

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 489 522**

51 Int. Cl.:

D21H 17/45 (2006.01)

D21H 17/38 (2006.01)

D21H 17/37 (2006.01)

C08F 8/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2005 E 05854422 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.05.2014 EP 1828480**

54 Título: **Resinas catiónicas reactivas para usarse como agentes de resistencia secos y húmedos en sistemas de fabricación de papel que contienen iones sulfito**

30 Prioridad:

21.12.2004 US 637848 P

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

02.09.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CYR, SHANE;
BAKKER, HENK;
STEVELS, WILLEM MARINUS y
STAIB, RONALD RICHARD**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 489 522 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 catiónicas reactivas para usarse como agentes de resistencia secos y húmedos en sistemas de fabricación de papel que contienen iones sulfito

5

Campo de la invención

La presente invención se refiere a copolímeros glioxalados de acrilamida que contienen cantidades significativas de comonomeros catiónicos, y su uso en operaciones de fabricación de papel. Estas resinas, cuando se agregan como químicos para papel de acabado en húmedo, proporcionan resistencia en húmedo y seco en los sistemas de fabricación de papel que contienen iones sulfito. También, se ha encontrado que las resinas proporcionar beneficios de drenado en el papel de revestimiento reciclado.

10

Antecedentes de la invención

15

Ciertos sistemas de fabricación de papel contienen pulpas de papel blanqueadas o abrillantadas usando ditionita de sodio, también conocida como hidrosulfito de sodio. Las pulpas o las fibras mecánicas blanqueadas o abrillantadas resultantes se usan comúnmente en el segmento del mercado de papel para periódicos y grado de publicaciones, así como en otros segmentos del mercado de papel. Estas pulpas o fibras mecánicas contienen niveles significativos de residuos en el extremo húmedo de la fabricación del papel lo cual representa un reto para el proceso de fabricación del papel. Otras fuentes de sulfito incluyen los sistemas de aguas blancas compartidas y la adición deliberada de sulfito para eliminar las trazas de cloro. Un problema asociado con los niveles elevados de sulfito es que las resinas de resistencia sintéticas basadas en poli(acrilamida) glioxalada tienen efectividad limitada debido a que la acción de los iones sulfito sobre la resina reduce o elimina su efectividad.

20

25

En la práctica comercial, las resinas de poli(acrilato) glicolato se preparan haciendo reaccionar glioxal con un copolímero de acrilamida y una pequeña cantidad de comonomero catiónico, típicamente cloruro de dialilmetilamonio (DADMAC), para obtener resinas catiónicas suaves. Tales resinas se describen en las Patentes Norteamericanas 3,556,933, 4,605,702 y 5,723,022, las descripciones de las cuales se incorporan aquí como referencia.

30

Es bien sabido que las resinas glioxaladas pierden su efectividad para impartir resistencia al papel en ambientes que contienen sulfito. Los iones sulfito son reactivos hacia las funcionalidades gem-hidroxilo presentes en estas resinas.

35

Este problema se reconoce en la técnica de fabricación de papel, y se estableció claramente por C.E. Farley en una Monografía sobre las Resinas de Resistencia en Húmedo y su Aplicación (editor, L.L. Chan, 1994, ISBN 0-89852-060-6, Capítulo 3 "Glioxalated polyacrylamida Resin"). Se cree que la siguiente cita representa la opinión aceptada generalmente sobre el efecto del sulfito sobre las resinas de poli(acrilamida) glioxaladas:

40

"La resina reacciona con los iones sulfito y bisulfito presentes en el extremo húmedo de la máquina de papel. El aducto de bisulfito aniónico que se forma puede compensar una porción de toda la carga catiónica en la resina, y se pierde eficiencia debido a la retención reducida de la resina en el papel. La presencia de sulfitos en el extremo húmedo de la máquina de papel se debe al traslado del blanqueo (hidroxisulfito) o la adición de anticloro. Cuando se controlan los niveles de sulfito a aproximadamente 2 ppm o menos, no se afecta la eficiencia de la PAM glioxalada". Con el fin de solucionar el problema del efecto perjudicial de los sulfitos sobre las resinas de resistencia, se han agregado oxidantes al extremo húmedo de las máquinas de papel, o se han agregado resinas altamente catiónicas para formar complejos con la poli(acrilamida) glioxalada ahora aniónica.

45

Las poli(acrilamidas) glioxaladas y las variantes de las mismas se han descrito en varias otras patentes Norteamericanas.

50

La US 3,556,932 muestra el uso de resinas de resistencia en húmedo de vinilamida glioxalada iónica, solubles en agua y el papel fabricado con la misma. Específicamente, US 3,556,932 muestra el uso de polímeros de vinilamida catiónica y copolímeros de acrilamida y cloruro de dialildimetilamonio en una relación de 99:1 a 75:25. US 3,556,933 muestra el uso de iones bisulfito para mejorar la estabilidad de almacenamiento de las resinas de 3,556,932, y la regeneración de tales resinas usando formaldehído.

55

La US 4,603,176 muestra el uso de terpolímeros glioxalados que contienen una unidad no nucleofílica, polar, la cual no hace que la resina se vuelva insoluble en agua; como un agente temporal de resistencia en húmedo. También se incluye un fragmento catiónico en las composiciones mostradas. US 4,605,702 enseña el uso de polímeros de peso molecular bajo como una base de resinas de resistencia en húmedo temporales, específicamente, US 4,605,702 enseña en uso de 1-30 %peso de un comonomero catiónico o una mezcla de comonomeros catiónicos copolimerizables con acrilamida. US 4,954,538 enseña el uso de micropartículas que consisten de acrilamida glioxalada que contiene material polimérico como agentes de resistencia en húmedo y en seco para usarse en la producción de papel. US 5,723,022 muestra composiciones de mezclas de las composiciones de US 3,566,932 y US 4,605,702.

60

65

Existe la necesidad en cuanto a resinas para impartir resistencia al papel, las cuales sean relativamente resistentes al nivel de iones sulfito presentes en el proceso de fabricación del papel.

Breve Descripción de la Invención

5 La presente invención se refiere a una resina catiónica reactiva que comprende un copolímero producido a partir de un comonomero el cual es reactivo con dialdehído, un comonomero catiónico y un dialdehído, en donde el comonomero catiónico se selecciona del grupo que consiste de cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC), 2-
10 (dimetilamino)etil, cloruro de 3-acrilamidopropil-trimetilamonio, dimetilamino propil acrilamida, y cloruro de trimetil(p-vinilbencil)amonio y en donde el comonomero catiónico comprende más de 10%mol del copolímero antes de la reacción con el dialdehído.

Breve Descripción de las Figuras

15 La FIG. 1 representa la estabilidad de gelificación, cuando se determina por los cambios en la viscosidad a través del tiempo, de una resina catiónica de acuerdo con el Ejemplo 2 relativo a una resina comercial comparativa.

Descripción Detallada de la Invención

20 Esta invención se refiere a una resina, su síntesis y su uso en aplicaciones se resistencia en húmedo y/o resistencia en seco. Las resinas de la presente invención son de uso particular en sistemas de fabricación de papel donde hay cantidades elevadas de iones sulfito presentes.

25 La presente invención se refiere a copolímeros de comonomeros reactivos con dialdehído, preferiblemente acrilamida, los cuales contienen una cantidad significativa de comonomeros catiónicos los cuales han reaccionado con un dialdehído, preferiblemente glioxal, para producir una resina. Estas resinas, en forma de soluciones acuosas, son útiles en los sistemas de fabricación de papel que contienen iones sulfito.

30 Como se define aquí, el término "comonomero" incluye los materiales con pesos moleculares altos tales como los oligómeros, así como materiales monoméricos.

35 Un comonomero el cual es reactivo con dialdehídos para usarse en la formación de las resinas catiónicas reactivas de la invención puede ser cualquier comonomero el cual sea reactivo con dialdehídos, el cual puede reaccionar a través de polimerización en cadena por radicales con un comonomero para formar un copolímero reactivo con dialdehídos. Preferiblemente, el comonomero el cual es reactivo con dialdehídos se selecciona del grupo que consiste de acrilamida, metacrilamida, N-metil acrilamida, y N-metil metacrilamida. Más preferiblemente, el comonomero el cual es reactivo con dialdehídos es acrilamida o metacrilamida.

40 Un comonomero catiónico para usarse en la formación de las resinas catiónicas reactivas de la invención puede ser cualquier monómero catiónico el cual puede reaccionar a través de polimerización en cadena por radicales con el comonomero el cual es reactivo con dialdehídos, para formar un copolímero reactivo con dialdehídos. Los comonomeros catiónicos incluyen derivados de dialil amino terciarios y cuaternarios, o derivados de amino terciarios y cuaternarios de ácido acrílico o ácido (met)acrílico o acrilamida o (met)acrilamida, vinilpiridenos y vinilpiridenos
45 cuaternarios o derivados de para-estireno que contienen derivados de amino terciarios o cuaternarios.

