

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 476 022**

51 Int. Cl.:

C08F 12/28 (2006.01)

C08F 20/54 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.04.2006 E 06751405 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.04.2014 EP 1877622**

54 Título: **Polímeros estructurados compactos de alto peso molecular, procedimientos de fabricación y uso**

30 Prioridad:

03.05.2005 US 120878

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

11.07.2014

73 Titular/es:

**NALCO COMPANY (100.0%)
1601 WEST DIEHL ROAD
NAPERVILLE, IL 60563-1198, US**

72 Inventor/es:

**KURIAN, PIOUS;
REED, PETER, E.;
ST. JOHN, MICHAEL, R.;
SU, WINSTON y
CRAMM, JEFFREY, R.**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 476 022 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Polímeros estructurados compactos de alto peso molecular, procedimientos de fabricación y uso

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a polímeros solubles en agua estructurados compactos de alto peso molecular. Estos polímeros son particularmente útiles en la industria de fabricación de papel.

Antecedentes de la invención

Los polímeros y copolímeros estructurados han atraído una atención considerable durante las últimas décadas debido a las propiedades nuevas y mejoradas de los polímeros resultantes. El término "estructurado" como se usa en el presente documento con respecto a los polímeros sintéticos está destinado a designar polímeros no lineales.

10 Los polímeros tales como polímeros de acrilamida se han usado en todo el procedimiento de fabricación de papel como agentes de resistencia en seco, agentes de drenaje, coadyuvantes de retención, coagulantes, dispersantes, etc. La resistencia en seco es una propiedad importante, que se debe cumplir en un cierto nivel mínimo para que se cumpla con el uso final de los productos de papel y cartón. Los polímeros que contienen acrilamida son bien conocidos en la industria del papel por proporcionar resistencia en seco. Los polímeros de acrilamida lineal que tienen un peso
15 molecular promedio en peso que varía desde aproximadamente 50.000 a algo más de 5.000.000 se han usado convencionalmente como agentes de resistencia en seco. Los ejemplos comerciales basados en acrilamida existentes incluyen copolímero de ácido acrílico (AA)/acrilamida (AcAm), cloruro de dialildimetilamonio glioxalado (DADMAC)/AcAm, y un polímero anfótero compuesto de AcAm/ácido itacónico/metacrilato de dimetilaminoetilo (DMAEM)/ acrilato de dimetilaminoetilo con cloruro de bencilo cuat. (DMAEA BCQ). Estos agentes de resistencia
20 comerciales sufren varios inconvenientes incluyendo problemas en el manejo, problemas en el procedimiento del trabajado a máquina del papel o una resistencia en seco inadecuada. Las demandas en la industria de papel moderna han dado como resultado la necesidad de una mejora de los agentes de resistencia en seco. Además de permitir que los fabricantes de papel logren las especificaciones de resistencia de su producto, el aditivo de resistencia en seco permite a los fabricantes de papel reducir el peso de base, sustituir fibra de bajo coste, incrementar la carga del relleno,
25 incrementar las velocidades de la máquina y modificar las propiedades de la hoja.

Sumario de la invención

Se proporciona un polímero estructurado soluble en agua de acuerdo con la reivindicación 1 que tiene un peso molecular promedio en peso de desde aproximadamente 100.000 a aproximadamente 5.000.000. Este polímero se
30 obtiene polimerizando uno o más monómeros o polímeros insaturados que contienen amina. Esta reacción de polimerización es una mezcla de reacción de al menos uno de los grupos que contienen amina que comprenden aminas primarias, secundarias o terciarias etilénicamente insaturadas y mezclas de las mismas, un polímero preformado que comprende una amina secundaria o terciaria; y opcionalmente, al menos una de acrilamida o metacrilamida. El polímero estructurado resultante tiene un coeficiente de conformación aparente menor de o igual a
35 aproximadamente 0,40 en solución de nitrato de sodio, medido a un pH de aproximadamente 3 y una solubilidad mayor de o igual a un 80 % determinada por técnicas de SEC/MALLS.

Varios polímeros estructurados solubles en agua se derivan de la reacción de polimerización de monómeros que comprenden uno o más grupos que contienen amina. Un polímero estructurado soluble en agua de alto peso molecular se obtiene a partir de polimerizar uno o más monómeros de amina etilénicamente insaturados. Se obtuvo un
40 terpolímero no basado en acrilamida a partir de componentes poliméricos de monoalilamina (MAA), dialilamina (DAA), y trialilamina (TAA) y mezclas de las mismas.

Se proporciona un polímero estructurado soluble en agua de alto peso molecular basado en acrilamida a partir de la polimerización de acrilamida y uno o más de monómeros de amina etilénicamente insaturados. Por ejemplo, una mezcla de reacción puede contener acrilamida (AcAm) y metacrilato de dimetilaminoetilo (DMAEM) dando como resultado copolímeros de AcAm/DMAEM estructurados.

45 Los componentes poliméricos que comprenden un polímero preformado al que se ha injertado acrilamida dan como resultado otro tipo de polímero estructurado. Los polímeros preformados, incluyen, pero no se limitan a, poli(amidoamina) o copolímero de cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC)/dimetilaminopropilmetacrilamida (DMAPMA).

50 Los polímeros estructurados son útiles como aditivo con resistencia en seco mejorada para el procedimiento de fabricación de papel. Las características de los polímeros estructurados con resistencia en seco se identifican por:

- a) un peso molecular promedio en peso de desde aproximadamente 100.000 a aproximadamente 5.000.000;
- b) un coeficiente de conformación aparente menor de o igual a aproximadamente 0,40 en solución de nitrato de sodio que tiene un pH de aproximadamente 3; y
- c) una solubilidad mayor de o igual a aproximadamente un 80 % determinada por la técnica de SEC/MALLS.

Los agentes de resistencia en seco incluyen, pero no se limitan a, comonómeros de (a) acrilamida; y (b) uno o más monómeros etilénicamente insaturados. Los monómeros incluyen pero no se limitan a metacrilato de dimetilaminoetilo (DMAEM), acrilato de dimetilaminoetilo (DMAEA), dimetilaminopropilmetacrilamida (DMPMA), y dimetilaminopropilacrilamida (DMPAA) y sales de los mismos.

5 Descripción detallada de la invención

A. Definiciones

Como se usa en el presente documento, los términos expuestos a continuación pretenden designar lo siguiente:

"Aproximadamente" es igual a, mayor o menor de 2 unidades digitales en cada lado del número de referencia.

