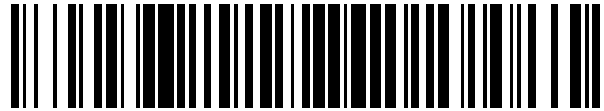


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 427 539**

51 Int. Cl.:

C08G 73/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2002 E 02792485 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2013 EP 1458789**

54 Título: **Resinas de poliamida basadas en acrilato de metilo-diamina y procedimientos de producción de las mismas**

30 Prioridad:

27.12.2001 US 32651

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

30.10.2013

73 Titular/es:

**HERCULES INCORPORATED (100.0%)
500 Hercules Road
Wilmington, DE 19808, US**

72 Inventor/es:

**CHENG, HUAI N.;
GU, QU-MING;
MASLANKA, WILLIAM W.;
MICHEL, ARMIN y
STAIB, RONALD R.**

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 427 539 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

Resinas de poliamida basadas en acrilato de metilo-diamina y procedimientos de producción de las mismas

CAMPO TÉCNICO Y APLICABILIDAD INDUSTRIAL DE LA INVENCIÓN

5 La presente invención se refiere a prepolímeros de poliamida, a polímeros de poliamida, a un procedimiento para producir prepolímeros de poliamida y polímeros de poliamida, y las resinas resultantes de reaccionar un polímero de poliamida con una epihalohidrina. Las resinas de la presente invención pueden usarse como resinas de resistencia en húmedo y/o adyuvantes de plisado en la industria de la fabricación del papel, además de aditivos superficiales para lana.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

10 En la industria del papel, las poli(aminoamidas) hechas de adipato y dietilentriamina (DETA) se usan comúnmente como prepolímeros para la preparación de polímeros de poliamida y, por último lugar, resinas de resistencia en húmedo (por ejemplo H.H. Espy, *TAPPI J.*, 78, 90 (1995)). Normalmente, para producir una resina, un polímero de poliamida se trata con epíclorhidrina, que reacciona con la amina secundaria sobre el esqueleto del polímero de poliamida para formar azetidinio, clorhidrina, epóxido u otras funcionalidades necesarias para auto-reticular y hacer reaccionar con la fibra de la pulpa. A pesar del uso de este polímero todavía se están buscando otras poli(aminoamidas) con novedosas estructuras.

20 La patente de EE.UU. 3.159.612 (Tsou y col., '612), la patente de EE.UU. 3.305.493 (Emmons) y la patente británica 1.051.579 (Tsou y col., '579) describen la síntesis de polímeros de poliamida alternativos; sin embargo, cada uno enseña un procedimiento en el que se obtienen estructuras de polímero diferentes y pesos moleculares diferentes a aquellos contemplados por la presente invención. Más particularmente, Tsou y col. usan un procedimiento de reacción de una etapa que implica una diamina y un éster acrílico o metacrílico. Emmons describe un procedimiento que tiene "dos etapas"; sin embargo, ambos reactantes (una diamina y un éster acrílico o metacrílico en una relación molar 1:1) se añaden todos de una vez. Así, excepto posiblemente con respecto a la temperatura de reacción (en el caso del éster acrílico), las "dos etapas" son en realidad idénticas y, por tanto, en realidad solo son una etapa. En realidad, Emmons indica que las "dos etapas" pueden producirse al mismo tiempo o simultáneamente.

30 Existen varios problemas en la técnica anterior que son tratados por la presente invención. Más específicamente, los procedimientos de la técnica anterior generan polímeros que tienen disposición al azar de residuos de monómeros y tienen menos flexibilidad en el diseño de la estructura de poliamida y optimización de propiedades. Todavía además, los polímeros hechos según la técnica anterior tienen bajos pesos moleculares, que producen niveles inferiores a los óptimos de la resistencia en húmedo.

RESUMEN DE LA INVENCIÓN

35 La presente invención contempla prepolímeros de poliamida, polímeros de poliamida, un procedimiento de múltiples etapas para la síntesis de prepolímeros de poliamida y polímeros de poliamida usando acrilatos y al menos un monómero que contiene al menos dos aminas primarias (denominado en lo sucesivo "diamina"), y resinas resultantes de hacer reaccionar un polímero de poliamida de la presente invención con una epihalohidrina, como se define en las reivindicaciones adjuntas.

40 La presente invención se refiere a un procedimiento que comprende las etapas de: (a) la adición de Michael de una primera diamina a un acrilato, formando así una mezcla de reacción que contiene un producto de reacción de prepolímero intermedio de diéster o diácido que contiene amina; y (b) llevar a cabo la aminólisis y polimerización usando cualquiera de los dos procedimientos, Procedimiento (b1) o Procedimiento (b2). El Procedimiento (b1) comprende añadir una segunda diamina a la mezcla de reacción y calentar la mezcla de reacción a una temperatura elevada durante un periodo de tiempo que oscila de aproximadamente 2 horas a aproximadamente 8 horas. El Procedimiento (b2) añade una segunda diamina a la mezcla de reacción e introduce una enzima, que actúa de catalizador, en la mezcla de reacción, que entonces se calienta a una temperatura elevada. Preferentemente, la enzima introducida en el Procedimiento (b2) en la reacción de polimerización es una enzima hidrolasa, en la que se usa aproximadamente del 0,1 % a aproximadamente el 10 % en peso de la enzima, con respecto al peso total de los monómeros (diamina y acrilato). El producto de reacción final resultante de un procedimiento de la presente invención puede ser tanto un polímero de condensación lineal como ramificado que tiene un peso molecular que oscila de aproximadamente 1490 a aproximadamente 200.000 Dalton y una polidispersidad (M_w/M_n) que oscila de aproximadamente 2,0 a aproximadamente 10,0.

55 Un procedimiento para la preparación de una resina de poliamida que comprende las etapas de (i) hacer reaccionar el producto de reacción final, un polímero de poliamida, con una epihalohidrina, y (ii) dejar que la reacción avance estando

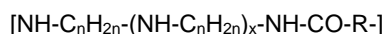
el producto de reacción final reticulado consigo mismo.

5 Un objetivo de la presente invención es sintetizar y desarrollar estructuras de poliamida regio-regulares que contienen una alta proporción de grupos de amina secundaria con respecto a carbonos sobre las unidades de repetición de polímeros y tienen un alto peso molecular, además de proporcionar un procedimiento para la síntesis de aquellos polímeros de poliamida, prepolímeros de poliamida y por último resinas que se hicieron reaccionar con una halohidrina.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE UNA REALIZACIÓN PREFERIDA DE LA INVENCION

10 La presente invención contempla prepolímeros de poliamida, polímeros de poliamida, un procedimiento de múltiples etapas para la síntesis de polímeros de poliamida, además de prepolímeros de poliamida usando acrilatos y al menos un monómero que contiene al menos dos aminas primarias, y resinas resultantes de hacer reaccionar un polímero de poliamida de la presente invención con una epihalohidrina.

