y segundo pueden formarse a partir de algunos monómeros comunes pero normalmente los aductos primero y segundo se formarán a partir de diferentes monómeros tal como se explicó anteriormente. La razón en peso del primer y el segundo aducto puede variar desde 1:10 hasta 10:1. Sin embargo, lo más normalmente la razón en peso de los aductos variará desde 1:5 hasta 5:1, de 1:4 a 4:1, de 1:3 a 3:1 y de 2:1 a 1:2.

Pueden combinarse combinaciones de polivinilamina (glioxalada o no glioxalada) con polivinilamida glioxalada tal como se sugirió anteriormente para las combinaciones de aducto.

- 35 Con respecto a las combinaciones de polivinilamina y polivinilamida reactiva celulósica, los pesos moleculares promedio de polivinilamina de partida (antes del tratamiento con un dialdehído) y polivinilamida de partida (antes del tratamiento con un dialdehído), cada polímero puede caracterizarse independientemente por un peso molecular diferente. Por ejemplo, la polivinilamina puede tener un peso molecular promedio de 200.000 a 500.000 mientras que la polivinilamida puede tener un peso molecular promedio de 50.000 a 150.000.

La polivinilamina puede tener un peso molecular promedio inferior o superior al de la polivinilamida.

- 40 Agente reactivo con celulosa

El agente reactivo con celulosa comprenderá un compuesto que tiene al menos funcionalidad dialdehído.

Los reactantes reactivos con celulosa se seleccionan del grupo que consiste en glioxal, glutaraldehído, furandialdehído, 2-hidroxiadipaldehído, succinaldehído, almidones de dialdehído, compuestos diepoxídicos, y combinaciones de los mismos.

- 45 Glioxal es el reactante reactivo con celulosa preferido.

La razón molar de amida (en el polímero de polivinilamida) con respecto al agente reactivo con celulosa variará desde 12:1 hasta 2:1, por ejemplo, de 10:1 a 2,5:1, de 6:1 a 2,5:1 y de 6:1 a 3:1.

La razón molar para la amina (en el polímero de polivinilamina) con respecto al agente reactivo con celulosa variará desde 1:4 hasta 15:1. De manera más normal se prevé una razón molar de 2:1 a 10:1 de amina con respecto al agente reactivo con celulosa.

Condiciones de reacción

Preferiblemente, las condiciones de reacción para la formación tanto del primer como del segundo aducto son sustancialmente acuosas. Sin embargo, también se prevé la emulsión inversa.

La adición de base o cambio del pH por encima de 7 es el método más común de catalizar la reacción de glioxalación de una polivinilamida. Preferiblemente, en general se considera que un intervalo de pH de 7 a 13 es un entorno catalítico para la reacción. Por ejemplo, un intervalo de pH de 8 a 12 es especialmente apropiado.

El polímero de polivinilamina reacciona con glioxal a lo largo de un amplio intervalo de pH, y puede no ser necesario catalizarlo con base. Por tanto la reacción de la polivinilamina puede tener lugar en condiciones básicas, ácidas o neutras.

Alternativamente, puede añadirse una disolución de tampón de pH concentrada para mantener el pH.

El polímero de polivinilamina reacciona con glioxal a temperaturas moderadas para formar aductos en el plazo de pocas horas. Normalmente, el primer aducto puede formarse a temperaturas inferiores a 50°C o 40°C y lo más normalmente a temperatura ambiente. Por tanto el primer aducto puede formarse a temperaturas que oscilan entre 5°C y 40°C. A estas temperaturas, la formación del primer aducto se completa en el plazo de 1 minuto a 90 minutos, más normalmente de 5 minutos a 1 hora.

El polímero de polivinilamida y polivinilamina puede formarse antes de la glioxalación.

La formación del segundo aducto (la glioxalación de polivinilamida) normalmente se llevará a cabo a concentración de polivinilamida baja pero también puede llevarse a cabo a concentraciones que oscilan entre el 5 y el 25% en peso.

El método de concentración baja para la preparación de la polivinilamida glioxalada se da a conocer en la solicitud de publicación estadounidense en tramitación junto con la presente n.º 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 con celulosa puede variar desde el 0,2% hasta el 4,5% en peso del polímero de polivinilamida, del 0,3% en peso a menos del 4,0% en peso, del 0,5 al 3,5 o del 1,0 al 3,0 o del 1,5 al 2,5% en peso basándose en el peso del polímero de vinilamida de partida.