50 Los comonomeros catiónicos pueden ser un miembro seleccionado del grupo que consiste de cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC), cloruro de [2-(archilamido)etil]trimetilamonio, cloruro de [2-(metacrilamido)etil]trimetilamonio, cloruro de [3-(archilamido)propil]trimetilamonio, cloruro de [3-(metacrilamido)propil]trimetilamonio, N-metil-2-vinilpiridinio, N-metil-4-vinilpiridinio, cloruro de p-vinilfeniltrimetilamonio, cloruro de p-vinilbenciltrimetilamonio, cloruro de [2-(acriloiloxi)etil]trimetilamonio, cloruro de [2-(metacriloiloxi)etil]trimetilamonio, cloruro de [3-(acriloiloxi)propil]trimetilamonio, cloruro de [3-(metacriloiloxi)propil]trimetilamonio.

55 Se entiende que se pueden usar mezclas de comonomeros catiónicos para el mismo propósito. Se prefiere que los comonomeros catiónicos no sean reactivos hacia el dialdehído en condiciones básicas, por ejemplo, pH mayor de 7. Un comonomero catiónico preferido es cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC).

60 La resina catiónica reactiva puede incluir estructuras en las cuales han reaccionado las unidades de dialdehído con el comonomero que contiene la funcionalidad de aldehído para formar una o más enlaces cruzados. Esta reacción se usa para aumentar el peso molecular de la resina catiónica reactiva.

65 Las resinas catiónicas reactivas exhiben densidades de carga mayores de 1.0 meq/g cuando se determinan por el método establecido abajo. Preferiblemente, las resinas catiónicas reactivas exhiben densidades de carga mayores de 1.5 meq/g, más preferiblemente mayores de 2.5 meq/g.

Estas resinas catiónicas reactivas se preparan más convenientemente en dos pasos.

En el primer paso, el comonomero el cual es reactivo con dialdehídos y el comonomero catiónico se copolimerizan en la relación deseada a un peso molecular útil. En el segundo paso, el copolímero resultante se hace reaccionar con dialdehído, preferiblemente glioxal, para producir la resina catiónica reactiva.

El peso molecular del copolímero debe ser tal que este se puede reticular fácilmente a una resina de peso molecular alto, la cual es estable contra la gelificación por algún periodo de tiempo y tiene un contenido de sólidos para ser de valor comercial. Los copolímeros que tienen una viscosidad específica reducida de al menos aproximadamente 0.1 dL/g, preferiblemente en el rango de entre aproximadamente 0.1 a aproximadamente 0.5 dL/g, se consideran tener un peso molecular suficiente para ser útiles en las resinas de la presente invención.

Aquí, el peso molecular se puede expresar en términos de una viscosidad específica reducida del material (RSV) de 2% de un material en NH_4Cl acuoso 1M a 25°C.

La RSV del material se determinó usando el siguiente método. La RSV de una solución al 2% del material en NH_4Cl acuoso 1N se determinó a 25°C por medio de un viscosímetro Ubbelohde y un Viscosímetro de capilaridad Brinkmann. Los tiempos de flujo de la solución de material al 2% y el solvente puro se midieron y se calculó su viscosidad relativa (Noel). La viscosidad específica reducida se calcula a partir de la viscosidad relativa. Este método se basa en ASTM D446.

Aparato

1. Tubos de Viscosímetro Ubbelohde, No. 1, con Constante del Viscosímetro $C=0.01$

-disponible de Visco Systems, Yonkers, NY, o Schott, Hofhelm, Alemania, o Brinkmann Instruments.

2. Viscosímetro de capilaridad Brinkmann C - disponible de Brinkmann Instruments Inc., Camtiague Rd., Westbury, NY 11590.

3. Soporte de Viscosímetro Ubbelohde - ibid., No. De Cat. 21-00-032-9.

4. Baño de agua a temperatura constante mantenido a 25 +/- 0.1°C.

Puede ser necesaria la capacidad de enfriamiento (agua fría o bolsa de hielo) para mantener la temperatura constante. Se debe usar un termómetro ASTM 45C para monitorear la temperatura cerca de la ubicación de montaje del tubo del viscosímetro.

(1) Matraz volumétrico, 50 mL, Clase A.

(2) Vaso de laboratorio, 10 mL.

(3) termómetro ASTM 45C, calibrado, diseñado para mediciones a 25°C con divisiones de 0.05 grados - disponible de VWR Scientific, No. De Cat. 61118-923, o equivalente.

(4) Fuente de vacío - Preferiblemente un aspirador de agua para la limpieza de los viscosímetros.

(5) Filtro o tamiz de acero inoxidable, ca. Malla 100.

Reactivos

1. Cloruro de amonio, granular. ACS grado reactivo

2. Solvente (NH_4Cl 1M). Agregar 53.5 +/- 0.1 g de NH_4Cl a un matraz volumétrico de 1 litro, diluir con agua destilada y mezclar.

Preferiblemente, las resinas catiónicas reactivas de la presente invención tienen un contenido de sólidos de al menos aproximadamente 20% en peso, más preferiblemente en el rango de entre aproximadamente 20% a aproximadamente 50% en peso.

Con el fin de que proceda la reacción entre el copolímero y el dialdehído en una manera controlada, es ventajoso si el copolímero usado en esta invención tiene polidispersidad limitada, preferiblemente entre 2 y 4.

Sistemas de Inicio

La copolimerización del comonomero que es reactivo con aldehídos y un comonomero catiónico se lleva a cabo por medio de una polimerización por radicales en una solución acuosa usando un sistema de iniciación redox tal como una combinación de metabisulfito de sodio y persulfato de sodio para proporcionar copolímeros de peso molecular relativamente bajo y controlado que tienen pocos monómeros residuales. Muchas otras combinaciones de sistemas de iniciación redox son útiles para iniciar la polimerización de los comonomeros para formar los copolímeros usados para formar las resinas de la presente invención, incluyendo otras sales de persulfato tales como persulfato de potasio o persulfato de amonio u otros componentes tales como bromato de potasio. Algunos de estos sistemas de iniciación redox se pueden usar como iniciadores de componente individual, típicamente en combinación con un agente de transferencia de cadena, tal como una combinación de persulfato de amonio e hipofosfito de sodio o persulfato de sodio e isopropanol. También se pueden usar otros iniciadores solubles en agua, activados térmicamente, tal como usar 2,2'-azobis-(2-amidinopropano)dichlorhidrato, ácido 4,4'-azobis(ácido 4-cianovalerico) y dichlorhidrato de 2,2'-azobis-[2-(imidazolin-2-il)propano]. Estos se pueden usar individualmente o en combinación con agentes de transferencia de cadena tales como mercaptoetanol o ácido mercaptopropionico u otros.

Condiciones de Reacción para la preparación del copolímero

La polimerización se lleva a cabo típicamente en una solución acuosa a una temperatura de al menos 50°C, preferiblemente a una temperatura entre aproximadamente 50 y aproximadamente 100°C, más preferiblemente entre aproximadamente 60 y aproximadamente 80°C. Se puede usar isopropanol como cosolvente para proporcionar una transferencia de calor eficiente por reflujo así como funcionar como un agente de transferencia de cadena. Algunas veces es ventajoso elevar la temperatura después que se ha completado la adición de todos los comonomeros, para reducir el nivel de monómeros en el producto. El pH durante la reacción depende del iniciador usado y se puede fijar con un amortiguador.

Los comonomeros pueden ser agregados simultáneamente o se agregan durante alguna extensión de tiempo. Si el comonomero catiónico es menos reactivo que el comonomero que es reactivo con dialdehídos, puede ser ventajoso agregar una parte o todo el comonomero reactivo inicialmente, seguido por una adición lenta o por lotes del comonomero el cual es reactivo con dialdehídos y el sistema iniciador redox y el agente de transferencia de cadena. Del mismo modo, los iniciadores se pueden agregar simultáneamente o se agregan a través de alguna extensión de tiempo. Para reducir la cantidad de monómero residual en el copolímero, frecuentemente es ventajoso continuar la adición del sistema iniciador durante algún tiempo después que se ha agregado todo el comonomero, o introducir por lotes cantidades adicionales del iniciador.

La cantidad del comonomero catiónico que es necesaria para formar las resinas catiónicas reactivas de la presente invención es mayor de 10% en mol del copolímero reactivo con dialdehídos antes de la reacción con dialdehído. Preferiblemente, la cantidad de comonomero catiónico que es necesaria para formar las resinas catiónicas reactivas de la presente invención es mayor que aproximadamente 25% en mol del copolímero reactivo con dialdehído antes de la reacción con el dialdehído, más preferiblemente mayor de aproximadamente 30% en mol, más preferiblemente mayor de aproximadamente 40% en mol, aun más preferiblemente en el rango desde aproximadamente 25% en mol a aproximadamente 90% en mol, aun más preferiblemente en el rango desde aproximadamente 25% en mol a aproximadamente 40% en mol, aun más preferiblemente en el rango desde aproximadamente 30% en mol a aproximadamente 40% en mol.