15 Hay varias ventajas distintas conferidas por la presente invención. Primera, el desarrollo de un procedimiento de múltiples etapas permite la producción de estructuras de poliamida más generales que la que actualmente se encuentra en la materia, proporcionándose así mayor flexibilidad en el diseño de estructuras y optimización de propiedades de forma que haya un intervalo más amplio de posibles estructuras de polímero. Segunda, el uso opcional de diferentes diaminas en las etapas (a) y (b) proporciona además mayor flexibilidad en el diseño de la estructura de poliamida y optimización de propiedades. Sin embargo, incluso cuando la misma diamina se use en ambas etapas de reacción (a) y (b), la presente invención se diferencia de la técnica anterior. Por ejemplo, según la técnica anterior, si la diamina es $\text{NH}_2\text{-C}_n\text{H}_{2n}\text{-(NH-C}_n\text{H}_{2n})_x\text{-NH}_2$ y R es un resto alquileo $\text{C}_2\text{-C}_6$, la unidad de repetición de polímero es:



en la que $0 \leq x \leq 6$, y $2 \leq n \leq 10$. Para visualización más fácil, W se ha indicado $[\text{NH-C}_n\text{H}_{2n}\text{-(NH-C}_n\text{H}_{2n})_x\text{-NH}]$. Así, la misma unidad de repetición es:

25 $[\text{W-CO-R-}]$

Sin embargo, si el procedimiento de la presente invención utiliza los materiales de partida anteriormente indicados, se obtiene una secuencia de repetición de polímeros diferente, por ejemplo:



30 Una tercera ventaja de la presente invención es que se generan polímeros típicos en la técnica que tienen una disposición al azar de residuos de monómero, mientras que el procedimiento de la presente invención genera polímeros de poliamida que tienen estructuras de polímero discretas y regio-regulares. Estos polímeros regio-regulares y discretos son ventajosos debido a que permiten diseñar estructuras con mayor especificidad y, por tanto, aumentan la probabilidad de mayores números de polímeros que tienen una funcionalidad particular. La cuarta ventaja de la presente invención es que los polímeros de poliamida sintetizados según procedimientos típicos conocidos en la técnica (por ejemplo, Emmons) tienen bajos pesos moleculares (aproximadamente 300 a 1000 Dalton), mientras que los polímeros de poliamida de la presente invención tienen mayores pesos moleculares (al menos 1490 Dalton, pero normalmente mucho mayores), que proporcionan resistencia en húmedo mejorada.

40 Obsérvese que en comparación con polímeros de ácido adípico-DETA convencionales (por ejemplo, Espy, 1995), la presente invención proporciona polímeros de poliamida que tienen al menos una amina secundaria adicional por unidad de repetición si se usa la misma diamina como materiales de partida, permitiendo así que el polímero reaccione con una epihalohidrina y permitiendo la reticulación del polímero. Los prepolímeros de poliamida según la presente invención, tal como aquellos hechos usando acrilato de metilo y dietilentriamina (DETA) o dipropilentiamina (DPTA), tienen una amina secundaria para cada aproximadamente 3-5 carbonos, mientras que en el esqueleto de un prepolímero de adipato/DETA convencional, sintetizado por la polimerización de ácido adípico y DETA, solo hay 1 amina secundaria para cada 10 carbonos sobre las unidades de repetición del polímero. El nivel de funcionalidad sobre el esqueleto de una resina es, en cierto grado, determinante de la eficiencia de la resina como agente de resistencia en húmedo, y ya que la auto-reticulación y reacciones con la fibra de pulpa contribuyen cada una a propiedades de resistencia en húmedo, una mayor proporción de estas funcionalidades sobre una resina puede producir una resina más eficiente debido a que hay una mayor proporción de aminas secundarias libres en el esqueleto de polímero que pueden reaccionar con una epihalohidrina para proporcionar altos niveles de funcionalidades azetidinio y/o epóxido. Así, se desea tener una mayor proporción de la amina secundaria sobre el esqueleto de un prepolímero de poliamida debido a que esta proporción se refiere a las propiedades de uso final de la resina.

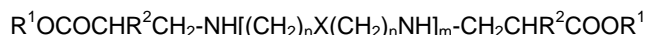
El término "regio-regular", como se usa en el presente documento, se refiere a la disposición de repeticiones bien definida de los residuos de monómero para formar una estructura de polímero. Es a diferencia de disposición "al azar", que indica la co-existencia de diversas composiciones y/o estructuras.

5 La presente invención contempla un procedimiento de síntesis que tiene al menos dos etapas químicamente distintas para la síntesis de prepolímeros de poliamida y polímeros de poliamida en el que el procedimiento comprende las etapas de: (a) añadir una primera diamina a un acrilato formando así una mezcla de reacción, en el que la diamina y el acrilato están en una relación de aproximadamente 1:2 respectivamente, y producir un producto de reacción de prepolímero intermedio de diéster o diácido que contiene amina; y (b) añadir una segunda diamina al producto de reacción de la etapa (a) y permitir que avance la polimerización hasta que se complete, formando así un producto de reacción final. Las etapas (a) y (b) pueden realizarse por separado o *in situ*, con o sin la purificación del prepolímero de reacción intermedio de diéster o diácido. El procedimiento de síntesis se realiza normalmente puro, sin embargo, también puede utilizar un disolvente orgánico o disolución acuosa que comprende hasta aproximadamente el 30 % de agua.

15 La etapa (a) es la adición de Michael de una primera diamina a un acrilato para formar un diéster o diácido que contiene amina, en la que la relación molar es aproximadamente 1:2, respectivamente.

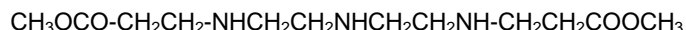
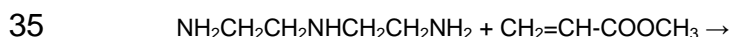
20 Además, la secuencia de la adición de la primera diamina con respecto al acrilato y la estequiometría de estos reactantes es crítica. Preferentemente, la adición de Michael (etapa (a)) se realiza añadiendo gradualmente, durante aproximadamente 20-60 minutos, 2 moles de un acrilato a 1 mol de una primera diamina a temperatura ambiente, por ejemplo, aproximadamente 20 °C a aproximadamente 30 °C, en ausencia de un disolvente, o en presencia de tanto alcohol como agua. La adición de agua a la mezcla de reacción potencia la tasa de la adición de Michael. Sin embargo, en la etapa (a), la adición simultánea del acrilato y la primera diamina es aceptable, y de hecho preferida, cuando se usa una diamina que contiene agua durante la reacción de adición de Michael.