La formación del primer aducto (la glioxalación de la polivinilamina) puede llevarse a cabo a casi cualquier concentración siempre que la reacción no se vuelva demasiado viscosa o gel. Normalmente, la glioxalación de polivinilamina se verá afectada por el grado de hidrólisis de la N-vinilformamida y el Mw del polímero. Por ejemplo, un polímero de N-vinilformamida con un Mw de aproximadamente 350.000 e hidrolizado al 30% puede llevarse a cabo a una concentración (polímero de polivinilamina) del 0,1 al 4% en peso, del 0,5 al 3,5% en peso o del 1 al 3,0% en peso. Por ejemplo, la concentración de polímero de vinilamina durante la formación de aducto es inferior al 4% en peso, inferior al 3,5 o al 3,0% en peso o inferior al 2 o al 1,5% en peso o incluso del 1,0% en peso.

Sin embargo, cuando se forman el primer y el segundo aducto simultáneamente la concentración de la polivinilamida de partida y la polivinilamina de partida se mantienen normalmente "bajas". Es decir, por ejemplo, la concentración total tanto para la polivinilamida de partida como para la polivinilamina de partida puede variar desde el 0,1% hasta el 4,5% en peso, del 0,3% en peso a menos del 4,0% en peso, del 0,5 al 3,5 o del 1,0 al 3,0, del 1,0 al 2,0, o del 1,5 al 2,5% en peso de ambos polímeros de partida (sólidos de polímero de partida total) basándose en el peso total de la mezcla de reacción.

La concentración del polímero de vinilamina o vinilamida puede ser inferior al 4% en peso, puede ser inferior al 3% en peso o puede ser inferior al 2% en peso de la mezcla de reacción en cualquier momento durante la formación del aducto.

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

Se han encontrado ventajas relacionadas con el procedimiento y la composición cuando se realizan procedimientos

de glioxalación a concentraciones significativamente inferiores a las típicas

Una de las ventajas de la glioxalación a bajas concentraciones es la capacidad de glioxalar un polímero de vinilamida de peso molecular promedio relativamente alto sin gelificación prematura del aducto glioxalado. Por ejemplo, la mayor parte de la bibliografía muestra a modo de ejemplo reacciones de glioxalación en las que el polímero de vinilamida de partida tiene un peso molecular promedio que oscila entre 5.000 y aproximadamente 10.000 a concentraciones de polímero de vinilamida que oscilan entre el 8 y el 12% en peso. A estas concentraciones (8-12) la reacción de glioxalación de un peso molecular relativamente alto del polímero de vinilamida de partida ($\Rightarrow$ 25.000) gelificará prematuramente provocando una glioxalación incompleta del polímero de partida y generando un gel insoluble. Al glioxalar a concentraciones bajas, ahora se dispone de un medio para glioxalar una polivinilamida de partida de peso molecular relativamente alto ($\Rightarrow$ 25.000 o $>$ 50.000) que a su vez proporciona mejor rendimiento sobre papel o cartón.

Además, cuando se realiza esta reacción a una baja concentración, también es posible realizar una "glioxalación doble" sin formar disoluciones altamente viscosas. Por ejemplo, puede glioxalarse simultáneamente una mezcla de reacción que comprende una polivinilamida y una polivinilamina. Esta glioxalación doble no habría sido posible a concentraciones de polivinilamida típicas. Al realizar las reacciones (formación de aducto doble) por debajo de por ejemplo el 4% en peso, por debajo del 3% en peso o por debajo del 2% en peso del peso total de los sólidos del polímero de partida (polivinilamida y polivinilamina), la viscosidad de los aductos formados se mantienen a una viscosidad manejable y se produce una resina de resistencia en húmedo y/o en seco mejorada.

Monitorización de la formación de aducto

En los procedimientos de la técnica anterior, la formación de aducto entre el polímero de vinilamida y glioxal se monitoriza midiendo la viscosidad de la reacción a lo largo del tiempo. Una vez que se logra un cierto aumento de la viscosidad para un polímero de vinilamida particular, se extingue la reacción mediante dilución y/o adición de ácido.