Condiciones de reacción para la preparación de la resina

Para generar las resinas catiónicas reactivas de la presente invención, los copolímeros preparados para hacer reaccionar el comonomero el cual es reactivo con dialdehídos con un comonomero catiónico, se hacen reaccionar a su vez con un dialdehído. Los dialdehídos preferidos para la reacción con el copolímero son glioxal y dialdehídos de C₁ a aproximadamente C₈ saturados o de alqueno o fenileno saturados. Los ejemplos de tales dialdehídos incluyen dialdehído malónico, dialdehído succínico, glutaraldehído, dialdehído adipico, dialdehído 2-hidroxiadipico, dialdehído pimelico, dialdehído suberico, dialdehído azealico, dialdehído sebacico, dialdehído maléico, dialdehído fumarico, ftalaldehído, isoftalaldehído, tereftalaldehído, y 1,4-diformilciclohexano. El dialdehído más preferido es glioxal.

Esta reacción se lleva a cabo a un nivel total de sólidos de 5-25% preferiblemente 8-20%, más preferiblemente entre 10 y 16%.

El dialdehído se agrega en 1 a 85% en peso con relación al comonomero el cual es una fracción reactiva con dialdehído en el polímero, preferiblemente el dialdehído se agrega en 15 a 45 por ciento en peso con relación al comonomero el cual es el contenido reactivo con dialdehído en el polímero. Esta reacción se lleva a cabo típicamente bajo condiciones básicas suaves a condiciones neutrales, preferiblemente entre pH 7.5 y 10. El dialdehído se puede agregar simultáneamente o durante alguna extensión de tiempo. La reacción se lleva a cabo típicamente entre aproximadamente 15 y aproximadamente 40°C, preferiblemente entre aproximadamente 18 y aproximadamente 25°C. La reacción se puede llevar a cabo a la dilución final del producto, o se puede diluir continuamente o en pasos durante la reacción.

En algún punto de tiempo durante la reacción, la viscosidad de la mezcla de reacción del copolímero y el dialdehído comenzará a incrementarse. Típicamente, la progresión posterior de la reacción se detiene o se reduce en gran medida por acidificación de la mezcla de reacción a un pH de 5 o menor, preferiblemente a un pH en el rango de aproximadamente 2 a 5, preferiblemente a un pH en el rango de aproximadamente 2.5 a 4, a alguna viscosidad deseada.

La densidad de carga de las resinas catiónicas reactivas de la presente invención se puede determinar con base en las estructura conocida de la resina, calculándola como sigue: densidad de carga (meq/g) = 1000/peso molecular por carga.

Para medir la densidad de carga de las resinas catiónicas reactivas de la presente invención, se usa el siguiente método.

Densidad de Carga

Este método se usa para determinar la densidad de carga de los materiales a pH 8.0. Se usa una titulación de coloides. La densidad de carga es la cantidad de carga catiónica por unidad de peso, en miliequivalentes por gramo de sólidos del producto.

La muestra se titula con polivinil sulfato de potasio (PVSK o KPSS) o polietilen sulfonato de sodio (PES-Na) a un potencial de 0 mV. Un detector de carga de partículas Mütek, o su equivalente, se usa para la detección del punto final. La densidad de carga se calcula a partir de los resultados de la titulación, en con base en los sólidos secos. Se requiere una medición de sólidos totales en la muestra para esta determinación.

5

Aparato

(1) Detector de carga de partículas Mütek, Modelo PCD 03, con celda de medición y pistón - disponible de BTG(Mütek Analytic Inc., 2815 colonnades Ct., Norcross, GA, o BTG/Mütek Analytic GmbH, Herrsching, Alemania.

(2) Anillo de salpicadura de teflón

10 (3) Autotitulado, Brinkmann Titrimo 794, 798, 716 DMS, o equivalente, con impresora o PC y programa de titulación. Usar una velocidad de titulación fija (modo MET U, 0.1 mL/dosis, tiempo de equilibrio de 5 seg.).

(4) Punta de suministro al titulador - punta de bureta Anti-diff 6.1543.200, ibid, No. Cat. 020-68-324-4.

(5) Cable adaptador, para la conexión del Mütek con el titulador - disponible de Mütek o Brinkmann (Brinkmann No. Cat. 20 97 739-6 para Titrimo 716, No. Cat. 20-97-768-0 para Titrimo 794).

15 (6) Pipeta o dispensador volumétrico, 10 mL.

(7) Pipeta digita volumétrica, Pipeta EDP-Plus, 2.5 mL - disponible de Rainin Instrument Co., Woburn, MA, Cat. No. EP-2500, o pipeta de vidrio, 2.00 mL, Clase A.

(8) Matraz Volumétrico, 2L.

20 Reactivos

(1) Solución titulante aniónica, 0.500 mN -

(a) Solución titulante de polivinil sulfato de potasio (PVSK), 0.500 mN - preparar por dilución de PVSK 0.001N (BTG(Mütek No. 811-10216) a un medio de la concentración suministrada; o

25 (b) Solución titulante de Polietilen sulfonato de sodio (PES-Na), 0.500 mN - preparar diluyendo PES-Na 0.001 a un medio de la concentración suministrada; o, usando PES-Na en polvo seco, preparar pesando, al 0.0001 g más próximo, 0.0064 g de PES-Na en polvo seco en un vaso de laboratorio de 100 mL. Enjuagar los lados del vaso de laboratorio, agregar aproximadamente 50 mL de agua destilada, y agitar hasta que el polvo se disuelva completamente. Transferir cuantitativamente esta solución a un matraz volumétrico de 1 L y diluir a la marca con agua destilada. Mezclar bien. Calcular la normalidad exacta de esta solución usando la Ecuación (1).

30 La solución titulante aniónica es un estándar primario y no necesita ser estandarizada.

(2) Fosfato de sodio, monobásico ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), grado reactivo.

(3) Fosfato de sodio, dibásico (NaH_2HPO_4), grado reactivo.

(4) Solución madre de fosfato de sodio monobásico - Preparar una solución de 0.01 M pesando 1.38 g de fosfato de sodio monobásico en un matraz de 1 L. Diluir al volumen con agua destilada y mezclar bien.

35 (5) solución madre de fosfato de sodio monobásico - Preparar una solución 0.05M pesando 7.10 g de fosfato de sodio dibásico en un matraz volumétrico de 1 L. diluir al volumen con agua destilada y mezclar bien.

(6) solución amortiguadora de fosfato, 0.01 M, pH 8.0 - Pipetear 72.g mL de la solución monobásica 0.01M en un vaso de laboratorio de 2 litros y agregar aproximadamente 600 mL de agua destilada. Agregar fosfato de sodio dibásico 0.05M hasta que se alcance pH 8.0 (aproximadamente 186 mL, dependiendo del pH del agua destilada).

40 Diluir a 1 L con agua destilada. Verificar el pH de esta solución amortiguadora periódicamente y reajustarlo según se requiera.

(7) Acetona

(8) Bromuro de sodio (NaBr)- disponible de VWR Scientific, No. Cat. EM-SX0390-1, o equivalente.

45 Procedimiento

Medición de la Carga

(1) Determinar el porcentaje total de sólidos de la muestra de resina usando el método de sólidos totales apropiado.

(2) Calcular la cantidad de resina requerida para preparar una solución de muestra al 0.125%, usando el porcentaje de sólidos totales (TS) de la muestra y la Ecuación 2.

50 (3) Pesar la cantidad calculada de muestra bien mezclada en un matraz volumétrico de 100 mL. Registrar al 0.0001g más próximo.

(4) Agregar aproximadamente 75 ml de agua destilada y mezclar bien.

(5) Diluir a la marca con agua destilada y mezclar cuidadosamente.

55 (6) Pipetear 2.00 mL de la solución de muestra en la celda de medición Mütek, después pipetear o dispersar 8.0 mL de solución amortiguadora pH 8 en la celda. Insertar suavemente el pistón, con el anillo del pistón (colocado a la mitad) en la celda de medición.

(7) Deslizar la celda de medición a lo largo de la guía del Mütek hasta la parte posterior. El electrodo debe mirar hacia la parte posterior.

(8) Jalar el pistón hacia arriba, en la orientación apropiada, y girar para asegurarlo en el instrumento.

60 (9) Descargar una porción de titulante al desecho, después insertar la punta de tubería del titulador en la celda de medición. Comprobar que la punta este tocando la solución y este lejos del pistón.

(10) Permitir que se establezca la lectura de mV, después titular con el titulante aniónico a una velocidad de titulación constante especificada (0.1 mL/dosis, 5 segundos, equilibrio; o 0.85 mL/min) hasta un punto final fijado de potencial 0 mV. Se recomiendan titulaciones de densidad de carga por duplicado. Si la lectura de mV inicial no se estabiliza, la celda de medición puede estar sucia.

65 (11) Si la densidad de carga no se despliega en el titulador, registrar el volumen de titulante usado, y calcular la

densidad de carga usando la Ecuación 3. Promediar los resultados duplicados.

Cálculos

$(Wp \times 0.5)/Wd = N$

Eq(1)

5 donde:

Wp= peso del PES-Na en polvo seco diluido a 2 L, g.