10 "Polímero estructurado" se refiere a un polímero no lineal compacto con ramificación controlada preparado por el procedimiento de polimerización divulgado en el presente documento, del que la estructura incluye cualquier desviación de la linealidad en la cadena polimérica del esqueleto.

"Una amina primaria, secundaria o terciaria etilénicamente insaturada" se refiere a compuestos que contienen amina que tienen dobles enlaces carbono-carbono que son reactivos en la polimerización de radicales libres.

"Monómero" se refiere a un compuesto alílico, vinílico o acrílico polimerizable.

15 "Un polímero preformado que comprende una amina secundaria o terciaria" es un esqueleto polimérico que contiene grupos amina.

20 "Peso molecular promedio en peso" se refiere al promedio del peso molecular del polímero determinado por medida de dispersión de luz estática, específicamente por la técnica de cromatografía de exclusión por tamaño/dispersión de luz láser multiángulo (SEC/MALLS). El presente polímero estructurado tiene un peso molecular promedio en peso de desde aproximadamente 100.000 a aproximadamente 5.000.000.

"Coeficiente de conformación aparente" se define por la pendiente de la curva doble logarítmica (raíz cuadrática media del radio frente al peso molecular del polímero) obtenida a partir del programa informático ASTRA (Wyatt Technology), específicamente se calcula el 20 % superior de la distribución del peso molecular del polímero eluido a partir de columnas SEC.

25 "SEC" se refiere a cromatografía de exclusión por tamaño que es una técnica cromatográfica para la separación polimérica basada en el volumen hidrodinámico del polímero.

"MALLS" se refiere a un instrumento de dispersión de luz láser multiángulo (DAWN DSP-F) proporcionado por Wyatt Technology.

30 "Aditivo de resistencia en seco mejorada" se refiere al polímero de acrilamida estructurado compacto que contiene preferentemente acrilamida y/o metacrilamida en una proporción de un 50 % en mol o más, preferentemente un 75-99 % en mol, y en especial un 85-95 % en mol que cuando se añade al procedimiento de fabricación de papel incrementa la resistencia en seco aproximadamente en un 5 %.

35 "Adición en lote" se refiere a un procedimiento de adición química en el que todos los componentes de reacción se añaden al reactor antes de que la reacción comience y a continuación se mantiene bajo condiciones controladas hasta que se alcanza el punto final deseado.

"Semi-lote" se refiere a un procedimiento químico en el que se añaden uno o más de los componentes de reacción (en parte o como un todo) después de que comience la reacción. Una "adición en semi-lote" se refiere al componente de reacción que se añade en el transcurso de la reacción.

40 "Oxidante" se refiere a iniciadores de polimerización incluyendo, pero sin limitarse a, tipos de persulfato y peróxido, persulfato de amonio, persulfato de potasio, persulfato de sodio, peróxido de hidrógeno, hidroperóxido de terc-butilo, peróxido de benzoilo y peróxido de terc-butilo.

B. Caracterización de monómeros

45 Uno o más monómeros que contienen amina primaria, secundaria o terciaria proporcionan los polímeros estructurados de la invención. Los ejemplos específicos de monómeros que proporcionan polímeros estructurados incluyen aminas tales como metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo, metacrilato de N,N-dietilaminoetilo, acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, N,N-dimetilaminopropilmetacrilamida, y N,N-dimetilaminopropilacrilamida, vinilamina, monoalilamina, (MAA) dialilamina y trialilamina y sales de los mismos.

Los monómeros etilénicamente insaturados empleados en la presente invención pueden incluir además los tipos aniónico, no iónico, catiónico, hidrófobo e hidrófilo.

50 Los monómeros aniónicos ejemplares incluyen ácidos carboxílicos insaturados tales como ácido acrílico, ácido

metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico y ácido fumárico, y sales de los mismos; y ácido vinilsulfónico, ácido estirensulfónico y ácido acrilamidometilpropanosulfónico, y sales de los mismos.

5 Los ejemplos de monómeros no iónicos incluyen, pero no se limitan a, acrilamida, metacrilamida, N-vinilmetilacetamida, N-vinilmetilformamida, vinilformamida, acetato de vinilo, vinilpirrolidona, metacrilato de metilo, ésteres metacrílicos, otros ésteres acrílicos o etilénicamente insaturados, estireno y acrilonitrilo.

10 Los ejemplos ilustrativos de monómeros catiónicos incluyen sales de aminas cuaternarias tales como metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo, metacrilato de N,N-dietilaminoetilo, acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, N,N-dimetilaminopropilmetacrilamida y N,N-dimetilaminopropilacrilamida; y sales de los mismos (incluyendo sales cuaternarias). Los ejemplos de sales cuaternarias incluyen cloruro de dimetildialammonio y acrilato de dimetilaminoetilo con cloruro de metilo cuat.

15 Los monómeros hidrófobos ejemplares incluyen derivados de N-alkil(met)acrilamida tales como N,N-di-n-propilacrilamida, N-n-butilacrilamida, N-n-hexilacrilamida, N-n-hexilmetacrilamida, N-n-octilacrilamida, N-n-octilmetacrilamida, N-terc-octilacrilamida, N-dodecilacrilamida, y N-n-dodecilmetacrilamida; derivados de N-(.omega.-glicidoxialquil)(met)acrilamida tales como N,N-diglicidilacrilamida, N,N-diglicidilmetacrilamida, N-(4-glicidoxibutil)acrilamida, N-(4-glicidoxibutil)metacrilamida, N-(5-glicidoxipentil)acrilamida, y N(6-glicidoxihexil)acrilamida; derivados de (met)acrilato tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, y (met)acrilato de glicidilo; olefinas tales como acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acetato de vinilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, etileno, propileno, y buteno; estireno; .alfa.-metilestireno; butadieno; e isopreno.

20 Los ejemplos ilustrativos de monómeros hidrófilos incluyen acetonaacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N,N-dimetilmetacrilamida, N-etilmetacrilamida, N-etilacrilamida, N,N-dietilacrilamida, N-propilacrilamida, N-acrilolpirrolidina, N-acrilolpiperidina, N-acrilolmorfolina, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, acrilato de hidroxipropilo, varios (met)acrilatos de metoxipoli(etilenglicol) y N-vinil-2-pirrolidona.

25 Se pueden usar uno o más de los anteriores monómeros en el procedimiento para preparar el polímero de la presente invención. Por ejemplo, se usa un monómero basado en acrilamida como monómero para preparar un polímero estructurado soluble en agua. Por ejemplo, una mezcla de reacción de monómero catiónico puede contener acrilamida y acrilato de dialquilaminoalquilo (como sal de ácido o sal cuaternaria) con acrilato de dialquilaminoalquilo. Un sistema que contiene monómero aniónico puede incluir acrilamida y monómero ácido acrílico junto con monómero amina necesario para proporcionar la estructura.