Sin embargo, a las presentes concentraciones de polivinilamida y/o polivinilamina sólo se observa un aumento muy moderado de la viscosidad, una ligera reducción de la viscosidad o ningún aumento en absoluto. El inventor ha observado que a medida que avanza la glioxalación del polímero de vinilamida durante el método de la invención, la turbidez de la disolución de reacción aumenta. Por tanto el presente método de la invención puede seguir la reacción de glioxalación con un turbidímetro o un viscosímetro.

Por tanto, la formación de aducto puede determinarse midiendo el cambio de la turbidez o de la 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 de la turbidez (medición de la glioxalación) para un polímero de vinilamida o vinilamina particular. Por tanto, por ejemplo, un polímero de vinilamida con un peso molecular promedio de 100.000 puede proporcionar una turbidez de 0 a 5 NTU (unidades nefelométricas) al comienzo de la reacción (T_0) y un cambio de la turbidez de entre 2 a 1000 NTU en el punto final predeterminado. Una vez que la turbidez de la mezcla de reacción ha aumentado en de 2 a 1000 NTU puede extinguirse la reacción para evitar la reacción adicional.

Se conocen bien en la técnica viscosímetros y turbidímetros. Por ejemplo el turbidímetro SURFACE SCATTER 7SC es un instrumento de monitorización continua diseñado para medir la turbidez en fluidos. El diseño del instrumento se basa en el principio nefelométrico, en el que se mide luz dispersada por partículas suspendidas en el fluido para determinar la cantidad relativa de materia particulada en el fluido.

Durante la glioxalación de la polivinilamida o polivinilamina en la que se produce un cambio de viscosidad (aumento o reducción) puede monitorizarse el grado de reacción mediante el cambio de viscosidad.

La viscosidad se mide normalmente durante la reacción usando el adaptador UL para un viscosímetro de la serie BROOKFIELD LV. El adaptador UL no tiene número de cabezal. Sólo es posible un ajuste. Se retira la base de la copa del adaptador y se coloca el conjunto directamente en la mezcla de reacción. Se registran mediciones de la viscosidad automáticamente cada segundo durante el periodo de la reacción catalizada. El viscosímetro se ajusta a una velocidad de 60 rpm y la temperatura de la mezcla de reacción se mantiene a 25°C.

Modo continuo o discontinuo

Los polímeros de polivinilamina reactivos con celulosa y/o la polivinilamida pueden sintetizarse en un modo continuo o discontinuo. El procedimiento de la invención es particularmente favorable para su 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.

Otras variables que afectan la velocidad de la glioxalación incluyen, pero no se limitan a, pH, temperatura, peso molecular del polímero de vinilamida, peso molecular del polímero de vinilamina, concentración de la mezcla de reacción, razón molar entre polímero de vinilamida y glioxal, constitución molar en amida del polímero de vinilamida, constitución molar en amina de la polivinilamina y la presencia de sustancias que interfieren con la reacción.

- 5 La reacción se realiza normalmente a temperaturas ambientales. Sin embargo la reacción puede llevarse a cabo mediante el procedimiento de la invención a lo largo de un amplio intervalo de temperatura.

El periodo de reacción variará dependiendo de la concentración, temperatura y pH, así como otros factores.

- 10 Otros aditivos convencionales que pueden añadirse a la reacción de glioxalación son agentes quelantes para retirar inhibidores de la polimerización, ajustadores del pH, iniciadores, tampones, tensioactivos y otros aditivos convencionales.

Aplicación de aductos de polímeros

- 15 Los aductos o combinaciones de aductos pueden usarse en la fabricación de papel como disoluciones acuosas diluidas. Las disoluciones acuosas pueden aplicarse a papel preformado mediante el método de tina o de impregnación, o mediante adición de las disoluciones directamente a suspensiones fibrosas de fabricación de papel en cualquier punto en el procedimiento de fabricación de papel en el que se aplican habitualmente en resinas de resistencia en húmedo y en seco.

Las combinaciones de aductos pueden aplicarse simultáneamente o bien como una combinación formada antes de la adición a la fibra de pulpa en el procedimiento de fabricación de papel o bien por separado pero añadirse simultáneamente en la etapa de acabado en húmedo del procedimiento de fabricación de papel.