25 En un sentido general y representativo, el producto resultante de la etapa (a) es un producto de reacción de prepolímero intermedio, también contemplado por la presente invención, que tiene la fórmula:



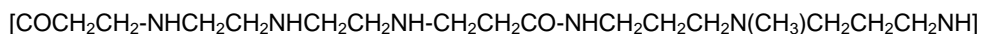
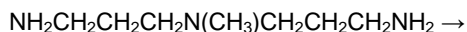
30 en la que R¹ está seleccionado del grupo que consiste en grupo alquilo C₁-C₆ sustituido, grupo alquilo C₁-C₆ sin sustituir e hidrógeno; R² está seleccionado del grupo que consiste en H y grupo alquilo C₁-C₂; X está seleccionado del grupo que consiste en O, NH, S, CH₃N-, alquilo (C₁-C₆) y arilo; n oscila de 1-10; y m oscila de 1-6. Más preferentemente, R¹ es un grupo metilo y R² es hidrógeno.

Por ejemplo, la reacción de DETA y acrilato de metilo da el siguiente producto:



40 La etapa (a) es una reacción exotérmica y, por tanto, el recipiente de reacción debe enfriarse mediante cualquier medio adecuado conocido en la técnica. Preferentemente, la temperatura de reacción para la etapa (a) está en el intervalo de aproximadamente 10 °C a aproximadamente 60 °C, más preferentemente aproximadamente 15 °C a aproximadamente 40 °C, y lo más preferentemente aproximadamente 20 °C a aproximadamente 30 °C.

45 La etapa (b) de la presente invención, que comprende la aminólisis y polimerización, se lleva a cabo usando cualquiera de los dos procedimientos, Procedimiento (b1) o Procedimiento (b2). En los Procedimientos (b1) y (b2), la segunda diamina puede ser tanto la misma diamina como una diamina diferente a la que se usó en la etapa (a). Por ejemplo, la reacción de DETA-diéster de acrilato con N-metil-bis(aminopropil)amina (MBAPA) daría el siguiente producto:



50 El Procedimiento (b1) comprende preferentemente añadir una segunda diamina, en aproximadamente la misma cantidad molar que la primera diamina usada en la etapa (a), a la mezcla de reacción de la etapa (a) y calentar esta mezcla de reacción a una temperatura elevada en el intervalo de aproximadamente 70 °C a aproximadamente 140 °C, preferentemente a una temperatura de aproximadamente 130 °C, durante un periodo de tiempo que oscila de

aproximadamente 2 horas a aproximadamente 8 horas. Este tiempo de reacción es parcialmente determinante del peso molecular del producto de reacción final, en el que un mayor tiempo de reacción generalmente se corresponde con un mayor peso molecular. El tiempo de reacción puede ajustarse para proporcionar un producto de reacción final que tiene el peso molecular apropiado para la aplicación deseada. El progreso de la polimerización puede evaluarse monitorizando el aumento de viscosidad de la disolución acuosa. Normalmente, al principio de la reacción, el producto no tiene en absoluto viscosidad, pero a medida que avanza la reacción de polimerización la viscosidad aumenta. Puede extraerse una muestra de la mezcla de reacción, en la que puede determinarse la viscosidad de la disolución acuosa, de forma que cuanto mayor sea la viscosidad, mayor será el peso molecular de la poliamida que se produjo.

El Procedimiento (b2) comprende preferentemente añadir una segunda diamina, en aproximadamente la misma cantidad molar que la primera diamina usada en la etapa (a), a la mezcla de reacción de la etapa (a) e introducir una enzima, que actúa de catalizador, en la mezcla de reacción que entonces se calienta a una temperatura elevada que oscila de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 80 °C durante un periodo de tiempo que oscila de aproximadamente 2 horas a aproximadamente 16 horas. Preferentemente, la enzima introducida en el Procedimiento (b2) en la reacción de polimerización es una enzima hidrolasa, más preferentemente cualquier lipasa o proteasa seleccionada del grupo que consiste en plantas, bacterias, hongos y levadura. Todavía más preferentemente, la enzima es una lipasa seleccionada del grupo que consiste en la levadura *Candida antarctica* y *Mucor miehei*, lo más preferentemente la lipasa es la levadura *Candida antarctica*. Preferentemente se usa aproximadamente del 0,1 % a aproximadamente el 10 % en peso de la enzima, con respecto al peso total de los monómeros (diamina y acrilato de alquilo). Más preferentemente se usa de aproximadamente el 0,5 % a aproximadamente el 5 %, y lo más preferentemente de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 3 % en peso de la enzima, con respecto al peso total de los monómeros (diamina y acrilato). La enzima actúa de catalizador para activar el grupo carbonilo del diéster o diácido y para facilitar el ataque nucleófilo por el grupo amino de la diamina, potenciando así la tasa de reacción de la condensación de poliamida. Generalmente, la cantidad de enzima introducida en la mezcla de reacción se corresponde con el peso molecular deseado del polímero, en la que una baja cantidad de enzima produce una reacción lenta, produciendo así un polímero de bajo peso molecular. En cambio, una mayor cantidad de enzima introducida en la mezcla de reacción produce un polímero que tiene un mayor peso molecular. Por ejemplo, en la realización preferida, el uso de aproximadamente el 1 % en peso de la enzima, con respecto al peso total de los monómeros (diamina y acrilato), puede correlacionarse con un peso molecular en el intervalo de aproximadamente 2000-4000, mientras que el uso de aproximadamente el 3 % en peso de la enzima, con respecto al peso total de los monómeros (diamina y acrilato), puede correlacionarse con un peso molecular de aproximadamente 7000 a 240.000.

Ejemplos de acrilatos adecuados contemplados por la presente invención incluyen, pero no se limitan a, acrilatos de alquilo, metacrilatos de alquilo, acrilato de arilo, metacrilatos de arilo, ésteres metílicos, etílicos, propílicos, isopropílicos, butílicos, isobutílicos, *terc*-butílicos, fenílicos y bencílicos de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico y ácido butacrílico, y combinaciones de los mismos. Los acrilatos preferidos son acrilato de metilo (MA), acrilato de etilo, metacrilato de metilo (MMA) y metacrilato de etilo, y combinaciones de los mismos. Los acrilatos más preferidos son acrilato de metilo (MA) y metacrilato de metilo (MMA), y combinaciones de los mismos.