30

C. Características de los polímeros estructurados

Los polímeros estructurados de la presente invención presentan un alto peso molecular, una estructura en solución compacta, y una alta solubilidad en agua debido a la introducción de ramificaciones realizadas por el único procedimiento de polimerización.

35 Las ventajas del presente polímero estructurado de la presente invención se reflejan en el coeficiente de conformación aparente, solubilidad y alto peso molecular determinado por la técnica de SEC/MALLS. Un valor bajo del coeficiente de conformación aparente es indicativo de una estructuración tridimensional mientras que una buena recuperación del polímero indica que la estructuración no ha dado lugar a estructuras de tipo gel, que son menos activas. El coeficiente de conformación aparente se determina a partir de medidas de SEC/MALLS usando el 20 % superior de la distribución de peso molecular. La pendiente de la curva de conformación define el coeficiente de conformación aparente y diferencia los polímeros estructurados de los polímeros lineales. La capacidad de los polímeros para eluir a partir de la columna de SEC es indicativa de la solubilidad del polímero en la solución diluida. Los polímeros estructurados por demasiada reticulación o ramificación tienen una tendencia a formar fracciones insolubles, y estas fracciones no pasan a través de la columna SEC bajo las condiciones. Las condiciones de polimerización especializada empleadas no introduce un agente de reticulación para producir los polímeros de la presente invención, y se cree que esto permite que los polímeros presenten una alta solubilidad en agua junto con un alto peso molecular, estructura compacta. Los polímeros estructurados reivindicados en la presente invención se caracterizan por un coeficiente de conformación aparente menor de o igual a aproximadamente 0,4 y una solubilidad concurrente mayor de o igual a aproximadamente un 80 % medida por la técnica de SEC/MALLS. La mayoría de los polímeros resultantes presentan coeficientes de conformación aparentes ejemplares menores de aproximadamente 0,4 o menor con aproximadamente más de un 90 %. Por ejemplo, un copolímero de AcAm/DMAEM (proporción molar de 90/10) estructurado presenta un coeficiente de conformación aparente de aproximadamente 0,3, recuperación de un 100 %, peso molecular promedio en peso de 1.000.000 determinado por la técnica de SEC/MALLS.

40

45

50

55 Los copolímeros de acrilamida se polimerizaron con DMAEM y DMAPMA bajo condiciones que se espera que proporcionen ramificación del grupo alquilo unido a la amina. Los copolímeros catiónicos estructurados ilustrativos AcAm/DMAEM (90/10), AcAm/DMAPMA (90/10), DMAPAA/AcAm/MAA(monoalilamina) y DMAPMA/DMAPAA/AcAm/MAA presentaron coeficientes de conformación aparentes menores de aproximadamente 0,4 y una recuperación de SEC mayor de un 90 %.

D. Determinación de la estructura

Se determinó la única estructura tridimensional de los polímeros como se describe en los "ejemplos" por una técnica de cromatografía de exclusión por tamaño/dispersión de luz láser multiángulo (o SEC/MALLS). Se realizó la cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) usando una serie de columnas TSK-GEL PW de TOSOH BIOSCIENCE, un detector de dispersión de luz láser multiángulo (MALLS, modelo: DAWN DSP-F) y un refractómetro interferométrico (OPTILAP DSP) de Wyatt Technology. La fase móvil acuosa contenía nitrato de sodio 0,1 molar, solución de tampón fosfato (pH 3) y una pequeña cantidad de azida de sodio. Se realizaron la recogida y el análisis de datos con el programa informático ASTRA de Wyatt Technology. Se emplearon un modelo Debye y un procedimiento de ajuste de detector de 3º orden en el análisis de los datos.

- 10 La capacidad de la técnica de SEC/MALLS para determinar el peso molecular y el tamaño del polímero en cada parte del volumen de elución es de gran importancia para la determinación de la conformación del polímero. Un coeficiente de conformación aparente se define por la pendiente de la curva doble logarítmica de la raíz cuadrática media del radio frente al peso molecular del polímero. Un polímero en espiral aleatoria lineal típico en un buen disolvente tiene un valor de entre 0,5 y 0,6 (ref: P. J. Wyatt "Review: Light scattering and the absolute characterization of macromolecules," Analytica Chimica Acta, 272 ('1993')). Se obtiene un polímero estructurado tridimensional cuando el coeficiente de conformación aparente se desvía del medido para un polímero lineal. Por ejemplo, el valor de un polímero ramificado es inferior a 0,5 debido a estructura compacta. Se determinó el coeficiente de conformación aparente de polímeros como se describe en los "ejemplos" a partir del 20 % superior de la distribución de peso molecular. Se prefilaron todas las muestras para el análisis de SEC/MALLS con un filtro de jeringa (Acrodisc® de PALL, tamaño de poro: 1,2 µm, diámetro: 25 mm) para proteger las columnas. La solubilidad de polímero se determina a partir de la recuperación de polímero que es el porcentaje de polímero eluido de las columnas de SEC.

E. Caracterización del procedimiento de polimerización

Los polímeros estructurados se preparan por una reacción de polimerización acuosa que emplea una reacción redox entre la amina del monómero que contiene amina y un iniciador oxidante. Como procedimiento de polimerización para el polímero de acrilamida en la presente invención, es preferente la polimerización de radicales. Como disolvente de polimerización, es preferente un disolvente polar tal como agua, un alcohol o dimetilformamida. Sin embargo, es preferente la polimerización en solución acuosa cuando se usa el polímero de acrilamida como agente de resistencia de papel. En el caso de polimerización en agua acuosa, se puede usar un disolvente orgánico tal como un alcohol en combinación en un grado tal que la dispersabilidad no se vea afectada por el depósito o la precipitación del polímero.

- 30 La polimerización del polímero de acrilamida en la presente invención se puede llevar a cabo por un procedimiento en lote tal que todos los monómeros se cargan de una vez en un recipiente de reacción y después se polimerizan. Para obtener una solución acuosa que tenga una alta concentración de un 22 % o más, sin embargo, es más deseado llevar a cabo la polimerización por un procedimiento de semi-lote tal que la polimerización se lleve a cabo mientras se añade gota a gota una porción de o toda la porción de los monómeros. Este procedimiento de polimerización de semi-lote no sólo hace posible que se facilite la retirada del calor de polimerización de una solución que contiene monómeros a altas concentraciones sino también que se controle la estructura molecular, por ejemplo, para facilitar la formación del polímero en una estructura compacta y ramificada uniforme.