- 20 Los aductos de polivinilamina y/o polivinilamida reactivos con celulosa pueden aplicarse o incorporarse en la etapa de acabado en húmedo del procedimiento de fabricación de papel o aplicarse al papel húmedo.

Los aductos se forman antes de la adición en la etapa de acabado en húmedo del procedimiento de fabricación de papel o se aplican al papel seco o húmedo.

- 25 Los aductos glioxalados pueden añadirse en la pasta fina o espesa. Cuando se añade a la pasta fina puede añadirse antes de la bomba de ventilador o tras la bomba.

Se confiere una cantidad sustancial de resistencia en húmedo o en seco con tan sólo el 0,05% en peso de la polivinilamida glioxalada o polivinilamina glioxalada, basándose en el peso de la fibra en seco de la composición de fabricación.

- 30 Por ejemplo, se prevén dosificaciones del peso total de polivinilamida glioxalada y polivinilamina glioxalada de 0,1 a 20 (0,05 -10 kg/tonelada métrica) libras de polímero seco por tonelada de composición de fabricación seca, de 1 a 12, (0,5 -6 kg/tonelada métrica), de 1 a 9 (0,5-4,5 kg/tonelada métrica), de 1 a 8 (0,5-4 kg/tonelada métrica) libras de polímero seco por tonelada de composición de fabricación seca. Se prevén intervalos más típicos de 1,5 a 6 (1,0-3 kg/tonelada métrica) libras de polímero seco por tonelada de composición de fabricación seca.

- 35 La aplicación del primer aducto o combinaciones del primer aducto y segundo aducto a papel o cartón húmedo puede lograrse mediante cualquier medio convencional. Los ejemplos incluyen, pero no se limitan a, prensa encoladora, relleno, pulverización, inmersión, impresión o recubrimiento por cortina.

El primer aducto o combinaciones de primer aducto y segundo aducto se absorben por las fibras de fabricación de papel a valores de pH que oscilan entre aproximadamente 3,5 y aproximadamente 8.

- 40 Los siguientes ejemplos describen ciertas realizaciones de esta invención, pero la invención no se limita a los mismos.

Ejemplos

Ejemplo 1 (comparativo)

- 45 Un polímero de vinilamida con un Mw de 100.000 formado a partir de acrilamida y cloruro de dialdimetilamonio en una razón de 90/10 en peso se glioxala al 2% en peso de sólidos con una concentración de polímero de vinilamida de aproximadamente el 1,7% en peso. La razón molar amida:glioxal para la reacción de glioxalación es de 4:1. La viscosidad de partida antes de la glioxalación es de 4,05 cps. La viscosidad tras la glioxalación es de 4,75 cps. La

reacción se sigue monitorizando la turbidez. La turbidez de partida es de 4,4 NTU y la turbidez final es de 13,1 NTU.

Las unidades NTU se determinan usando un turbidímetro HACH 2100P.

Ejemplo 2 (comparativo)

Se hidroliza al 30% en moles N-vinilformamida disponible comercialmente ($M_w=350.000$) para dar polivinilamina.

5 Ejemplo 3 (comparativo)

Se combinan 70,8 gramos de una disolución acuosa al 12% de polímero de N-vinilformamida hidrolizada al 30% ($M_w=350.000$) con 425 gramos de agua desionizada y se mezclan hasta que son homogéneos. A continuación, se añaden 3,75 gramos de glioxal acuoso al 40% a la disolución de polímero. El pH inicial de la mezcla es de 8,3. Se aumenta el pH de la disolución de reacción a 9,8 con adición gota a gota de hidróxido de sodio acuoso al 5%, y se mantiene a 9,8 durante 30 minutos. A continuación, se reduce el pH de la disolución de reacción a 5,0, y se diluye la disolución con agua desionizada hasta una concentración de sólidos del 0,25%.

Ejemplo 4 (comparativo)

Se combina una disolución acuosa de 6 partes en peso del aducto acabado del ejemplo 1 con 4 partes en peso de un polímero de N-vinilformamida hidrolizado al 30% (ejemplo 2). Se ajustó la concentración de sólidos del polímero de N-vinilformamida hasta el 2,0% antes de combinar con la disolución acuosa del ejemplo 1. Se ajusta el pH de la disolución de polímero combinada a 5,5.