Wd = peso deseado del PES-Na en polvo seco según las instrucciones del Mútek, 0.128 g, para 1L de solución 1mN.

N = concentración del titulante de PES-Na (aproximadamente 0.500 mN)

10 0.5 = Normalidad deseada.

$((0.125 \text{ g})/TS) \times 100\% = \text{Peso de la Muestra}$

Eq(2)

donde:

TS = sólidos totales de la muestra, %

0.125 = peso deseado de sólidos de la resina

15 $(SxNx10)/(WxTSxVs)=\text{Densidad de carga, meq/g}$

Eq(3)

donde:

S = volumen de titulación de la muestra, mL

N = concentración del titulante aniónico, 0.500 mN.

W = peso de la muestra usada para preparar la solución de muestra, ~1g

20 TS= sólidos totales de la muestra, %.

10 = $100 \times 100 / 1000$, dilución de la muestra x TS hasta la conversión/L a mL de conversión

Vs= volumen de solución de muestra diluida, 2.00 mL.

Reporte

25 Reportar la densidad de carga al 0.01 meq/g más próximo.

Sistemas de Fabricación de Papel

30 Estas resinas se agregan como químicos de papel de acabado húmedo en los sistemas de fabricación de papel. Preferiblemente estas resinas se agregan en un punto donde las fibras están aun relativamente concentradas ("materia prima viscosa"). Los niveles de adición donde las resinas de la invención actual proporcionan beneficios económicos para la fabricación del papel están en el rango desde aproximadamente 0.05 a aproximadamente 1% con relación al rango de peso de fibra seca, preferiblemente en el rango de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 0.5%. el pH de la suspensión de fabricación de papel está preferiblemente entre

35 aproximadamente 4 y aproximadamente 8.5, preferiblemente entre aproximadamente 5 y aproximadamente 7.5.

Las resinas preparadas de acuerdo con la presente invención son de utilidad cuando se aplican en sistemas de fabricación de papel que contienen sulfito. Tales sistemas de fabricación de papel producen papel al menos parcialmente basados en fibras blanqueadas o abrillantadas obtenidas por medios mecánicos. Tales papeles se producen típicamente para el segmento del mercado de grado de publicaciones, e incluye papel de periódico y papel

40 revestido de peso ligero. Se entiende que en muchos casos se pueden usar mezclas de fibras obtenidas mecánicamente y (semi) químicamente o de otra manera, en los sistemas de fabricación de papel en los cuales se pueden aplicar ventajosamente las resinas de la presente invención. Se entiende también que las resinas pueden ser útiles cuando se aplican en grados de papeles no mecánicos, tales como papeles basados en fibras blanqueadas o no blanqueadas, de madera dura o de madera blanda o en fibras secundarias, tales como fibras

45 recicladas o pulpas destintadas. El nivel de sulfito en la suspensión de fabricación de papel puede abarcar un amplio rango desde aproximadamente 0 a aproximadamente 700 ppm de sulfito sin afectar la eficiencia de las resinas catiónicas reactivas de la presente invención. "Condiciones de alto sulfito" se definen aquí como un nivel de sulfito encontrado en una suspensión de fabricación de papel, mayor de 20 ppm. Las resinas catiónicas reactivas de las presente invención imparten resistencia al papel de manera eficiente aun bajo condiciones de alto sulfito. Las resinas catiónicas reactivas de la presente invención se pueden agregar a las suspensiones de fabricación de papel

50 cuando el sulfito está presente en un rango mayor de aproximadamente 20 ppm a aproximadamente 250 ppm, más preferiblemente en un rango desde aproximadamente 50 ppm a aproximadamente 200 ppm.

Finalmente, aunque hay beneficios particulares asociados con el uso de las resinas de acuerdo con la presente invención en presencia de sulfito, se entiende que estas resinas se pueden aplicar a los sistemas de fabricación de papel los cuales no están bajo condiciones de alto contenido de sulfito y proporcionan aun beneficios sobre las resinas glicoxaladas convencionales en casos específicos o para propósitos específicos. Por ejemplo, el uso de las resinas de acuerdo con la presente invención puede tener utilidad cuando se aplican en sistemas de fabricación de papel las cuales tienen una conductividad mayor de 1.5 mS/cm. La conductividad se puede determinar por métodos de prueba conocidos en la técnica, tales como el Método de Prueba TAAP: T252 "pH and electrical conductivity of hot water extracts of pulps, paper, and paperboard", por ejemplo.

60

Combinación con (bio)polímeros y/u otras resinas

65 Las resinas de la presente invención se pueden agregar individualmente para proporcionar beneficios de resistencia, o en combinación con los aditivos convencionales para fabricación de papel.

Estos aditivos incluyen derivados de celulosa, tales como carboximetil celulosa, almidones catiónico, aniónico, anfotérico, y sin carga y polímeros sintéticos catiónicos, aniónicos, anfotéricos, y sin carga, tales como poli(acrilamida) y copolímeros y productos de reacción de estos con epiclorohidrina, poli(etilénimina)s, poli(vinil alcoholes), poli(N-vinilformamida)s, poli(vinilamina)s, y los productos de reacción de las poli(amidoeminas) con epiclorohidrina. También estas resinas proporcionan beneficios de resistencia en presencia de otras resinas glicoxaladas, tales como poli(acrilaminas) catiónicas, aniónicas, anfoteritas, y sin carga. En particular, son benéficas las combinaciones con almidón y/o copolímeros de ácido acrílico y acrilamida o copolímeros glicoxalados de ácido acrílico y acrilamida.

Otros ingredientes se pueden usar en conjunción con las resinas de esta invención. Los aditivos o los ingredientes usados comúnmente en la fabricación del papel se pueden usar aquí también, como por ejemplo alumbre, apresto resinoso, colores de revestimiento, rellenos minerales, almidón, caseína, etc., La presencia de otros ingredientes no es esencial para esta invención y se logran excelentes resultados cuando se usan solamente las resinas de esta invención.

En general, el proceso para fabricar papel comprende tres pasos principales (1) formar una suspensión acuosa de fibras celulósicas; (2) agregar un aditivo de reforzamiento, tal como resina de resistencia en húmedo o resina de resistencia en seco; (3) laminar y secar las fibras para formar una red celulósica deseada.

El primer paso para formar una suspensión acuosa de fibras celulósicas se lleva a cabo por los medios convencionales, tales como los procesos de formación de pulpa mecánico, químico y semiquímico conocidos. Después del paso de trituración y/o formación química de pulpa, la pulpa se lava para remover los químicos residuales de formación de pulpa y los componentes de madera solubilizados. Estos pasos son bien conocidos, como se describen, por ejemplo, en Casey, Pulp and Paper (Nueva Cork, Interscience Publishers, Inc. 1952).

El segundo paso se puede llevar a cabo agregando el aditivo de reforzamiento directamente al sistema de fabricación de papel. Los componentes individuales y las mezclas de componentes pueden estar en forma seca o estos pueden estar en sistemas acuosos.

El tercer paso de laminación y secado de las fibras para formar una red celulósica se puede llevar a cabo de acuerdo con los métodos convencionales, tales como

Las resinas catiónicas reactivas de la presente invención se pueden agregar al proceso de fabricación de papel en cualquier punto en el proceso donde las resinas de resistencia se agreguen actualmente, y preferiblemente, las resinas se agregan al papel como solución acuosa. Las resinas de la invención se pueden agregar en cualquier momento antes, durante o después que se forme el papel. Por ejemplo, la resina se puede agregar antes o después de la refinación de la pulpa, en la bomba de aguas blancas o la caja de entrada, o por rociado sobre la red húmeda. La resina también se puede agregar al papel preformado por encolado por inmersión o rociado sobre las hojas de papel secas. En la mayor parte de la fabricación de papel comercial, se prefiere agregar la resina en la bomba de aguas blancas o la caja de entrada en forma de una solución acuosa. Se pueden usar varias cantidades de la resina. La cantidad real de resina usada en el papel se puede determinar por una persona experimentada en la técnica.

Los siguientes ejemplos servirán para ilustrar la invención, las partes y los porcentajes son en peso a menos que se indique de otra manera.