Ejemplos de diaminas adecuadas contempladas por la presente invención incluyen, pero no se limitan a, dietilentriamina (DETA) o sus análogos, N-(3-aminopropil)-1,3-propanodiamina (dipropilentriamina o DPTA), etilendiamina (EDA), 1,6-hexametilendiamina (HMDA), trietilentetramina (TETA), tetraetilenpentamina (TEPA), N-metil-bis(aminopropil)amina (MBAPA), bis(hexametilentriamina) (BHMT), tripropilentetramina, tetrapropilenpentamina, espermina, espermidina, 1-fenil-2,4-pentanodiamina, 2-fenil-1,3-propanodiamina, 2-metil-1,5-pentanodiamina y fenilendiamina, y combinaciones de las mismas. Las diaminas preferidas son dietilentriamina (DETA), dipropilentriamina (DPTA), 1,6-hexametilendiamina (HMDA), trietilentetramina (TETA), N-metil-bis(aminopropil)amina (MBAPA) y bis(hexametilentriamina) (BHMT), y combinaciones de las mismas. Las diaminas más preferidas son dietilentriamina (DETA), dipropilentriamina (DPTA), 1,6-hexametilendiamina (HMDA) y N-metil-bis(aminopropil)amina (MBAPA), y combinaciones de las mismas.

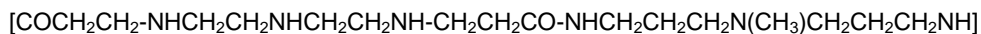
El producto de reacción final, un polímero de poliamida también contemplado por la presente invención, resultante de las etapas (a) y (b) tiene la fórmula:



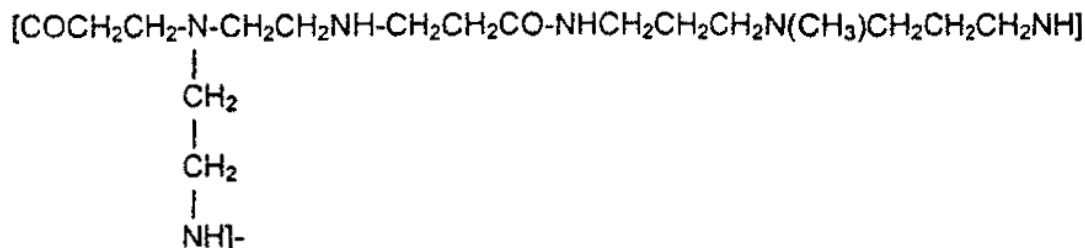
en la que R² está seleccionado del grupo que consiste en H y grupo alquilo C₁-C₂; X está seleccionado del grupo que consiste en O, NH, S, CH₃N-, alquilo (C₁-C₆) y arilo; Y está seleccionado del grupo que consiste en O, NH, S, CH₃N-, alquilo (C₁-C₆) y arilo; n y n' oscilan de 1-10; m y m' oscilan de 1-6; y p oscila de 1-1000. Preferentemente, R² está seleccionado del grupo que consiste en H y metilo; X está seleccionado del grupo que consiste en NH y CH₃N-; Y está seleccionado del grupo que consiste en NH y CH₃N; n y n' oscilan de 2-3; m y m' son 1; y p oscila de 10-100. Más preferentemente, R² es H; X es NH; Y es NH; n y n' oscilan de 2-3; m y m' son 1; y p oscila de 20-100.

El producto de reacción final puede ser tanto un polímero de condensación lineal como ramificado que tiene un peso

molecular que oscila de aproximadamente 1490 a aproximadamente 200.000 Dalton y una polidispersidad (M_w/M_n) que oscila de aproximadamente 2,0 a aproximadamente 10,0. Por ejemplo, la estructura de polímero lineal del producto de reacción de DETA-diéster de acrilato y MBAPA sería:

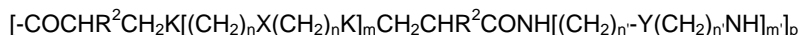


5 Una de las posibles estructuras ramificadas de la misma reacción se facilita del siguiente modo:

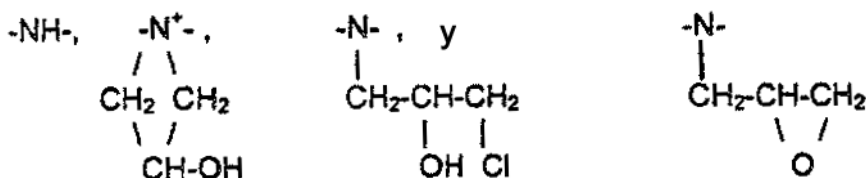


10 El peso molecular del producto de reacción final oscila según la temperatura de reacción, los monómeros específicos usados para la reacción, el tiempo de reacción y la cantidad de enzima incorporada en la mezcla de reacción dependiendo del procedimiento particular utilizado en el procedimiento inventivo. Un polímero funcional típico de la presente invención resultante del procedimiento anteriormente descrito tiene un peso molecular promedio en número (M_n) de aproximadamente 3.500 Dalton, un peso molecular (M_w) que oscila de aproximadamente 9.000 a aproximadamente 14.000 Dalton, una polidispersidad (M_w/M_n) que oscila de aproximadamente 3 a aproximadamente 6 y es generalmente un material semisólido que tiene un color claro.

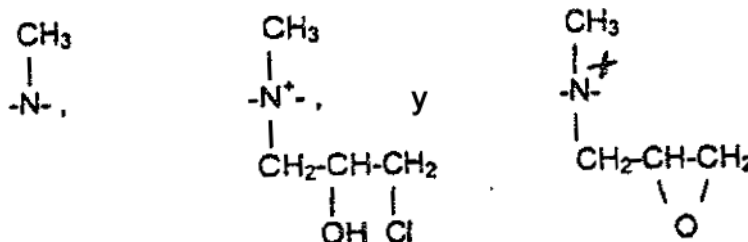
15 La presente invención contempla adicionalmente hacer reaccionar el producto de reacción final con una epihalohidrina, preferentemente epiclorhidrina, produciendo así una resina de poliamida, en la que el polímero tiene la capacidad para reticularse consigo mismo o para reaccionar con otros materiales, tales como papel, pulpa, lana, madera y similares. Un procedimiento para la preparación de una resina de poliamida comprende las etapas de (i) hacer reaccionar el producto de reacción final, un polímero de poliamida, con una epihalohidrina, y (ii) dejar que la reacción avance estando el producto de reacción final reticulado consigo mismo. Cuando los polímeros de la presente invención se tratan con epiclorhidrina bajo las condiciones de reacción apropiadas (es decir, se prefieren aquellas condiciones mostradas en los Ejemplos 8 y 9), las resinas resultantes son resinas catiónicas solubles en agua. La manipulación de temperaturas ayuda en la determinación de la funcionalidad de la resina, por ejemplo, en hacer reaccionar el producto de reacción final con una epihalohidrina, puede producirse a una temperatura de hasta 70 °C, en la que la temperatura puede permanecer constante durante toda la reacción o puede escalonarse de forma que inicialmente se use una baja temperatura y posteriormente se utilice una temperatura elevada. Además, el pH de esta reacción debe ser básico, pudiendo ser el pH inicial 9,0 o superior, con el fin de tener las aminas secundarias no protonadas disponibles para la reacción de alquilación. Sin embargo, no es necesario el control de pH durante la reacción, ya que la disolución de poliamida es inicialmente alcalina. Después de la reacción, el pH tiene que llevarse adicionalmente a condiciones ácidas usando H_2SO_4 o HCl a un pH de aproximadamente 6. Estos tipos de resinas pueden usarse como resinas de resistencia en húmedo y/o adyuvantes de plisado en los procedimientos de fabricación del papel. La resina de poliamida según la presente invención comprende la fórmula:



35 en la que R^2 está seleccionado del grupo que consiste en H y grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_2$; n y n' oscilan de 1-10; m y m' oscilan de 1-6; p oscila de 1-1000; K está seleccionado del grupo que consiste en



X está seleccionado del grupo que consiste en O, K, S, Q, alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_6$) y arilo; Y está seleccionado del grupo que consiste en O, K, S, Q, alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_6$) y arilo; y Q está seleccionado del grupo que consiste en



5 La presente invención contempla adicionalmente productos celulósicos producidos usando una resina de la presente invención en cualquier procedimiento convencional normalmente utilizado para producir productos celulósicos tales como toallas de papel, servilletas, papel para escribir y similares.

10 Las realizaciones de la presente invención se definen adicionalmente en los siguientes ejemplos. Debe entenderse que estos ejemplos se facilitan a modo de ilustración solo. De la discusión anterior y estos ejemplos, un experto en la materia puede determinar las características esenciales de la presente invención y, sin apartarse del espíritu y alcance de las mismas, puede hacer diversos cambios y modificaciones de la invención para adaptarla a diversos usos y condiciones. Así, diversas modificaciones de la presente invención, además de aquellos mostradas y descritas en el presente documento, serán evidentes para aquellos expertos en la técnica a partir de la descripción anterior. Aunque la invención se ha descrito con referencia a medios, materiales y realizaciones particulares, debe entenderse que la invención no se limita a los detalles desvelados, y se extiende a todos los equivalentes dentro del alcance de las reivindicaciones.

EJEMPLOS

Según la presente invención y en los siguientes ejemplos, los pesos moleculares se determinaron usando cromatografía de exclusión por tamaño (CET) y la estructura del polímero se dedujo usando espectroscopía infrarroja (IR), resonancia magnética nuclear de ^1H (RMN ^1H) y resonancia magnética nuclear de ^{13}C (RMN ^{13}C).

20 Ejemplo 1: Preparación de un polímero de poliamida

Se añadió gradualmente acrilato de metilo (86,09 g, 1 mol) a 52 g de dietilentriamina (51,68 g, 0,5 moles) a una temperatura de 20 °C, que luego se aumentó gradualmente a 40 °C, con agitación. La adición duró aproximadamente 1 hora, y la mezcla de reacción se agitó a una temperatura de 40 °C a 50 °C durante aproximadamente 60 minutos, formándose el producto de reacción de prepolímero intermedio. Se añadió otra porción de dietilentriamina (51,68 g, 0,5 moles) y la mezcla de reacción se agitó a 90 °C durante aproximadamente 1 hora y se agitó adicionalmente a una temperatura de 130 °C a 140 °C durante 3 horas. Se recogió metanol (que se destiló), y el producto se convirtió en una suspensión viscosa amarillenta al final de la reacción. La temperatura de reacción se redujo a 100 °C y se añadieron 150 ml de H_2O para disolver el producto de poliamida. El peso molecular (M_w) del producto de reacción final, basado en análisis de CET, fue 8.750 y tuvo una polidispersidad (M_w/M_n) de 4,15. La estructura de la poliamida se caracterizó por espectroscopía de IR y RMN ^{13}C . La IR mostró claramente la presencia de una amida secundaria por una fuerte absorción a 3300 cm^{-1} (estiramiento de N-H), 1650 cm^{-1} (banda I de estiramiento de O=CNHR) y 1560 cm^{-1} (banda II de estiramiento de O=CHNR). La RMN ^{13}C dio las siguientes resonancias: 22,5, 35,9, 39,1, 47,5, 50,1 y 174,6 ppm.

Ejemplo 2: Preparación de un polímero de poliamida

35 Se añadió gradualmente acrilato de metilo (43,05 g, 0,5 moles) a dietilentriamina (25,84 g, 0,25 moles) a una temperatura de 20 °C, que luego se aumentó gradualmente a 40 °C, con agitación. La adición duró aproximadamente 30 minutos, y la mezcla de reacción se agitó adicionalmente de 24 °C a 30 °C durante aproximadamente 60 minutos, formándose el producto de reacción de prepolímero intermedio. Se añadió otra porción de dietilentriamina (25,84, 0,25 moles), seguido de la adición de 4 gramos de lipasa inmovilizada *Candida antarctica*, Novozym 435 de Novo Nordisk). La mezcla de reacción se agitó a 65 °C durante 16 horas. El producto viscoso se disolvió en 100 ml de metanol a 65 °C y la enzima inmovilizada se eliminó por filtración. El rendimiento fue 75 gramos. El peso molecular (M_w) del producto final, basado en análisis de CET, fue 8.450 y la polidispersidad (M_w/M_n) fue 2,75.

Ejemplo 3: Preparación de un polímero de poliamida

45 Se añadió gradualmente acrilato de metilo (86,09 g, 1 mol) a N-(3-aminopropil)-1,3-propanodiamina (DPTA 65,61 g, 0,5 moles) a 40 °C, con agitación. La adición duró aproximadamente 60 minutos, y la mezcla de reacción se agitó adicionalmente a 60 °C durante aproximadamente 60 minutos, formándose el producto de reacción de prepolímero intermedio. Se añadió otra porción de N-(3-aminopropil)-1,3-propanodiamina (DPTA 65,61 g, 0,5 moles) y la mezcla de reacción se agitó de 130 °C a 140 °C durante 3 horas. Se recogió metanol (que se destiló). La temperatura de reacción se redujo a 100 °C, y se añadieron 150 ml de H_2O para disolver el producto de poliamida. El peso molecular (M_w) del

5 producto de reacción final, basado en análisis de CET, fue 15.600 y tuvo una polidispersidad (M_w/M_n) de 6,90. La estructura de la poliamida se caracterizó por espectroscopía de IR y RMN ^{13}C . La IR indicó la formación de amida secundaria por una fuerte absorción a 3300 cm^{-1} (estiramiento de N-H), 1650 cm^{-1} (banda I de estiramiento de O=C-NHR) y 1560 cm^{-1} (banda II de estiramiento de O=CHNR). La RMN ^{13}C dio las siguientes resonancias: 28,6, 35,9, 37,7, 39,1, 46,6 y 174,8 ppm.