- 40 No se impone ninguna limitación particular sobre el iniciador de polimerización siempre que sea un oxidante. Es preferente un iniciador de polimerización soluble en agua. El iniciador de polimerización se puede añadir de una vez o bien gota a gota a la solución acuosa de los monómeros. Los ejemplos específicos del iniciador de polimerización incluyen, como tipos de persulfato y peróxido, persulfato de amonio, persulfato de potasio, persulfato de sodio, peróxido de hidrógeno, peróxido de benzoílo y peróxido de terc-butilo.

- 45 Para lograr la estructura compacta deseada de los polímeros reivindicados, el procedimiento de polimerización comprende iniciar una solución acuosa de monómero de amina mínimo de aproximadamente un 1 % en mol y cualquier otro comonómero con un mínimo de aproximadamente un 1 % en mol (basado en moles totales de monómeros) de oxidante, tal como persulfato. Durante la polimerización, la temperatura de reacción está por debajo de 60 °C con un pH de aproximadamente 4 o superior. Esto proporciona resultados óptimos.

- 50 Opcionalmente, la reticulación se controla añadiendo un agente de transferencia de cadena adecuado (durante o después de la polimerización), o reduciendo el pH por debajo de aproximadamente 3 después de que la mayoría de los monómeros se hayan polimerizado.

- 55 Un polímero útil como agente de resistencia en seco se prepara con el procedimiento general descrito anteriormente, excepto que acrilamida es el comonómero predominante. Además, el MW promedio en peso del polímero debe ser de > 100.000 g/mol. Se obtuvieron efectos potenciados de la resistencia en seco a partir de polímeros preparados a partir de la adición de semi-lote del monómero de amina durante la polimerización. Los otros factores que potencian el rendimiento del polímero resultante pueden incluir el uso del monómero, lo que puede dictar la necesidad de una adición de semi-lote frente a una adición de lote en el transcurso de la polimerización.

F. Caracterización de la actividad

Los polímeros y soluciones acuosas así obtenidas pueden presentar varios efectos excelentes como agentes de resistencia del papel. El uso de los polímeros de acrilamida de acuerdo con la presente invención como agentes de resistencia del papel se describe con mayor detalle.

- 5 Se evaluó la resistencia en seco usando procedimientos estándar para fabricar y someter a prueba una hoja de prueba. La pasta de papel usada fue de un 80/20 % en peso de capa seca de papel kraft de madera dura blanqueada sin refinar y capa seca de papel kraft de madera blanda blanqueada sin refinar. Se diluyó la materia prima de la capa seca con agua corriente de pH=7,9, conductividad = 267 microS/cm. El tratamiento de la pasta antes de la fabricación de la hoja incluyó la adición del agente de resistencia en seco durante dos minutos seguido de la adición de un
- 10 coadyuvante de retención catiónico.

- Se llevó a cabo la fabricación de la hoja de prueba con un formador de hojas de pruebas Noble & Woods utilizando una prensa de fieltro con un único punto de contacto y secado en tambor para las condiciones de sequedad total. Se evaluó la resistencia de la hoja como el índice de tracción, índice STFI, y proporción de estallido usando procedimientos estándar TAPPI. Se evaluaron los pesos de las hojas (base) y densidades de hoja aparentes (calculadas a partir de peso de calibre y peso base) como comprobación en el procedimiento de fabricación de la hoja y para garantizar que las comparaciones de resistencia se realizaron a densidades de hoja aparentes iguales.
- 15

Ejemplos

Se puede entender mejor lo anterior por referencia a los siguientes ejemplos, que se presentan con fines de ilustración y no están destinados a limitar el alcance de la presente invención.

20 Ejemplo 1

Síntesis de AcAm/DMAEM estructurado con adición de semi-lote de monómero de amina

- Se llevó a cabo la síntesis en un reactor de laboratorio estándar de 1500 ml equipado con un montaje de agitación de acero inoxidable (una cuchilla de Teflón de media luna y un impulsor no inclinado). El reactor también estaba equipado con capacidad de calentamiento y enfriamiento. Se añadieron 243 g de solución de AcAm (49,5 %) a un matraz de 1000 ml seguido de 0,20 g de EDTA, 16,36 g de DMAEM, 647,84 g de agua destilada. Se añadieron 4,70 g de ácido sulfúrico para ajustar el pH a ~ 7,0. Se transfirió esta solución al reactor y se enfrió hasta 15 °C. Se disolvieron 7,50 g de persulfato de sodio en un vaso de precipitados con 38 g de agua y se mantuvo al lado. Se disolvieron 3,0 g de hipofosfito de sodio en 12 g de agua y se dispuso en una jeringa unida a una bomba de jeringa. Se dispusieron 14 g de DMAEM en una jeringa separada unida a una bomba de jeringa. Se disolvieron 2,40 g de ácido sulfúrico en 11 g de agua destilada y se mantuvo en un vaso de precipitados. Se inició la reacción con la adición de solución de SPS de una vez y al mismo tiempo se comenzó la adición de 2 ml/min de DMAEM e hipofosfito de sodio desde las bombas de jeringa. Al final de la reacción (aproximadamente 6 minutos), se añadió la solución de ácido para detener la reacción y estabilizar el producto.
- 25
- 30

Ejemplo 2

35 Síntesis de AcAm/DMAEM: Procedimiento de lote

- Se llevó a cabo la síntesis en un reactor de laboratorio estándar de 1500 ml equipado con un montaje de agitación de acero inoxidable (una cuchilla de Teflón de media luna y un impulsor no inclinado). El reactor también estaba equipado con capacidad de calentamiento y enfriamiento. Se añadieron 243 g de solución de AcAm (49,5 %) a un matraz de 1000 ml seguido de 0,20 g de EDTA, 30,36 g de DMAEM, 644,84 g de agua destilada. Se añadieron 6,70g de ácido sulfúrico para ajustar el pH a ~ 7,0. Se transfirió esta solución al reactor y se enfrió hasta 15 °C. Se disolvieron 7,50 g de persulfato de sodio (SPS) en un vaso de precipitados con 38 g de agua y se mantuvo al lado. Se disolvieron 5,0 g de hipofosfito de sodio en 12 g de agua y se dispuso en una jeringa unida a una bomba de jeringa. Se disolvieron 1,40 g de ácido sulfúrico en 11 g de agua destilada y se mantuvo en un vaso de precipitados. Se inició la reacción con la adición de solución de SPS de una vez y al mismo tiempo se comenzó la adición de 2 ml/min de DMAEM e hipofosfito de sodio desde las bombas de jeringa. Al final de la reacción (aproximadamente 6 minutos), se añadió la solución de ácido para detener la reacción y estabilizar el producto.
- 40
- 45

Se puede usar cualquier procedimiento en la polimerización de comonómeros tales como DMAPMA, DMAPAA, DMAEA con AcAm bajo un procedimiento de lote o semi-lote similar.