Ejemplos

Ejemplo 1

1. Síntesis de copolímeros reactivos con dialdehídos útiles en la producción de las resinas catiónicas reactivas.
- b. Este ejemplo describa la preparación de un copolímero reactivo con dialdehído en el cual un comonomero catiónico, DADMAC y un comonomero el cual es reactivo con dialdehído, acrilamida, se hacen reaccionar juntos y en donde el copolímero resultante comprende 30%mol de DADMAC.
- c. En un reactor de vidrio de un litro con chaqueta, conectado a un baño termostático, con una tapa de cinco cuellos, equipada con un agitador, sonda de temperatura, admisión de nitrógeno más enfriador y dos puntos de dosificación conectados a cuatro bombas de dosificación, 68 gramos de DADMAC (solución acuosa al 65%, Aldrich) y 316 gramos de agua desmineralizada se purgaron con nitrógeno por una hora. Se prepararon las soluciones de inicio de 2.6 gramos de metabisulfito de sodio en 52 gramos de agua y 0.3 gramos de SPDS en 54 gramos de agua. Ambas soluciones se purgaron por 30 minutos con nitrógeno antes de la dosificación.
- d. Después de la purga con nitrógeno, la mezcla se calentó a 65°C bajo agitación suave. Cuando la mezcla de DADMAC/agua alcanzó 65°C se iniciaron las bombas de alimentación del iniciador a una velocidad de dosificación de 0.4 gramos/minuto, 27.3 gramos de solución de acrilamida (solución al 50% en agua) se dosificaron por 120 minutos (velocidad de dosificación 2.3 g /min) y se dosificaron 135.6 gramos de DADMAC en 80 minutos (velocidad de dosificación de 1.7 g/min). El reactor se mantuvo a 65°C durante el periodo de dosificación. Después del periodo de dosificación el reactor se calentó a 80°C y los iniciadores se alimentaron por otros 20 minutos. El reactor se

mantuvo a 80°C por un total de una hora. El producto de reacción se enfrió y se almacenó a la temperatura ambiente y se encontró un porcentaje de sólidos de 33.4%. se determinó la viscosidad reducida de una solución al 2% en NH₄Cl 1N y se encontró que fue de 0.24 dL/g.

5 Ejemplo 2

Este ejemplo describe la preparación de un copolímero reactivo con dialdehído en el cual un comonomero catiónico, DADMAC, y un comonomero el cual es reactivo con dialdehído, acrilamida, se hicieron reaccionar juntos y en donde el copolímero resultante comprende 30%mol de DADMAC.

10 En un reactor de vidrio de un litro con chaqueta, conectado a un baño termostático con una tapa de cinco cuellos, equipado con un agitador, sonda de temperatura, admisión de nitrógeno más enfriador y dos puntos de dosificación conectados a tres bombas de dosificación, 203 gramos de DADMAC (solución acuosa al 65%, Aldrich) y 316
15 gramos de agua desmineralizada se purgaron con nitrógeno por una hora. Se prepararon las soluciones iniciadores de 2.6 gramos de metabisulfito de sodio en 52 gramos de agua y 0.3 gramos de SPDS en 54 gramos de agua. Ambas soluciones se purgaron por 30 minutos con nitrógeno antes de la dosificación.

Después del purgado con nitrógeno, la mezcla se calentó a 65°C bajo agitación suave. Cuando la mezcla de DADMAC/agua alcanzó los 65°C, se iniciaron las bombas de alimentación de iniciador a una velocidad de
20 dosificación de 0.4 gramos/minuto, 271.3 gramos de solución de acrilamida (solución al 50% en agua) se dosificaron en 120 minutos (velocidad de dosificación 2.3 g/min). El reactor se mantuvo a 65°C durante el periodo de dosificación. Después del periodo de dosificación el reactor se calentó a 80°C y los iniciadores de alimentaron por otros 30 minutos. El producto de reacción se enfrió y se almacenó a la temperatura ambiente y se encontró un
25 contenido de sólidos de 31.5%. Se determinó que la viscosidad reducida de una solución al 2% en NH₄Cl 1N era de 0.26 dL/g.

Ejemplo 3

30 Este ejemplo describe la preparación de un copolímero reactivo con dialdehído en el cual un comonomero catiónico, DADMAC, y un comonomero el cual es reactivo con dialdehído, acrilamida, se hicieron reaccionar juntos y en donde el copolímero resultante comprende 30%mol de DADMAC, y en donde el copolímero resultante contiene un nivel bajo de monómero residual.

35 En un reactor de vidrio de un litro con chaqueta, conectado a un baño termostático con una tapa de cinco cuellos, equipado con un agitador, sonda de temperatura, admisión de nitrógeno más enfriador y dos puntos de dosificación conectados a tres bombas de dosificación, 136.7 gramos de DADMAC (solución acuosa al 65%, Aldrich) y 195.8
40 gramos de agua desmineralizada se purgaron con nitrógeno por una hora. Se prepararon las soluciones iniciadores de 4.92 gramos de metabisulfito de sodio en 46.2 gramos de agua y 1.32 gramos de SPDS en 49.8 gramos de agua. Ambas soluciones se purgaron por 30 minutos con nitrógeno antes de la dosificación.

Después del purgado con nitrógeno, la mezcla se calentó a 75°C bajo agitación suave. Cuando la mezcla de DADMAC/agua alcanzó los 75°C, se iniciaron las bombas de alimentación de iniciador a una velocidad de
45 dosificación de 0.18 gramos/minuto, 182.3 gramos de solución de acrilamida (solución al 50% en agua) se dosificaron en 120 minutos (velocidad de dosificación 2.3 g/min). El reactor se mantuvo a 75°C durante el periodo de dosificación. Después del periodo de dosificación de acrilamida el reactor se calentó a 85°C y los iniciadores de alimentaron por otros 120 minutos. El producto de reacción se enfrió y se almacenó a la temperatura ambiente y se encontró un contenido de sólidos de 31.5%. Se determinó la viscosidad reducida de una solución al 2% en NH₄Cl 1N y se encontró que era de 0.28 dL/g.

50 Ejemplo 4

Este ejemplo describe la preparación de un copolímero reactivo con dialdehído en el cual un comonomero catiónico, DADMAC, y un comonomero el cual es reactivo con dialdehído, acrilamida, se hicieron reaccionar juntos y en donde
55 el copolímero resultante comprende 10%mol de DADMAC.

En un reactor de vidrio de un litro con chaqueta, conectado a un baño termostático con una tapa de cinco cuellos, equipado con un agitador, sonda de temperatura, admisión de nitrógeno más enfriador y dos puntos de dosificación
60 conectados a cuatro bombas de dosificación, 28 gramos de DADMAC (solución acuosa al 65%, Aldrich) y 257 gramos de agua desmineralizada se purgaron con nitrógeno por una hora. Se prepararon las soluciones iniciadores de 2.6 gramos de metabisulfito de sodio en 67 gramos de agua y 0.3 gramos de SPDS en 67 gramos de agua. Ambas soluciones se purgaron por 30 minutos con nitrógeno antes de la dosificación.

Después del purgado con nitrógeno, la mezcla se calentó a 65°C bajo agitación suave. Cuando la mezcla de DADMAC/agua alcanzó los 65°C, se iniciaron las bombas de alimentación de iniciador a una velocidad de
65 dosificación de 0.5 gramos/minuto, 426 gramos de solución de acrilamida (solución al 50% en agua) se dosificaron en 120 minutos (velocidad de dosificación de 3.6 g/min) y 135.6 gramos de solución de DADMAC se dosificaron en

80 minutos (velocidad de dosificación de 0.7 g/min). El reactor se mantuvo a 75°C durante el periodo de dosificación. Después del periodo de dosificación de acrilamida el reactor se calentó a 80°C y los iniciadores se alimentaron por otros 20 minutos. El producto de reacción se enfrió y se almacenó a la temperatura ambiente y se encontró un contenido de sólidos de 33.4%. Se determinó la viscosidad reducida de una solución al 2% en NH₄Cl 1N y se encontró que fue de 0.29 dL/g.

Ejemplo 5

Este ejemplo describe la preparación de un copolímero reactivo con dialdehído en el cual un comonomero catiónico, DADMAC, y un comonomero el cual es reactivo con dialdehído, acrilamida, se hicieron reaccionar juntos y en donde el copolímero resultante comprende 20 % en mol de DADMAC.

En un reactor de vidrio de un litro con chaqueta, conectado a un baño termostático, con una tapa de cinco cuellos, equipado con un agitador, sonda de temperatura, admisión de nitrógeno más enfriador y dos puntos de dosificación conectados a cuatro bombas de dosificación. 50 gramos de DADMAC (solución al 65%, Aldrich) y 291 gramos de agua desmineralizada se purgaron con nitrógeno por una hora. Se prepararon las soluciones iniciadores de 2.6 gramos de metabisulfito de sodio en 67 gramos de agua y 0.3 gramos de SPDS en 67 gramos de agua. Ambas soluciones se purgaron por 30 minutos con nitrógeno antes de la dosificación.

Después del purgado con nitrógeno, la mezcla se calentó a 65°C bajo agitación suave. Cuando la mezcla de DADMAC/agua alcanzó los 65°C, se iniciaron las bombas de alimentación de iniciador a una velocidad de dosificación de 0.5 gramos/minuto, 340 gramos de solución de acrilamida (solución al 50% en agua) se dosificaron en 120 minutos (velocidad de dosificación de 2.8 g/min) y 99 gramos de solución de DADMAC se dosificaron en 80 minutos (velocidad de dosificación de 1.23 g/min). El reactor se mantuvo a 65°C durante el periodo de dosificación. Después del periodo de dosificación, el reactor se calentó a 80°C y los iniciadores se alimentaron por otros 20 minutos. El producto de reacción se enfrió y se almacenó a la temperatura ambiente y se encontró un contenido de sólidos de 32.4%. Se determinó la viscosidad reducida de una solución al 2% en NH₄Cl 1N y se encontró que fue de 0.25 dL/g.