Ejemplo 4: Preparación de un polímero de poliamida

10 Se añadió gradualmente acrilato de metilo (86,09 g, 1 mol) a etilendiamina (30,05 g, 0,5 moles) a $24\text{ }^\circ\text{C}$, con agitación. La adición duró aproximadamente 20 minutos, y la mezcla de reacción se calentó adicionalmente con agitación a $50\text{ }^\circ\text{C}$ durante aproximadamente 60 minutos, formándose el producto de reacción de prepolímero intermedio. Se añadió dietilentriamina (51,68 g, 0,5 moles) y la mezcla de reacción se sometió a reflujo a $110\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 horas. Se recogió metanol (que se destiló) y el producto se convirtió en una suspensión viscosa amarillenta al final de la reacción. La temperatura de reacción se redujo a $80\text{ }^\circ\text{C}$ y se añadieron 100 ml de H_2O para disolver el producto de poliamida. El peso molecular (M_w) del producto de reacción final, basado en análisis de CET, fue 14.500 y tuvo una polidispersidad (M_w/M_n) de 8,9.

15 Ejemplo 5: Preparación de un polímero de poliamida

20 Se añadió gradualmente acrilato de metilo (86,09 g, 1 mol) a etilendiamina (30,05 g, 0,5 moles) a $24\text{ }^\circ\text{C}$, con agitación. La adición duró aproximadamente 20 minutos, y la mezcla de reacción se agitó a $24\text{ }^\circ\text{C}$ durante otras 4 horas, formándose el producto de reacción de prepolímero intermedio. Se añadió más etilendiamina (30,05 g, 0,5 moles) y la mezcla de reacción se agitó a $70\text{ }^\circ\text{C}$ durante la noche. El producto se disolvió en 100 ml de H_2O dando una disolución de poliamida. El peso molecular (M_w) del producto de reacción final, basado en análisis de CET, fue 4.100 y tuvo una polidispersidad (M_w/M_n) de 2,75.

Ejemplo 6: Preparación de un polímero de poliamida

25 Se añadieron simultáneamente acrilato de metilo (86,09 g, 1 mol) y 1,6-hexametilendiamina (58,11 g, 0,5 moles) a $25\text{ }^\circ\text{C}$, con agitación. La adición duró aproximadamente 60 minutos, y la mezcla de reacción se agitó a $22\text{ }^\circ\text{C}$ durante otros 60 minutos, formándose el producto de reacción de prepolímero intermedio. Se añadió más 1,6-hexametilendiamina (58,11 g, 0,5 moles) y la mezcla de reacción se mantuvo a reflujo a $95\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas. El metanol y el agua que resultaron de la reacción se recogieron durante 90 minutos a $145\text{ }^\circ\text{C}$. El producto ligeramente amarillento se disolvió en 500 ml de H_2O dando una disolución de poliamida. El peso molecular (M_w) del producto de reacción final, basado en análisis de CET, fue 7.100 y tuvo una polidispersidad (M_w/M_n) de 2,21. La caracterización por RMN ^{13}C de la poliamida dio las siguientes resonancias: 26,7, 29,6, 36,1, 39,9, 45,8, 49,2 y 174,4 ppm.

30 Ejemplo 7: Preparación de un polímero de poliamida

35 Se añadió gradualmente ácido acrílico (189,25 g, 2,6 moles) a 1,6-hexametilendiamina (215,82 g, 1,3 moles) a $25\text{ }^\circ\text{C}$, con agitación. La adición duró aproximadamente 60 minutos, y la mezcla de reacción se agitó a $25\text{ }^\circ\text{C}$ durante aproximadamente 60 minutos, formándose el producto de reacción de prepolímero intermedio. Se añadió más etilendiamina (78,92 g, 1,3 moles) y la mezcla de reacción se agitó a $135\text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 minutos y a una temperatura que oscila de $160\text{ }^\circ\text{C}$ a $170\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1,5 horas. El gua que resultó de la reacción se recogió. La temperatura de reacción se redujo a $90\text{ }^\circ\text{C}$, y se añadieron 400 ml de H_2O para disolver el producto de poliamida. El peso molecular (M_w) del producto de reacción final, basado en análisis de CET, fue 5.600 y tuvo una polidispersidad (M_w/M_n) de 2,0.

Ejemplo 8: Preparación de un polímero de poliamida (utilizando dos diaminas diferentes)

40 Se añade gradualmente acrilato de metilo (86,09 g, 1 mol) a piperazina (43,1, 0,5 moles) a $24\text{ }^\circ\text{C}$, con agitación. La adición dura aproximadamente 20 minutos, mientras que la temperatura de reacción se mantiene a $24\text{-}40\text{ }^\circ\text{C}$, y la mezcla de reacción se agita a $60\text{-}70\text{ }^\circ\text{C}$ durante otras 6 horas, formándose el producto de reacción de prepolímero intermedio. Se añade dietilentriamina (51,6 g, 0,5 moles) y la mezcla de reacción se agita a $125\text{ }^\circ\text{C}$ durante la noche. El producto se disuelve en H_2O para preparar una disolución de poliamida al 39 %. El peso molecular (M_w) del producto de reacción final, basado en análisis de CET, es 11.000 y tiene una polidispersidad (M_w/M_n) de 4,18.

Ejemplo 9: Preparación de una resina de poliamida

50 Se disolvió acrilato de metilo/poliamida DPTA (3,75 g, M_w : 16.000, M_w/M_n : 8,2) en 21,25 gramos de agua. Se añadió epiclorhidrina (1,8 g) a la disolución de poliamida en el plazo de 5 minutos a $24\text{ }^\circ\text{C}$, con agitación. Después de la adición, la mezcla se agitó suavemente a $24\text{ }^\circ\text{C}$ durante 90 minutos, y la viscosidad de Brookfield aumentó 800 cps (30 rpm). Para confirmar que la resina se había funcionalizado, la disolución se calentó a $70\text{ }^\circ\text{C}$. Como era de esperar, la mezcla de reacción formó un gel.

Ejemplo 10: Preparación de una resina de poliamida

Se cargó acrilato de metilo/poliamida DPTA (21,8 g, 87,3 g de disolución al 25 %, 0,25 equiv.) al recipiente de reacción y se diluyó a un peso total de 116,3 g. Se añadió epiclorhidrina (29,1 g, 0,315 equiv.), seguido de calentamiento a una

ES 2 427 539 T3

temperatura de 33 °C a 35 °C. A una viscosidad de Gardner-Holt "UM" la resina se diluyó con 260 ml de agua y el pH se ajustó a 3,0 con 9,8 g de ácido sulfúrico concentrado.