Ejemplo 3

50 Síntesis del copolímero AcAm/DMAPMA por adición de semi-lote

Se cargó un matraz de resina de 250 ml equipado con un agitador mecánico y una entrada de nitrógeno con 78 gramos de agua desionizada que contenía 128 ppm de EDTA. En un vaso de precipitados separado, se combinaron una solución de monómero compuesta de 30 partes de acrilamida acuosa al 50 % en peso y 4 partes de DMAPMA, y se purgó la solución resultante con nitrógeno durante 30 minutos y a continuación se cargó en una jeringa. De forma

similar, se preparó una solución de iniciador combinando 4 partes de agua, 0,75 partes de hidróxido de sodio al 50 % en peso y 1,12 partes de persulfato de sodio, y se dispuso en una jeringa. También se preparó una solución postratamiento compuesta de 0,5 partes de hipofosfito de sodio monohidratado disuelto en 2 partes de agua.

5 Se agitó el agua en el reactor y se purgó con nitrógeno durante 20 minutos. A continuación, se comenzó una alimentación continua de la solución de monómero al reactor, seguido de la apertura de una alimentación continua de la solución de iniciador. Se alimentó la solución de monómero a una tasa de aproximadamente 7 ml/h, y se alimentó la solución de iniciador a una tasa de aproximadamente 0,5 ml/h. Se monitorizó cuidadosamente la viscosidad de la reacción hasta que alcanzó un punto, después de aproximadamente 58 minutos, en el que la mezcla era difícil y el contenido del reactor comenzó a separarse de las paredes del reactor. En este punto, la solución postratamiento preparada previamente se añadió de inmediato a la reacción. La viscosidad disminuyó y el contenido del reactor se enfrió y se dispensó, proporcionando una solución de copolímero de AcAm/DMAPMA (90/10) estructurado.

Ejemplo 4

Síntesis del homopolímero de poli(DMAPAA)

15 A un matraz de resina de 100 ml se le añadieron 33 g de agua. Por separado, se prepararon soluciones de monómero e iniciador. La solución de monómero estaba compuesta de 10 g de DMAPAA disuelto en 31,7 g de agua y ajustada a pH 9 con 4,83 g de HCl concentrado. La solución de iniciador estaba compuesta de 0,2 de persulfato de sodio disuelto en una mezcla de 0,13 g de NaOH al 50 % y 7 g de agua. Se añadieron ambas soluciones durante 2 horas al contenido del matraz de resina purgado con nitrógeno con agitación. Se dejó que el contenido del reactor se mezclara adicionalmente durante 1 hora y a continuación se trató con 1,5 g de HCl concentrado y 0,05 g de persulfato de sodio. El producto estaba compuesto de una solución al 11,3 % en peso del homopolímero de poli(DMAPAA) estructurado.

Ejemplo 5

Síntesis usando el polímero preformado: AcAm/DADMAC/DMAPMA

25 En un reactor de vidrio de 200 ml equipado con un agitador de palas, tubo de purga de nitrógeno y condensador, se mezclaron 16,5 g de una solución acuosa al 30,1 % de un polímero de esqueleto de DADMAC/DMAPMA y 70,2 g de agua DI. La proporción molar de DADMAC con respecto a DMAPMA fue de 80:20. Se añadieron monómero de acrilamida, 10,3 g de una solución acuosa al 49 % y sal pentasódica del ácido dietilentriaminapentaacético, 0,2 g de una solución acuosa al 2 %, a la solución de polímero de esqueleto. Se elevó el pH de la mezcla resultante hasta 11 con NaOH. Se agitó la solución a 200 rpm y se purgó con nitrógeno durante 30 minutos para retirar todo el oxígeno. Se añadió persulfato de sodio, 2,4 g de una solución acuosa al 5 %, a la solución a 24 °C. Se incrementó gradualmente la temperatura de reacción hasta 38 °C en 60 minutos a medida que progresaba la polimerización, y la solución se volvió viscosa. Se usó un baño de agua templada para mantener la temperatura entre 40 y 45 °C durante 3 h. La polimerización de acrilamida alcanzó una conversión de un 97 %.

Ejemplo 6

Ejemplo usando polímero preformado poli(amidoamina)

35 En un reactor de vidrio de 200 ml equipado con un agitador de palas, tubo de purga de nitrógeno y condensador se mezcló un esqueleto de poli(amidoamina), 6,9 g de una solución acuosa al 50 %, y agua destilada (DI), 58,6 g. La poli(amidoamina) se preparó a partir de ácido adípico y dietilentriamina. Se añadieron monómero de acrilamida, 23,6 g de una solución acuosa al 49 % y sal pentasódica del ácido dietilentriaminapentaacético, 0,3 g de una solución acuosa al 2 %, a la solución de polímero de esqueleto. Se elevó el pH de la mezcla resultante hasta 11 con Na₂CO₃. Se agitó la solución a 200 rpm y se purgó con nitrógeno durante 30 minutos para retirar todo el oxígeno. se añadió persulfato de sodio, 9,66 g de una solución acuosa al 20 %, a la solución a 25 °C. Se incrementó la temperatura de reacción hasta 55 °C en 5 minutos a medida que progresaba la polimerización, y la solución se volvió viscosa. Se usó un baño de agua templada para mantener la temperatura a aproximadamente 50 °C durante 5 h. La polimerización de acrilamida alcanzó una conversión de un 99,8 %. Después de enfriar hasta 25 °C, se redujo el pH hasta 7,1 con H₂SO₄.

Ejemplo 7

Síntesis de AcAm-free Poli(alilaminas)

No se usó acrilamida para sintetizar este polímero. El polímero se preparó a partir de una mezcla de proporción molar de 72:23:5 de monoalilamina, dialilamina, y trialilamina usando un iniciador azo activado térmicamente a alta temperatura en agua.