Ejemplo 6

Este ejemplo describe la preparación de un copolímero reactivo con dialdehído en el cual un comonomero catiónico, DADMAC, y un comonomero el cual es reactivo con dialdehído, acrilamida, se hicieron reaccionar juntos y en donde el copolímero resultante comprende 40 % en mol de DADMAC.

En un reactor de vidrio de un litro con chaqueta, conectado a un baño termostático, con una tapa de cinco cuellos, equipado con un agitador, sonda de temperatura, admisión de nitrógeno más enfriador y dos puntos de dosificación conectados a cuatro bombas de dosificación 83 gramos de DADMAC (solución al 65%, Aldrich) y 339 gramos de agua desmineralizada se purgaron con nitrógeno por una hora. Se prepararon las soluciones iniciadores de 2.6 gramos de metabisulfito de sodio en 67 gramos de agua y 0.3 gramos de SPDS en 67 gramos de agua. Ambas soluciones se purgaron por 30 minutos con nitrógeno antes de la dosificación.

Después del purgado con nitrógeno, la mezcla se calentó a 65°C bajo agitación suave. Cuando la mezcla de DADMAC/agua alcanzó los 65°C, se iniciaron las bombas de alimentación de iniciador a una velocidad de dosificación de 0.4 gramos/minuto, 213 gramos de solución de acrilamida (solución al 50% en agua) se dosificaron en 120 minutos (velocidad de dosificación de 1.8 g/min) y 165 gramos de solución de DADMAC se dosificaron en 80 minutos (velocidad de dosificación de 2.1 g/min). El reactor se mantuvo a 65°C durante el periodo de dosificación. Después del periodo de dosificación, el reactor se calentó a 80°C y los iniciadores se alimentaron por otros 20 minutos. El producto de reacción se enfrió y se almacenó a la temperatura ambiente y se encontró un contenido de sólidos de 33.1%. Se determinó la viscosidad reducida de una solución al 2% en NH₄Cl 1N y se encontró que fue de 0.22 dL/g.

Ejemplo 7

Resina obtenida por glioxilación del copolímero del ejemplo 1 a 12% de sólidos.

En un vaso de laboratorio de un litro con una sonda de pH y una barra de agitación magnética se mezclaron 265.5 gramos de un copolímero de acuerdo con el Ejemplo 1, 33.3 gramos de glioxal (sólidos totales=40%, Aldrich) y 551.2 gramos de agua desmineralizada. El pH se ajustó a aproximadamente 9.0 con 2.0 gramos de solución cáustica al 10%. Después de 20 minutos el pH se reajustó a 9.0 con 0.27 gramos de solución cáustica al 10%. Se monitoreo el aumento de viscosidad con un tubo Spurlin Spence (1.47 mm de calibre). A una viscosidad de Spurlin-Spence de 80 segundos, la reacción se determinó por un ajuste de pH a pH 3 con 0.80 gramos de una solución de H₂SO₄ al 25%.

Los sólidos totales son de 11.5%. Se determinó que la viscosidad reducida de una solución al 2% en NH₄Cl 1N y se encontró que fue de 0.69 dL/g.

Ejemplo 8

Resinas obtenidas por glioxalación de copolímeros de los ejemplos 2-6 a 2% de sólidos.

En procedimientos similares a los procedimientos en el Ejemplo 7, los copolímeros de los ejemplos 2-6 se hicieron reaccionar con glioxal, de manera tal que la cantidad de glioxal agregada fue igual a 30% en peso de la fracción de acrilamida en el esqueleto de copolímero. Las resinas producidas tuvieron las propiedades como en la Tabla 1.

Tabla 1. Características de las resinas preparadas de acuerdo con el ejemplo 8

Resina	Composición del copolímero	Sólidos totales (%)	Glioxal libre residual (%)	Viscosidad reducida (dL/g)	Densidad de Carga (meq/g)
Resina 8A	Como en el ejemplo 2	11.5	0.82	0.67	2.5
Resina 8B	Como en el ejemplo 4	11.8	1.51	0.63	1.1
Resina 8C	Como en el ejemplo 5	11.4	1.02	0.74	1.9
Resina 8D	Como en el ejemplo 6	11.7	0.42	0.69	3.1

Ejemplo 9

Resinas obtenidas por glioxalación de un copolímero similar al ejemplo 2 a 15% y 195 de sólidos.

A) En un vaso de laboratorio de 1000 mL con una sonda de pH y una barra de agitación magnética se mezclaron 232 gramos de un copolímero similar al del Ejemplo 2, a 29.9% de sólidos, 26.1 gramos de glioxal (sólidos totales=40%, Aldrich) y 241 gramos de agua desmineralizada. El pH se ajustó a aproximadamente 9.0 con 1.1 gramos de solución cáustica al 10%. Se monitoreó el aumento de viscosidad con un tubo Spurlin Spence (1.47 mm de calibre). A una viscosidad de Spurlin-Spence de 61 segundos, la reacción se terminó por un ajuste de pH a pH 3 con 0.7 gramos de una solución de H₂SO₄ al 25%. Los sólidos totales son de 11.5%. Se determinó la viscosidad reducida de una solución al 2% en NH₄Cl 1N y se encontró que fue de 0.55 dL/g.

B) En un vaso de laboratorio de 1000 mL con una sonda de pH y una barra de agitación magnética se mezclaron 261 gramos de un copolímero similar al del Ejemplo 2, a 29.9% de sólidos, 29.4 gramos de glioxal (sólidos totales=40%, Aldrich) y 159 gramos de agua desmineralizada. El pH se ajustó a aproximadamente 9.2 con 1.9 gramos de solución cáustica al 10%. Se monitoreó el aumento de viscosidad con un tubo Spurlin Spence (1.47 mm de calibre). A una viscosidad de Spurlin-Spence de 61 segundos, la reacción se terminó por un ajuste de pH a pH 3 con 0.7 gramos de una solución de H₂SO₄ al 25%. Los sólidos totales fueron de 19.4%. Se determinó la viscosidad reducida de una solución al 2% en NH₄Cl 1N y se encontró que fue de 0.43 dL/g.

Ejemplo 10

Resinas obtenidas por glioxalación del copolímero del Ejemplo 1 a diferentes niveles de glioxal.

En un procedimiento similar al del Ejemplo 7, el copolímero del Ejemplo 1 se hizo reaccionar con 15, 30, 60 y 81% de glioxal con relación a la fracción en peso de acrilamida en el copolímero. Las resinas producidas tuvieron propiedades como en la Tabla 2.

Tabla 2. Características de las resinas preparadas de acuerdo con el Ejemplo 10

Composición del copolímero	Cantidad de Glioxal agregado (%) [*]	Sólidos totales (%)	Viscosidad reducida (dL/g)
Como en el ejemplo 1	15	11.6	0.83
Como en el ejemplo 1	30	11.2	0.79
Como en el ejemplo 1	60	11.7	0.63
Como en el ejemplo 1	81	11.5	0.62

^{*}Relativa a la fracción en peso de acrilamida en el copolímero

Ejemplo 11

Resinas obtenidas por glioxalación de un copolímero similar al copolímero del ejemplo 2 a diferentes viscosidades.

En un procedimiento similar al procedimiento resumido en el ejemplo 7, se permitió que las viscosidades de las resinas se elevaran a viscosidades de 29, 44 y 72 segundos de Spurlin-Spence respectivamente. Las características de los productos se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Características de las resinas preparadas de acuerdo con el Ejemplo 11

Resina	Viscosidad terminal (s de Spurlin Spence)	Sólidos (%)	Viscosidad reducida (dL/g)	Gioxal residual (%)
Resina 11A	29	11.4	0.49	0.92
Resina 11B	44	11.5	0.67	0.82
Resina 11C	72	11.6	0.88	0.79

Ejemplo 12

Este ejemplo describe el uso de las resinas de la presente invención en la fabricación de papel útil en la producción de periódicos.

Una pasta de papel se preparó con base en una pulpa termomecánica al 90% refinada a una Capacidad de Drenaje Estándar Canadiense de 486 ml. A esta suspensión se agregó sulfito, de modo que la concentración de iones sulfito en el alambre sería 100 ppm. A esta suspensión también se agregó pectina como un simulante de basura aniónico de modo que la concentración de pectina iguala a 100 ppm. El pH de la suspensión de fabricación de papel se controló a 5 y el papel se fabricó a una base de peso de 30 lbs/resma.

Un copolímero basado en 80% en mol de acrilamida y 20% de cloruro de dialilmetilamonio, similar al copolímero preparado en el Ejemplo 4, se hizo reaccionar con gioxal de acuerdo con el procedimiento en el Ejemplo 6, usando 27% y 54% en peso de gioxal con relación al nivel de sólidos del copolímero para proporcionar respectivamente la resina A y la resina B. se obtuvo una resina de referencia que comprende un copolímero gioxalado de 95% en mol de acrilamida y 5% en mol de cloruro de dialildimetilamonio (resina Hercobond® 1000, disponible de Hercules Incorporated, Wilmington, DE).