Los sólidos totales fueron aproximadamente el 12 % y la viscosidad de Brookfield fue aproximadamente 19 cps.

Ejemplo 11: Evaluación de la resistencia a la tracción en seco y húmedo de la resina

- 5 La resina se evaluó en hojas de papel preparadas a partir de 50/50 de pulpa de madera dura/madera blanda golpeada a 500 cc de drenabilidad patrón canadiense a pH 7,5. El porcentaje de resina fue del 0,5 % (peso/peso) basándose en la fibra de pulpa. Se usó Kymene 557H como control. El porcentaje de resina se determina añadiendo resina (sólido) basada en pulpa seca, por ejemplo, al 0,5 % cargada en 50 gramos de la pulpa seca en una suspensión a la que se añadirían 0,25 gramos de resina en base seca.

Resina	Peso base*	% de resina	Resistencia en seco (lb/in)	Resistencia en húmedo (lb/in)
Blanco	40	0,5	15,5	0,61
Ejemplo 7			18,4	2,77
Kymene 557H			19,6	4,2

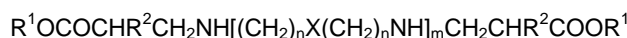
- 10 *24"X36"-500

Peso base - el peso en libras, de una resma de papel normalmente 500 ó 1000 hojas de un tamaño especificado para un grado dado de papel. En el caso anterior, las 500 hojas de 24"X36" darían un peso de 40 lb (18,14 kg).

- 15 El procedimiento de prueba para determinar la resistencia en húmedo y en seco se encuentra en el Procedimiento 494 de TAPPI. La resistencia en húmedo se determina después de impregnar tiras de prueba en agua durante 2 horas.

REIVINDICACIONES

1. Un producto de reacción de prepolímero intermedio, comprendiendo la fórmula:



- 5 en la que R^1 está seleccionado del grupo que consiste en grupo alquilo C_1 - C_6 sustituido, grupo alquilo C_1 - C_6 sin sustituir e hidrógeno; R^2 está seleccionado del grupo que consiste en H y grupo alquilo C_1 - C_2 ; X está seleccionado del grupo que consiste en O, NH, S, CH_3N -, alquilo (C_1 - C_6) y arilo; n oscila de 1-10; y m oscila de 1-6.

2. Un polímero de poliamida, comprendiendo la fórmula:



- 10 en la que R^2 está seleccionado del grupo que consiste en H y grupo alquilo C_1 - C_2 ; X está seleccionado del grupo que consiste en O, NH, S, CH_3N -, alquilo (C_1 - C_6) y arilo; Y está seleccionado del grupo que consiste en O, NH, S, CH_3N -, alquilo (C_1 - C_6) y arilo; n y n' oscilan de 1-10; m y m' oscilan de 1-6; y p oscila de 1-1000.

3. La poliamida según la reivindicación 2, en la que R^2 está seleccionado del grupo que consiste en H y metilo; X está seleccionado del grupo que consiste en NH y CH_3N -; Y está seleccionado del grupo que consiste en NH y CH_3N ; n y n' oscilan de 2-3; m y m' son 1; y p oscila de 10-100.

- 15 4. La poliamida según la reivindicación 3, en la que R^2 es H; X es NH; Y es NH; n y n' oscilan de 2-3; m y m' son 1; y p oscila de 20-100.

5. Un procedimiento para sintetizar poliamidas que comprende las etapas de:

- 20 (a) añadir una primera diamina a un acrilato formando una mezcla de reacción y produciendo un producto de reacción de prepolímero intermedio que contiene amina, en el que la mezcla de reacción tiene una relación molar de 2 moles de acrilato: 1 mol de la primera diamina;

- (b) añadir una segunda diamina, en la misma cantidad molar que la primera diamina usada en la etapa (a), a la mezcla de reacción de la etapa (a) y dejar que avance la polimerización hasta que se complete formando un producto de reacción final, tanto

- 25 (b1) calentando la mezcla de reacción durante 2 a 8 horas a una temperatura en el intervalo de 70 °C a 140 °C, como

- (b2) añadiendo una enzima a la mezcla de reacción y calentando la mezcla de reacción a una temperatura en el intervalo de 60 °C a 80 °C.

6. El procedimiento según la reivindicación 5, en el que el producto de reacción de prepolímero intermedio que contiene amina es un diéster o diácido.

- 30 7. El procedimiento según la reivindicación 5, en el que la etapa (a) tiene una temperatura de reacción de 10 °C a 60 °C.

8. El procedimiento según la reivindicación 5, en el que la enzima en la etapa (b2) es una enzima hidrolasa.

9. El procedimiento según la reivindicación 8, en el que la enzima hidrolasa está seleccionada del grupo que consiste en lipasa y proteasa.

- 35 10. El procedimiento según la reivindicación 9, en el que la lipasa está seleccionada del grupo que consiste en planta, bacterias, hongos y levadura.

11. El procedimiento según la reivindicación 10, en el que la lipasa es una lipasa de levadura.

12. El procedimiento según la reivindicación 8, en el que la enzima hidrolasa tiene del 0,1 % al 10 % en peso total de la primera diamina y el acrilato.

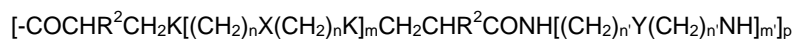
- 40 13. El procedimiento según la reivindicación 5, en el que la primera molécula de diamina y el acrilato se añaden secuencialmente.

14. El procedimiento según la reivindicación 5, en el que la primera diamina y el acrilato se añaden simultáneamente.

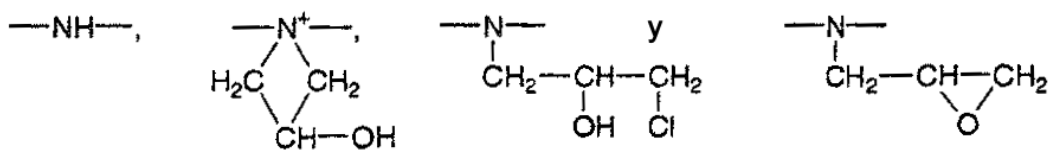
15. El procedimiento según la reivindicación 5, en el que la segunda diamina es la misma que la primera diamina.

- 45 16. El procedimiento según la reivindicación 5, en el que la primera diamina y la segunda diamina son diferentes.