50 En un reactor de vidrio de 500 ml equipado con un agitador de palas, tubo de rociado de nitrógeno y condensador, se mezcló agua DI, 76,8 g, y ácido clorhídrico, 92,3 g de una solución acuosa al 37 %. Después de enfriar la solución de ácido en un baño de hielo, se añadió gota a gota al ácido una mezcla de alilamina, 38,5g, dialilamina, 20,9 g, y trialilamina, 6,4 g. Se mantuvo la temperatura del contenido del reactor por debajo de 30 °C durante esta etapa de carga. A continuación, se purgó la solución de monómero con nitrógeno a 25-30 °C y se añadió una suspensión de

5 2,2'-azobis[2-metil-N-(2-hidroxietil)propionamida], 5,0 g en 10 g de agua DI. Se calentó el contenido del reactor hasta 85 °C durante 3 h. Después de que no se observara incremento en la viscosidad, se calentó adicionalmente el contenido del reactor hasta 95 °C durante 11 h. La solución se volvió muy viscosa. Se añadió agua DI, 84 g, antes del enfriamiento a temperatura ambiente. Se midió la concentración de las aminas sin reaccionar en este producto por cromatografía de gas. Las conversiones de la mono, di y triálilamina a polímero fueron de un 45 %, 83 % y 94 %, respectivamente. La concentración de la poliamina estructurada en este muestra fue de un 12,2 %.

Ejemplo comparativo

Síntesis del copolímero de AcAm/DMAPMA lineal

10 Se combinaron el monómero DMAPMA (3,16 g), monómero de acrilamida (24,34 g de una solución al 50 % en peso), y agua (56 g) en un vaso de precipitados y se ajustó a pH 4 con HCl concentrado (aproximadamente 1,95 g, representando un exceso molar pequeño sobre la cantidad de DMAPMA usado). Se cargó la solución de reacción en un matraz de resina de 250 ml equipado con un agitador mecánico y una entrada de nitrógeno, y a continuación se purgó con nitrógeno durante 20 minutos. Se añadió persulfato de sodio, 0,3 g, y se dejó la reacción en agitación durante la noche. A continuación, se diluyó la reacción con 10 g de agua y se trató posteriormente con una solución de 15 0,5 g de hipofosfito de sodio monohidratado disuelta en 1,5 g de agua. Esto proporcionó un polímero en solución de AcAm/DMAPMA lineal para fines comparativos.

Ejemplo 8

Comparación de coeficientes de conformación aparentes de poli(acrilamida) lineal, AcAm/DMAEM lineal o estructurado y copolímeros de AcAm/DMAPMA

20 Se sintetizaron los copolímeros bajo condiciones para proporcionar copolímeros de AcAm lineales o estructurados. La evaluación de los coeficientes de conformación aparentes en la tabla 1 indica que los polímeros lineales (1* a 3*) tienen valores del coeficiente aparente mayores de o iguales a aproximadamente 0,50 en contraste con los copolímeros estructurados no lineales (4* a 6** y 8** a 10**) con valores reducidos de aproximadamente 0,25 a 0,30, lo que es consistente con la estructuración del polímero. Todos los polímeros estructurados en la tabla 1 presentaron una 25 recuperación de columna de SEC mayor de o igual a un 80 % de la solubilidad característica de los polímeros estructurados solubles en agua descritos en el presente documento.

Tabla 1

Propiedades medidas de lineal frente a estructurado (AcAm/DMAEM o AcAm/DMAPMA 90/10 mol)

Muestras	Composición	MW por SEC/MALLS	% recuperación SEC	Coefficiente de conformación
1*	AcAm	1300.000	100	0,57
2*	AcAm	1900.000	100	0,59
3 *	AcAm/DMAEM	1200.000	80	0,50
4 **	AcAm/DMAEM	1100.000	100	0,25
5 **	AcAm/DMAEM	950.000	97	0,25
6 **	AcAm/DMAEM	1000.000	100	0,30
7 b	AcAm/DMAEM	28.000	-	-
8 **	AcAm/DMAEM	1100.000	100	0,29
9 **	AcAm/DMAEM	810.000	98	0,28
10 **	AcAm/DMAPMAC	1000.000	100	0,28

* lineal; ** estructurado

- 30 a) El coeficiente de conformación aparente se determinó a partir de la fracción de polímero de alto MW, es decir, el 20 % superior de los polímeros eluidos.
- b) Se realizó hidrolizando la muestra 6.
- c) Basado en dn/dc de poli(acrilamida).

35 Es evidente que cada copolímero de acrilamida estructurado en la tabla 1 cumplen los parámetros que caracterizan los polímeros de la invención. Se prepararon polímeros de acrilamida lineal en ausencia de condiciones que permiten la técnica de ramificación controlada. Ningún procedimiento de polimerización de acuerdo con la técnica anterior puede proporcionar un polímero que tenga una estructura novedosa y propiedades físicas excelentes.

Ejemplo 9

Resultados de resistencia en seco correlacionados con el coeficiente de conformación aparente

Protocolo de prueba de resistencia en seco:

5 Se evaluó la resistencia en seco usando procedimientos estándar para fabricar y someter a prueba una hoja de prueba. La pasta de papel usada y su tratamiento antes de la fabricación de la hoja se describen como sigue:

Pasta usada para la prueba de resistencia en seco

52,0 litros al 1,0 % en peso; 520 gramos de fibra total

Composición de la fibra: capa seca de BHWK no refinada al 80 % en peso (CSF = 560 ml) capa seca de BHWK no refinada al 20 % en peso (CSF = 750 ml)

10 Consistencia: 1,01 % en peso (medido)

Agua de dilución: agua corriente de Naperville, pH =7,9, conductividad = 267 microS/cm

Condiciones de tratamiento de pasta para la prueba de resistencia en seco

Volúmenes de dosificación - 2700 ml a un volumen total de un 1,0 % en peso para dividir en 5 500 ml/hoja

Secuencia de dosificación

tiempo, s	Acontecimiento	
0	Inicio	750 rpm con 2 prop. turbina, 2 en dia.
10	Añadir aditivo de resistencia	
130	Añadir coadyuvante de retención catiónico	2 min 10 s
150	Detener y fabricar hojas	2 min 30 s

15

PREPARACIÓN DEL PRODUCTO

Coadyuvante de retención catiónico 0,169 % en peso de producto 4 ml = 0,5 lb/ton de producto para 2700 ml

Aditivos de resistencia 0,675 % en peso de activos 1 ml = 0,5 lb/ton de activos para 2700 ml

20 Se llevó a cabo la fabricación de la hoja de prueba con un formador de hojas de pruebas Noble & Woods utilizando una prensa de fieltro con un único punto de contacto y secado en tambor para las condiciones de sequedad total. Se evaluó la resistencia de la hoja como el índice de tracción, STFI, y proporción de estallido usando procedimientos estándar TAPPI. Se evaluaron los pesos de las hojas (base) y densidades de hoja aparentes (calculadas a partir de peso de calibre y peso base) como comprobación en el procedimiento de fabricación de la hoja y para garantizar que las comparaciones de resistencia se realizaron a densidades de hoja aparentes iguales.