Ejemplo 5 (inventivo)

Para empezar, se combinan 6 partes "en seco" de polímero A en disolución acuosa con 4 partes "en seco" de polímero B. El polímero A es un polímero de vinilamida en disolución acuosa sintetizado mediante polimerización por radicales libres de acrilamida y DADMAC en una razón en peso de 90/10, y tiene un M_w de 100.000. El polímero B es un polímero de N-vinilformamida en disolución acuosa, que se ha hidrolizado de modo que el 30% de los grupos formilo colgantes se han dividido y reemplazado por grupos amino primario y tiene un M_w de 350.000. Tras la combinación de polímeros A y B, se diluye la mezcla con agua desionizada hasta una concentración de sólidos total del 1,7%. A continuación, se añade glioxal acuoso al 40% de modo que existen 15 partes de glioxal "en seco" presentes en la mezcla por cada 85 partes de polímero "en seco". Se mezcla de manera continua la mezcla de reacción y se monitoriza para detectar cambios en el nivel de turbidez. La turbidez de partida de la mezcla de reacción tras la adición de glioxal es de 0,26 NTU. Se aumenta el pH de la disolución mediante adición gota a gota de hidróxido de sodio acuoso al 5%, hasta que se logra un pH de 9,5. Se mantiene el pH a 9,5 mediante adiciones intermitente de hidróxido de sodio al 5%, hasta que se logra una turbidez de 6 NTU. En este momento se realiza una adición gota a gota de ácido sulfúrico acuoso al 5% para reducir el pH a 5,5. Entonces se diluye este aducto de polímero con agua desionizada hasta el 0,25% de sólidos totales para su uso en los estudios de hoja de prueba.

Hojas de prueba

Se lleva a cabo un estudio de hoja de prueba para evaluar la contribución a la resistencia en seco de los ejemplos anteriores. Se evalúan las resinas a 2,5 libras por tonelada basándose en el peso de la suspensión de papel en seco, con 4 hojas de prueba separadas preparadas para cada condición de dosis.

Los parámetros de resistencia sometidos a prueba en el estudio incluyen prueba de compresión de corta duración (STFI), índice de resistencia al estallido y absorción de energía de tracción (TEA).

La STFI se determina usando un instrumento MESSMER-BÜCHEL modelo K455, según el método TAPPI T 826.

La resistencia al estallido de papel se determina mediante TAPPI T-403.

40 La TEA se determina mediante el instrumento Instron modelo 5565, PATPAC D.34

Detalles experimentales

Composición de fabricación: pasta de laboratorio 50/50 (madera dura/ madera blanda) preparada en agua corriente

Refino: 360 CSF

pH de pasta espesa: 7,1

Temp. "de etapa de acabado en húmedo": 125°F (pasta calentada en microondas)

Dilución de la resina: todas las muestras dosificadas al 0,5% de compuesto activo

5 Protocolo de dosificación: Se dosifican las resinas a una suspensión de fibras con una consistencia de sólidos del 2,5%, entonces se mezcla la suspensión durante 10 segundos, seguido por dilución con agua corriente hasta el 0,75% de sólidos en suspensión. Se mezcla la suspensión durante 10 segundos adicionales antes de la formación de la hoja. Se preparan hojas de prueba de 8 pulgadas por 8 pulgadas usando una máquina de hojas de prueba de Noble and Wood. Se comprimen las hojas y se secan en un secador de tambor a 240°F.

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

10 Cada dato a continuación es el promedio de 12 resultados de prueba, es decir 4 hojas de prueba con 3 repeticiones de cada prueba por hoja.

Los resultados de las hojas de prueba se notifican en la tabla 1.

El término índice se refiere a un procedimiento mediante el cual se dividen los resultados de prueba reales entre los pesos de resma reales de las hojas de prueba para eliminar el error introducido por variaciones en pesos de resma de hojas de prueba individuales.

15 Tabla 1. Resultados de hojas de prueba

Ejemplo	TEA (Julios/metro ²)	Índice de resistencia al estallido (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

El blanco es el papel preparado mediante el mismo procedimiento que las demás muestras (1 a 5), excepto porque no se añaden polímeros.