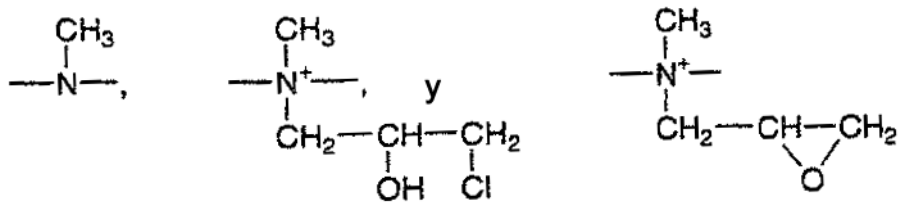
17. El procedimiento según la reivindicación 5, en el que las etapas (a) y (b) se realizan por separado.
18. El procedimiento según la reivindicación 5, en el que las etapas (a) y (b) se realizan *in situ*.
- 5 19. El procedimiento según la reivindicación 5, en el que la primera diamina está seleccionada del grupo que consiste en dietilentriamina (DETA) o sus análogos, N-(3-aminopropil)-1,3-propanodiamina (dipropilentriamina o DPTA), etilendiamina (EDA), 1,6-hexametilendiamina (HMDA), trielentetramina (TETA), tetraetilenpentamina (TEPA), N-metil-bis(aminopropil)amina (MBAPA), bis(hexametilentriamina) (BHMT), tripropilentetramina, tetrapropilenpentamina, espermina, espermidina, 1-fenil-2,4-pentanodiamina, 2-fenil-1,3-propanodiamina, 2-metil-1,5-pentanodiamina y fenilendiamina, y combinaciones de las mismas.
- 10 20. El procedimiento según la reivindicación 5, en el que el acrilato está seleccionado del grupo que consiste en acrilatos de alquilo, metacrilatos de alquilo, acrilato de arilo, metacrilatos de arilo, ésteres metílicos, etílicos, propílicos, isopropílicos, butílicos, isobutílicos, *terc*-butílicos, fenílicos y bencílicos de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico y ácido butacrílico, y combinaciones de los mismos.
- 15 21. El procedimiento según la reivindicación 5, en el que la segunda diamina está seleccionada del grupo que consiste en dietilentriamina (DETA) o sus análogos, N-(3-aminopropil)-1,3-propanodiamina (dipropilentriamina o DPTA), etilendiamina (EDA), 1,6-hexametilendiamina (HMDA), trielentetramina (TETA), tetraetilenpentamina (TEPA), N-metil-bis(aminopropil)amina (MBAPA), bis(hexametilentriamina) (BHMT), tripropilentetramina, tetrapropilenpentamina, espermina, espermidina, 1-fenil-2,4-pentanodiamina, 2-fenil-1,3-propanodiamina, 2-metil-1,5-pentanodiamina y fenilendiamina, y combinaciones de los mismos.
- 20 22. El procedimiento según la reivindicación 5, en el que el producto de reacción final es un polímero de condensación lineal soluble en agua.
23. El procedimiento según la reivindicación 5, en el que el producto de reacción final es un polímero de condensación ramificado soluble en agua.
24. El procedimiento según la reivindicación 5, en el que el producto de reacción de prepolímero intermedio es un producto de reacción de prepolímero intermedio como se define en la reivindicación 1.
- 25 25. El procedimiento según la reivindicación 5, en el que el producto de reacción final es una poliamida como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4.
26. El procedimiento según la reivindicación 25, en el que el producto de reacción final tiene un peso molecular de 1490 a 200.000 Dalton.
27. Un procedimiento para preparar una resina de poliamida que comprende las etapas de:
- 30 (a) hacer reaccionar el polímero de poliamida como se define en la reivindicación 2 con una epihalohidrina; y
(b) dejar que avance la reacción para producir una resina de poliamida reticulada.
28. El procedimiento según la reivindicación 27, en el que la epihalohidrina es epiclorhidrina.
29. El procedimiento según la reivindicación 27, en el que el polímero de poliamida está reticulado con otro material.
- 35 30. El procedimiento según la reivindicación 27, en el que la resina de poliamida comprende la fórmula:



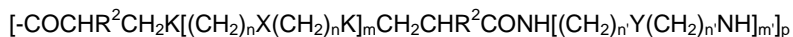
en la que R² está seleccionado del grupo que consiste en H y grupo alquilo C₁-C₂; n y n' oscilan de 1-10; m y m' oscilan de 1-6; p oscila de 1-1000; K está seleccionado del grupo que consiste en



- 40 X está seleccionado del grupo que consiste en O, K, S, Q, alquilo (C₁-C₆) y arilo; Y está seleccionado del grupo que consiste en O, K, S, Q, alquilo (C₁-C₆) y arilo;
y Q está seleccionado del grupo que consiste en

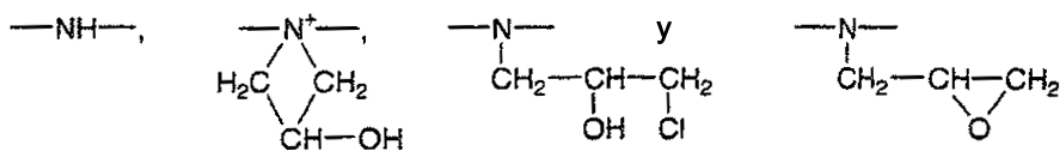


31. Una resina de poliamida que comprende:



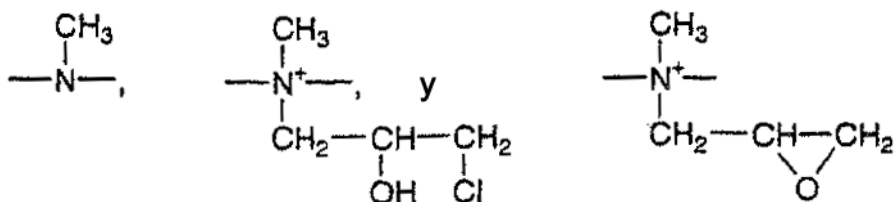
5

en la que R² está seleccionado del grupo que consiste en H y grupo alquilo C₁-C₂; n y n' oscilan de 1-10; m y m' oscilan de 1-6; p oscila de 1-1000; K está seleccionado del grupo que consiste en



X está seleccionado del grupo que consiste en O, K, S, Q, alquilo (C₁-C₆) y arilo; Y está seleccionado del grupo que consiste en O, K, S, Q, alquilo (C₁-C₆) y arilo;

y Q está seleccionado del grupo que consiste en



10

32. Uso de la resina de poliamida producida mediante el procedimiento de la reivindicación 5 como agente de resistencia en húmedo, como adyuvante de plisado o como aditivo superficial para lana.

33. Un producto celulósico que comprende la resina de la reivindicación 31.