A. Resultados de la prueba de resistencia en seco para copolímeros de AcAm seleccionados

25 Como se muestra en la tabla 2, los polímeros estructurados de la presente invención son superiores al polímero lineal (3*, tabla 1) así como los aditivos de resistencia en seco comerciales usados en la fabricación de productos de papel. El uso de estos polímeros permite resistencia en seco equivalente a menor dosis de polímero en comparación con los agentes de resistencia en seco actualmente disponibles.

30 Un tema común en todas las pruebas de resistencia es que los copolímeros estructurados demuestran una actividad excelente en todo. Claramente, estos polímeros en la tabla 1 que presentan coeficientes de conformación aparentes consistentes con la estructuración del polímero presentan una actividad de resistencia en seco mucho mayor que el polímero lineal. El procedimiento de preparación potenció la actividad par dos copolímeros. Ambos copolímeros AcAm/DMAEM con adición de semi-lote de agente de transferencia de cadena (8** y 9**) y el copolímero AcAm/DMAEM (10**) fueron polímeros estructurados que presentaron actividad de resistencia en seco superior a un agente de resistencia en seco comercial. Los dos copolímeros en los que se añadió el CTA todo al principio (4**) no mostraron esta actividad potenciada, lo que indica que el procedimiento de adición de semi-lote es preferente al menos para los copolímeros AcAm/DMAEM.

35

Tabla 2

Resumen de los datos de resistencia de los polímeros estructurados de la tabla 1

Muestras	Dosis lb/ton	Media del índice de tracción (Nm/g)	Media del índice STFI (klb _r -ft/lb)	Media de la proporción de estallido (psi/lb/1000ft ²)
Nada	0	18,03	4,531	0,676
Agente comercial	4	20,44	5,031	0,989
Agente comercial	8	24,60	5,422	1,336
3	4	19,43	4,743	0,763
3	8	20,40	5,035	0,869
4	4	20,50	4,818	0,895
4	8	21,45	5,067	1,119
5	4	21,62	5,288	1,027
5	8	24,61	5,497	1,201
6	4	20,71	4,771	0,937
6	8	21,71	5,237	1,072
7	4	19,28	4,812	0,756
7	8	18,61	4,765	0,743
8	4	21,96	5,511	1,069
8	8	23,40	5,510	1,243
9	4	21,85	5,300	1,114
9	8	24,11	5,573	1,235
10	4	22,39	5,105	1,143
10	8	25,01	5,757	1,293

5 Cada solución acuosa de un polímero estructurado de acrilamida de acuerdo con la presente invención es, como se muestra en la tabla 2 tiene una resistencia de papel superior. Estos polímeros son, por tanto, económicamente excelentes. Cuando se usa este polímero como agente de resistencia de papel, puede presentar un rendimiento comparable o mejor en comparación con agentes de resistencia de papel convencionales y es evidentemente excelente.

B. Actividad de resistencia en seco para los copolímeros AcAm/DMAPMA y AcAm/DMAPAA. Terpolímero AcAm/DMAPAA/MAA (monoalilamina) y un tetrapolímero AcAm/DMAPMA/DMAPAA/MAA.

10 Los polímeros seleccionados para la evaluación expandida se describen en la tabla 3. Las propiedades físicas de estos polímeros también se informan en la tabla 3. La tabla 4 muestra que todos estos polímeros son polímeros con buen rendimiento con coeficientes de conformación aparentes consistentes con la estructuración del polímero, es decir, <0,40. Las comparaciones de actividad se realizan con agentes de resistencia comerciales en la tabla 4, que se mostró que fueron más activos que los polímeros lineales en la tabla 2. Adicionalmente, todas las recuperaciones de SEC fueron altas lo que indica una buena solubilidad.

15

Tabla 3

Descripciones de polímero de acrilamida estructurado

Muestra	Proporción molar de la composición	Conc. polímero % en peso	Mw por SEC/MALLS ^a	% recuperación SEC ^a	Coefficiente de conformación ^a
11	AcAm/DMAPAA/MAA, 88/10/2	14,3	1300.000	98	0,30
12	AcAm/DMAPMA/DMAPAA/MAA, 88/5/5/2	15	2000.000	100	0,28
13	AcAm/DMAPAA, 90/10	15	1300.000	100	0,37
14	AcAm/DMAPMA 90/10	15	1100.000	100	0,32

a) basado en dn/dc de poli(acrilamida)

Tabla 4

Datos del índice de tracción, índice STFI y proporción de estallido para polímeros de acrilamida estructurados

Dosis, lb/ton	Agente comercial	11	12	13	14
Índice de tracción absoluto (Nm/g)					
0	21,20	21,20	21,20	21,20	21,20
2	23,43	25,27	24,54	26,49	25,50
4	25,13	29,57	28,91	27,46	27,96
6	27,42	28,68	28,71	29,66	28,60
8	31,47	29,79	32,54	31,92	36,04
Índice STFI absoluto (klb/lb)					
0	5,21	5,21	5,21	5,21	5,21
2	5,49	5,68	5,65	5,53	5,70
4	5,50	6,34	6,55	6,26	6,12
6	5,93	6,23	6,32	6,50	6,19
8	6,24	6,42	6,56	6,62	6,78
Proporción de estallido absoluto (psi/lb/1000 ft ²)					
0	0,77	0,77	0,77	0,77	0,77
2	0,94	1,09	1,17	1,15	1,13
4	1,02	1,21	1,38	1,35	1,34
6	1,20	1,44	1,57	1,51	1,31
8	1,20	1,51	1,58	1,57	1,31

C. Actividad de resistencia en seco de copolímeros DADMAC/DMAPMA injertados con AcAm del ejemplo 5

- 5 Los resultados de la resistencia en seco de los polímeros estructurados caracterizado en la tabla 5 se presentan en la tabla 6. La inspección de la tabla 6 indica que el DADMAC/DMAPMA injertado con polímero AcAm (21) proporciona una actividad de resistencia en seco relativa en comparación con un agente comercial, que en cambio mostró que proporcionaba mayor actividad de resistencia en seco que los polímeros de acrilamida lineal no estructurados. Los polímeros estructurados del tipo descrito previamente (15-20) demostraron de nuevo una buena actividad de
- 10 resistencia en seco, y se observó la mejor actividad con estos tipos de polímeros. Estos datos muestran que la estructuración se puede lograr comenzando con polímeros que contienen amina así como monómero que contiene amina.