Las resinas se agregaron a una suspensión de fabricación de papel en una manera tal que el peso seco de la resina fue de 0.5% en peso de la fibra seca presente en la suspensión de fabricación de papel. Se agregó un auxiliar de retención comercial típico a un nivel de dosificación de 125 ppm. El papel se fabricó en una máquina de fabricación de papel a escala pequeña y se evaluó por la resistencia al estallido de Mullen, la resistencia a la tracción en seco y la resistencia en húmedo después de un remojo de 1 minuto en agua (resistencia a la tracción en húmedo). Los resultados para las resistencias en seco y en húmedo se obtuvieron como promedios geométricos de las resistencias individuales en la dirección de la máquina y la dirección transversal. Los resultados se expresan como un porcentaje de la resistencia del papel no tratado (blanco) en la Tabla 4.

Tabla 4. Propiedades del papel fabricado de acuerdo con el ejemplo 12, con la adición de resina gioxalada a un nivel de dosificación de 0.5%, expresado con relación a la resistencia del papel no tratado.

Resina	Resistencia a la tracción en seco (%blanco)	Resistencia a la separación de Mullen (%blanco)	Resistencia a la tracción en húmedo (%blanco)
Resina de referencia	101	100	134
Resina A	105	112	183
Resina B	105	110	188

Este ejemplo muestra que aunque la resina de referencia difícilmente proporciona algún beneficio para la resistencia en seco bajo las condiciones de fabricación de papel aplicadas, las resinas A y B, basadas en copolímeros gioxalados que contienen 20%mol de comonomero catiónico, proporcionan beneficios significativos para la resistencia en seco. Además, las resinas A y B proporcionan mucha más resistencia bajo las condiciones de fabricación de papel aplicadas.

Ejemplo 13

Este ejemplo demuestra la efectividad de las resinas de la presente invención en mezclas de pasta de papel de madera dura/madera suave a diferentes niveles de sulfito.

Se preparó una pasta de fabricación de papel basada en una mezcla 50%/50% de madera dura/madera suave blanqueada a una capacidad de Drenado de Schoppen Riegler de 33°. A esta suspensión se agregó sulfito de manera tal que la concentración de iones sulfito en el alambre sería 0, 200 o 400 ppm. El pH de la suspensión de fabricación de papel se controló entre 5 y 5.4 y el papel se fabricó a una base de peso de 65 gramos por metro cuadrado.

Un copolímero basado en 80% mol de acrilamida y 20% mol de cloruro de dialildimetilamonio, similar al copolímero preparado en el Ejemplo 5, se hizo reaccionar con glioxal de acuerdo con el procedimiento en el Ejemplo 7, usando 28% en peso de glioxal con relación al nivel de sólidos del copolímero para proporcionar la resina C. se obtuvo una resina de referencia que comprende un copolímero glioxalado de 95% en mol de acrilamida y 5% en mol de cloruro de dialildimetilamonio (resina Hercobond® 1000, disponible de Hercules Incorporated, Wilmington, DE).

Las resinas se agregaron a una suspensión de fabricación de papel en una manera tal que el peso seco de la resina fue de 0.3% en peso de la fibra seca presente en la suspensión de fabricación de papel. El papel se fabricó en una máquina de fabricación de papel a escala pequeña y se evaluó en cuanto la resistencia al estallido de Mullen, la resistencia a la tracción en seco y la resistencia, la resistencia interna de Scott Bond y la resistencia en húmedo después de un remojo de 2 horas en agua (resistencia a la tracción en húmedo). Los resultados para las resistencias en seco se obtuvieron como promedios geométricos de las resistencias individuales en la dirección de la máquina y la dirección transversal. Los resultados se expresan como un porcentaje de la resistencia del papel no tratado (blanco) en la Tabla 5.

Tabla 5. Propiedades del papel fabricado de acuerdo con el Ejemplo 13, con adición de resina glioxalada a un nivel de dosificación de 0.3%, expresado con relación a la resistencia del papel no tratado, a tres diferentes niveles de sulfito.

Nivel de sulfito	Resina	Resistencia a la tracción en seco	Resistencia al estallido Mullen	Resistencia interna de Scott Bond	Resistencia a la tracción en húmedo
(ppm)		(% Blanco)	(%Blanco)	(%blanco)	(%Blanco)
0	Resina de referencia	108	115	133	610
0	Resina C	106	121	137	583
200	Resina de referencia	105	106	111	143
200	Resina C	108	116	126	246
400	Resina de referencia	100	102	102	114
400	Resina C	102	112	112	169

Este ejemplo muestra que el desempeño de la resina de referencia disminuye con los niveles crecientes de sulfito, hasta el punto donde virtualmente no se proporciona resistencia adicional en seco a 400 ppm y que, en presencia de sulfito, las resinas descritas en esta invención pueden superar significativamente a la resina de referencia.

Ejemplo 14

Este ejemplo demuestra el efecto de aumentar los niveles de comonomero catiónico en las resinas de la presente invención en mezclas de pasta de papel de madera dura/madera suave.

Fabricación de papel en una pasta de HW/SW que ilustra e efecto de aumentar los niveles de comonomero catiónico Se preparó una pasta de fabricación de papel basada en una mezcla 50%/50% de madera dura/madera suave blanqueada a una Capacidad de Drenado de Schoppen Riegler de 36°. A esta suspensión se agregó sulfito de manera tal que la concentración de iones sulfito en el alambre sería de 300 ppm. El pH de la suspensión de fabricación de papel se controló entre 5 y 5.4 y el papel se fabricó a una base de peso de 65 gramos por metro cuadrado.

Se usaron las resinas del ejemplo 8 y se obtuvo una resina de referencia, que comprende un copolímero glioxalado de 95% en mol de acrilamida y 5% en mol de cloruro de dialildimetilamonio (resina Hercobond® 1000, disponible de Hercules Incorporated, Wilmington, DE).

Las resinas se agregaron a la suspensión de fabricación de papel en una manera tal que el peso seco de la resina fue de 0.3% en peso de la fibra seca presente en la suspensión de fabricación de papel. El papel se fabricó en una máquina de fabricación de papel a escala pequeña y se evaluó en cuanto la resistencia a la tensión en seco, la resistencia interna de Scott Bond, y la resistencia en húmedo después de un remojo de 10 segundos y 2 horas en agua (resistencia a la tracción en húmedo). Los resultados para las resistencias en seco se obtuvieron como promedios geométricos de las resistencias individuales en la dirección de la máquina y la dirección transversal. Los resultados se expresan como un porcentaje de la resistencia del papel tratado con la resina de referencia en la Tabla 6.

Tabla 6. Propiedades del papel fabricado de acuerdo con el Ejemplo 14, con adición de resina glioxalada a un nivel de dosificación de 03%, expresado con relación a la resistencia del papel tratado con la resina de referencia, usando las resinas basadas en copolímero glioxalados que contienen diferentes niveles de comonomero catiónico.

Resina	Nivel de DADMAC en base al copolímero	Resistencia a la tracción en seco	Resistencia interna de Scott Bond	Resistencia a la tracción en húmedo (10 s)	Resistencia a la tracción en húmedo (2h)
	(%mol)	(% papel de referencia)	(% papel de referencia)	(% papel de referencia)	(% papel de referencia)
Resina de referencia	5	100	100	100	100
Resina de acuerdo al ejemplo 8 (B)	10	103	99	98	111
Resina de acuerdo al ejemplo 8 (C)	20	106	111	165	186
Resina de acuerdo al ejemplo 7	30	106	118	172	215
Resina de acuerdo al ejemplo 8 (D)	40	104	109	148	178

Este ejemplo muestra que el desempeño de la resina de referencia aumenta con las cantidades crecientes de comonomero catiónico, y que en este ejemplo particular hay un óptimo a 30%mol de comonomero, y que las resinas descritas en esta invención superan a la resina de referencia.

Ejemplo 15

Este ejemplo demuestra el efecto de diferentes niveles de sólidos de las resinas de la presente invención en mezclas de pasta de papel de madera dura/madera suave.

Se preparó una pasta de fabricación de papel basada en una mezcla 50%/50% de madera dura/madera suave blanqueada a una Capacidad de Drenado de Schoppen Riegler de 32°. A esta suspensión se agregó sulfito de manera tal que la concentración de iones sulfito en el alambre sería de 300 ppm. El pH de la suspensión de fabricación de papel se controló entre 5 y 5.4 y el papel se fabricó con una base de peso de 65 gramos por metro cuadrado.

Se usaron las resinas del ejemplo 9 y se obtuvo una resina de referencia, que comprende un copolímero glioxalado de 95% mol de acrilamida y 5% mol de cloruro de dialildimetilamonio (resina Hercobond® 1000, disponible de Hercules Incorporated, Wilmington, DE).