REIVINDICACIONES

1. Combinación premezclada de aductos primero y segundo reactivos con celulosa, comprendiendo el primer aducto una composición de primer aducto de polivinilamina reactivo con celulosa que comprende un producto de reacción de una polivinilamina de partida con al menos un dialdehído, en la que la polivinilamina de partida es un polímero formado a partir de N-vinilformamida o N-vinilacetamida hidrolizándose el polímero al menos parcialmente para conferir un grado de funcionalidad amino primario, antes de la reacción con el dialdehído, y comprendiendo el segundo aducto el producto de reacción de un dialdehído con una polivinilamida de partida, con la condición de que los aductos reactivos con celulosa primero y segundo son diferentes.
2. Combinación premezclada según la reivindicación 1, en la que el polímero parcialmente hidrolizado se hidroliza desde el 1 hasta el 100% en moles.
3. Combinación premezclada según la reivindicación 1, en la que el dialdehído se selecciona del grupo que consiste en glioxal, glutaraldehído, furandialdehído, 2-hidroxiadipaldehído y succinaldehído, preferiblemente glioxal.
4. Combinación premezclada según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la concentración de polivinilamina de partida durante la formación del producto de reacción es inferior al 4% en peso, más preferiblemente inferior al 3,5 o al 3,0% en peso o, lo más preferiblemente inferior al 2% en peso o inferior al 1,5% en peso, de la mezcla de reacción en cualquier momento durante la formación del aducto.
5. Combinación premezclada según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la formación de aducto tiene lugar en una microemulsión, emulsión inversa o en una disolución sustancialmente acuosa en la que la presencia de aceites orgánicos no supera el peso del polímero de vinilamida o vinilamina.
6. Combinación premezclada según la reivindicación 5, en la que la microemulsión o emulsión inversa tiene un tamaño de partícula que oscila entre 25 nm y 2000 nm.
7. Combinación premezclada según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la polivinilamida de partida es un polímero o copolímero formado a partir de al menos (met)acrilamida, N-alquil(met)acrilamida o mezclas de las mismas.
8. Combinación de al menos un primer y un segundo aducto, formándose los aductos simultáneamente haciendo reaccionar una mezcla de una polivinilamina de partida y una polivinilamida de partida con un dialdehído, en la que la polivinilamina es un polímero formado a partir de N-vinilformamida o N-vinilacetamida hidrolizándose el polímero al menos parcialmente para conferir un grado de funcionalidad amino primario, antes de la reacción con el dialdehído y la polivinilamida es un polímero formado a partir de una amida etilénicamente insaturada tal como (met)acrilamida, N-alquil(met)acrilamida o mezclas de las mismas.
9. Combinación según la reivindicación 8, en la que la concentración total de la polivinilamina de partida y la polivinilamida de partida son inferiores al 4 por ciento en peso, preferiblemente inferiores al 3,5 por ciento en peso, lo más preferiblemente inferiores al 3 por ciento en peso y especialmente inferiores al 2 o al 1,5 por ciento en peso, de la mezcla de reacción en cualquier fase durante las reacciones del primer y el segundo aducto.
10. Combinación según la reivindicación 8 ó 9, en la que el peso molecular promedio tanto de la polivinilamina de partida como de la polivinilamida de partida son independientemente superiores a 25.000 Dalton, preferiblemente que oscilan entre 25.000 y 500.000.
11. Combinación según la reivindicación 10, en la que el peso molecular promedio de la polivinilamina de partida oscila entre 200.000 y 500.000.
12. Combinación según la reivindicación 10 u 11, en la que el peso molecular de la polivinilamida de partida oscila entre 50.000 y 200.000.
13. Combinación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en la que los aductos primero y segundo se definen respectivamente como una polivinilamina glioxalada y una polivinilamida glioxalada.
14. Papel o cartón que incorpora la combinación de aductos según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.
15. Método para aumentar la resistencia en húmedo o en seco de papel o cartón que comprende las etapas de:
 - a) proporcionar una suspensión acuosa de fibras celulósicas;

- b) añadir la combinación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 a la suspensión celulósica acuosa;
- c) formar una banda a partir de la suspensión acuosa formada en la etapa b); y
- d) secar la banda.

16. Método para aumentar la resistencia en húmedo o en seco de papel o cartón que comprende las etapas de:

- 5 a) pulverizar, recubrir o aplicar de otro modo la combinación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 sobre una banda, papel o cartón húmedo; y
- b) secar la banda, papel o cartón húmedo recubierto.