Tabla 5

Polímeros de acrilamida que contienen amina estructurados

Muestra	Proporción molar de la composición	Conc. polímero, % en peso	Mw por SEC/MALLS ^a	% recuperación SEC ^a	Coefficiente de conformación ^a
15	AcAm/DMA PMA 90/10	15	1300.000	100	0,29
16	AcAm/DMA PMA 90/10	15	660.000	100	0,38
17	AcAm/DMA PMA 95/5	15	1200.000	100	0,27
18	AcAm/DMA EM 90/10	15	1100.000	100	0,30
19	AcAm/DMA PMA/DMAEM, 90/5/5	15	1000.000	100	0,33
20	AcAm/DMA PAA 90/10	15	1300.000	100	0,37
21	AcAm/DAD MAC/DMAPMA 70/24/6	10	1900.000	94	0,30

a) basado en dn/dc de poli(acrilamida)

5 Tabla 6

Datos de resistencia de índice de tracción, índice STFI, proporción de estallido para el polímero de AcAm estructurado en la tabla 5

Tratamiento	Dosis lb/ton	Índice de tracción prom.	Índice STFI prom.	Proporción de estallido prom.
Nada	0	19,42	4,925	0,717
Agente comercial	4	22,16	5,491	0,949
21	4	23,65	5,646	1,098
15	4	20,40	5,242	0,838
16	4	23,72	5,443	0,965
18	4	23,98	5,568	0,996
17	4	24,01	5,465	1,003
19	4	24,41	5,774	1,112
20	4	25,89	5,840	1,146
Agente comercial	8	25,82	5,822	1,317
21	8	24,3 0	5,963	1,390
15	8	23,20	5,679	1,044
16	8	24,10	5,521	1,163
18	8	28,04	6,138	1,166
17	8	25,91	5,833	1,223
19	8	28,18	6,266	1,280
20	8	28,26	6,213	1,281

D. Actividad de resistencia en seco de polímero de amina estructurado preparado a partir de una mezcla de monoalilamina, dialilamina y trialilamina.

5 Se evaluaron los polímeros en la tabla 7 para determinar su actividad de resistencia en seco de la misma manera que se describe previamente excepto que se usó fibra de papel kraft blanqueada refinada en un batidor Valley a 360 ml de CSF (refinado estándar canadiense).

Tabla 7

Polímeros evaluados en pulpa de papel kraft blanqueado refinado

Muestra	Composición	Conc. polímero, % en peso
22	MAA/DAA/TAA Monómero inicial: 72/23/5 mol Conversión de monómero, %: 45/83/94 Composición de polímero: 57,6/34/8,4 mol	12,2
23	proporción molar 90/10 AcAm/DMAPMA	15,0

10 Los resultados de resistencia en seco se muestran en la tabla 8. Como se esperaba en base a los resultados previos, el copolímero AcAm/DMAPMA ramificado (23) responde muy bien y demuestra una actividad de resistencia en seco mucho mayor que los dos productos comerciales. También se descubrió que el polímero de polialilamina (22) tiene la misma actividad potenciada como polímero estructurado (23).

Tabla 8

Datos de resistencia de índice de tracción, índice STFI, proporción de estallido para el polímero en la tabla 7

Dosis, lb/ton	Agente comercial	22	23
Índice de tracción (Nm/g)			
0	47,85	47,85	47,85
3	42,44	56,61	47,11
6	43,86	63,07	52,56
9	48,59	56,09	48,22
Índice STFI (klb/lb)			
0	9,412	9,412	9,412
3	9,379	9,645	9,598
6	9,443	9,949	10,066
9	9,742	9,816	9,751
Proporción de estallido (psi/lb/1000ft ²)			
0	2,796	2,796	2,796
3	3,021	3,351	3,362
6	3,287	3,585	3,505
9	3,563	3,643	3,672

15 Los datos mostrados en las tablas 2 -8 ejemplifican la actividad del agente de resistencia del papel (índice de estallido, índice de tracción y STFI) identificada por los parámetros expuestos en la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Un polímero estructurado soluble en agua, que es el producto de la reacción de polimerización de monómeros que consisten en uno o más grupos que contienen amina, seleccionados de:
 - a. una amina primaria, secundaria o terciaria etilénicamente insaturada, mezclas de las mismas,
 - 5 b. un polímero preformado que comprende una amina secundaria o terciaria;

en el que el polímero estructurado tiene un peso molecular promedio en peso de desde aproximadamente 100.000 a aproximadamente 5.000.000; un coeficiente de conformación aparente menor de o igual a aproximadamente 0,40 en solución de nitrato de sodio que tiene un pH de aproximadamente 3; y una solubilidad mayor de o igual a aproximadamente un 80 % determinada por SEC/MALLS, en el que la reacción de polimerización se lleva a cabo a una temperatura por debajo de aproximadamente 60 °C con un pH de aproximadamente 4 o superior y en ausencia de un agente de reticulación.
- 10 2. El polímero estructurado de la reivindicación 1, en el que la solubilidad es igual a o mayor de aproximadamente un 90 % determinada por SEC/MALLS.
- 15 3. El polímero estructurado de la reivindicación 1, en el que el polímero estructurado se caracteriza por un peso molecular promedio en peso de desde aproximadamente 100.000 a aproximadamente 3.000.000.
4. El polímero estructurado de la reivindicación 1, en el que el polímero estructurado se caracteriza por un peso molecular promedio en peso de desde aproximadamente 500.000 a aproximadamente 2.000.000.
- 20 5. Un procedimiento para mejorar la resistencia en seco interna del papel que comprende tratar una suspensión acuosa de fibras para fabricación de papel con un polímero estructurado, en el que el polímero estructurado se caracteriza por:
 - a. un peso molecular promedio en peso de desde aproximadamente 100.000 a aproximadamente 5.000.000;
 - b. un coeficiente de conformación aparente menor de o igual a 0,40 en solución de nitrato de sodio que tiene un pH de aproximadamente 3; y
 - c. una solubilidad mayor de o igual a un 80 % determinada por SEC/MALLS;

25 en el que el polímero estructurado resultante se deriva del componente de copolímero o componentes de copolímeros preparado por una reacción de polimerización que consiste en: (i) un grupo que contiene amina seleccionado del grupo que consiste en una amina primaria, secundaria o terciaria etilénicamente insaturada y mezclas de las mismas, o (ii) un polímero preformado que comprende una amina secundaria o terciaria, y

30 en el que la reacción de polimerización se lleva a cabo a una temperatura por debajo de 60 °C con un pH de aproximadamente 4 o superior y en ausencia de un agente de reticulación.