Las resinas se agregaron a la suspensión de fabricación de papel en una manera tal que el peso seco de la resina fue de 0.3% en peso de la fibra seca presente en la suspensión de fabricación de papel. El papel se fabricó en una máquina de fabricación de papel a escala pequeña y se evaluó en cuanto la resistencia a la tensión en seco, la resistencia interna de Scott Bond, y la resistencia en húmedo después de un remojo de 10 segundos en agua. Los resultados para las resistencias en seco se obtuvieron como promedios geométricos de las resistencias individuales en la dirección de la máquina y la dirección transversal. Los resultados se expresan como un porcentaje de la resistencia del papel tratado con la resina de referencia en la Tabla 7.

Tabla 7. Propiedades del papel fabricado de acuerdo con el Ejemplo 15, con la adición de resina glioxalada a un nivel de dosificación de 0.3%, expresadas con relación a la resistencia del papel no tratado, usando resinas basadas en copolímeros glioxalados a diferentes niveles de sólidos.

Resina	Nivel de sólidos	Resistencia a la tracción en seco	Resistencia interna de Scott Bond	Resistencia a la tracción en húmedo (10 s)
	(%)	(% del papel blanco)	(% del papel blanco)	(% del papel blanco)
Resina de referencia	8	102	108	70
Resina de acuerdo al ejemplo 7	12	105	118	180
Resina de acuerdo al ejemplo 9A	15	104	120	170
Resina de acuerdo al ejemplo 9B	19	103	113	140

Este ejemplo muestra que el desempeño de las resinas descritas en esta invención supera significativamente la resina de referencia, aun cuando se prepara a niveles de sólidos mucho mayores.

25 Ejemplo 16

Este ejemplo demuestra el efecto de la fabricación de papel en mezclas de pasta de papel de madera dura/madera suave a diferentes viscosidades terminales usando las resinas de la presente invención.

30 Se preparó una pasta de fabricación de papel basada en una mezcla 50%/50% de madera dura/madera suave blanqueada a una Capacidad de Drenado de Schoppen Riegler de 32°. A esta suspensión se agregó sulfito de manera tal que la concentración de iones sulfito en el alambre sería de 300 ppm. El pH de la suspensión de fabricación de papel se controló entre 5 y 5.4 y el papel se fabricó con una base de peso de 65 gramos por metro cuadrado.

35 Se usaron las resinas del ejemplo 11 y se obtuvo una resina de referencia, que comprende un copolímero glioxalado de 95% mol de acrilamida y 5% mol de cloruro de dialildimetilamonio (resina Hercobond® 1000, disponible de Hercules Incorporated, Wilmington, DE).

40 Las resinas se agregaron a la suspensión de fabricación de papel en una manera tal que el peso seco de la resina fue de 0.3% en peso de la fibra seca presente en la suspensión de fabricación de papel. El papel se fabricó en una máquina de fabricación de papel a escala pequeña y se evaluó en cuanto la resistencia a la tensión en seco, la resistencia interna de Scott Bond, y la resistencia en húmedo después de un remojo de 10 segundos en agua. Los resultados para las resistencias en seco se obtuvieron como promedios geométricos de las resistencias individuales en la dirección de la máquina y la dirección transversal. Los resultados se expresan como un porcentaje de la resistencia del papel tratado con la resina de referencia en la Tabla 8.

Tabla 8. Propiedades del papel fabricado de acuerdo con el Ejemplo 16, con la adición de resina glioxalada a un nivel de dosificación de 0.3% expresadas con relación a la resistencia del papel no tratado, usando resinas basadas en copolímeros glioxalados a diferentes niveles de sólidos.

Resina	Resistencia a la tracción en seco	Resistencia interna de Scott Bond	Resistencia a la tracción en húmedo (10 s)
	(% del papel blanco)	(% del papel blanco)	(% del papel blanco)
Resina de referencia	101	106	70
Resina 11A	104	126	210
Resina 11B	105	118	180
Resina 11C	106	126	230

Este ejemplo muestra que el desempeño de las resinas descritas en esta invención supera significativamente el de las resina de referencia, a través de un amplio rango de viscosidades.

65 Ejemplo 17

Este ejemplo demuestra el beneficio de usar las resinas de la presente invención en la fabricación de cartón de revestimiento reciclado.

Una materia prima de cartón de revestimiento completamente desaguada se diluyó con agua a una consistencia del 0.3% y el pH se ajustó a 7. El drenaje de esta se evaluó usando un probador de Capacidad de Drenado Estándar Canadiense a dosificaciones de 0, 1, 2, 4, y 6 lbs/ton de pasta de papel seca.

Se usaron resinas similares a las de los Ejemplos 2, 4 y 6 y se obtuvo una resina de referencia, que comprende copolímero glioxalado de 95% mol de acrilamida y 5% mol de cloruro de dialildimetilamonio (resina Hercobond ® 1000, disponible de Hercules Incorporated, Wilmington, DE). Los resultados se resumen en la Tabla 9.

Tabla 9. Propiedades de Drenado de las resinas preparadas de acuerdo a los ejemplos 2, 3 y 5 y una resina de referencia comercial en cartón de revestimiento reciclado neutro.

Dosificación	Resina de referencia	Resina preparada de acuerdo con el ej. 4	Resina preparada de acuerdo con el ej. 2	Resina preparada de acuerdo con el ej. 6
	(5% mol de DADMAC con base en el copolímero)	(10% mol de DADMAC con base en el copolímero)	(30% mol de DADMAC con base en el copolímero)	(40% mol de DADMAC con base en el copolímero)
(lbs/ton)	(mL)	(mL)	(mL)	(mL)
0	474	474	474	474
1	497	530	549	578
2	517	577	611	627
4	558	646	654	649
6	603	675	666	656

Este ejemplo muestra que el desempeño de las resinas descritas en esta invención supera significativamente el de la resina de referencia a cualquier dosificación y que las resinas sumamente cargadas proporcionan relativamente más beneficios a una dosificación menor.

Ejemplo 18

Este ejemplo demuestra la estabilidad de gelificación de una resina de acuerdo con el Ejemplo 2 con relación a una formulación de resina comercial.

Una resina de acuerdo con el Ejemplo 2 a 12% de sólidos y una resina de referencia (resina Hercobond ®, disponible de Hercules Incorporated, Wilmington, DE), que comprende un copolímero glioxalado de 95%mol de acrilamida y 5%mol de cloruro de dialildimetilamonio obtenida a 8% de sólidos, se almacenaron a 25 y 32°C y se monitoreó la viscosidad de las soluciones usando un dispositivo Brookfield LVDVII+ usando un huso 1. Los resultados se muestran en la FIG. 1.

La FIG. 1 demuestra que las resinas catiónicas reactivas de la presente invención, exhiben mejor estabilidad contra la resina de referencia, aun cuando las resina catiónicas reactivas de la presente invención se evaluaron a niveles de sólidos mayores. Para propósitos de ilustración, a las resinas gelificadas se les da una viscosidad de 100 cP. Los valores reales de las resinas gelificadas fueron mayores de 100 cP.

No se desea que los ejemplos presentados aquí deban ser considerados para limitar la invención, sino más bien estos se sugieren para ilustrar las modalidades específicas de la invención. Se pueden hacer varias modificaciones y variaciones de la presente invención sin apartarse del ámbito de las reivindicaciones anexas.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la fabricación de papel con resistencia mejorada, que comprende los pasos de:
- 5 a. formar una suspensión acuosa de fibras celulósicas en donde la suspensión acuosa contiene un nivel de sulfito en exceso de 20 ppm,
b. agregar una cantidad efectiva de una resina catiónica a la suspensión acuosa de fibras celulósicas,
c. formar las fibras celulósicas en una hoja, y
d. secar la hoja para producir un papel,
10 en donde la mejora a la resistencia se proporciona por la resina catiónica de la etapa (b) y en donde la resina catiónica de la etapa b) comprende un único componente de copolímero producido a partir de acrilamida, cloruro de dialildimetilamonio y glioxal, en donde el cloruro de dialildimetilamonio comprende más del 25% en mol del copolímero antes de la reacción con el dialdehído.
- 15 2. El proceso para la fabricación de papel de conformidad con la reivindicación 1, en donde la suspensión acuosa contiene un nivel de sulfito de aproximadamente 700 ppm.
3. El proceso para la fabricación de papel de conformidad con la reivindicación 2, en donde la suspensión acuosa contiene un nivel de sulfito en un intervalo mayor de aproximadamente 20 ppm a aproximadamente 250 ppm.
- 20 4. El proceso para la fabricación de papel de conformidad con la reivindicación 3, en donde la suspensión acuosa contiene un nivel de sulfito en un intervalo mayor de aproximadamente 50 ppm a aproximadamente 200 ppm.
5. El proceso para la fabricación de papel de la reivindicación 1, en donde la resina catiónica reactiva tiene una densidad de carga mayor de 1.0 meq/g.
- 25 6. El proceso para la fabricación de papel de la reivindicación 1, en donde el cloruro de dialildimetilamonio comprende más de 25% en mol del copolímero antes de la reacción con dialdehído.
- 30 7. El proceso para la fabricación de papel de la reivindicación 1, en donde el cloruro de dialildimetilamonio comprende más de o igual a 30% en mol del copolímero antes de la reacción con dialdehído.