

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 521 520**

51 Int. Cl.:

C08F 226/02 (2006.01)

C08F 8/44 (2006.01)

D21H 17/46 (2006.01)

D21H 19/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.01.2010 E 10702577 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.09.2014 EP 2391660**

54 Título: **Polímeros que contienen vinilamina cuaternaria como aditivos en la fabricación de papel**

30 Prioridad:

30.01.2009 US 206442 P

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

12.11.2014

73 Titular/es:

**SOLENIS TECHNOLOGIES CAYMAN LP (100.0%)
Rheinweg 11
8200 Schaffhausen, CH**

72 Inventor/es:

**MCKAY, JONATHAN, M.;
GU, QU-MING y
RIEHLE, RICHARD**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 521 520 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 que contienen vinilamina cuaternaria como aditivos en la fabricación de papel****5 Campo de la invención**

Esta invención se refiere a polímeros que contienen vinilamina y procedimientos para su preparación, en donde los grupos amina están sustituidos con grupos funcionales catiónicos

10 Antecedentes de la invención

Se pueden utilizar polivinilformamidas tanto parcial como totalmente hidrolizadas (es decir, polivinilaminas) como aditivos de resistencia en seco, aditivos de resistencia en húmedo, coadyuvantes de retención y coadyuvantes de drenaje en la fabricación de papel. La polivinilamina tiene una estructura de cadena principal lineal y un grupo amino primario por cada dos unidades de carbono, que la hacen altamente catiónica en un sistema acuoso debido a la alta densidad de la funcionalidad amina primaria. Estos polímeros poseen una fuerte capacidad de enlace de hidrógeno como resultado de esta alta densidad de grupos amina primaria. La Patente de los Estados Unidos Núm. 2.721.140 describe el uso de polivinilamina como un aditivo para fabricar papel que tiene una alta resistencia en húmedo, mientras la Patente de los Estados Unidos Núm. 5.961.782 describe el uso de polivinilamina para fabricar formulaciones de adhesivo de crepado entrecruzable. La Patente de los Estados Unidos Núm. 4.421.602 describe un polímero parcialmente hidrolizado, soluble en agua de *N*-vinilformamida que contiene unidades de vinilamina y unidades de *N*-vinilformamida. También describe el uso de polivinilamina y una polivinilformamida hidrolizada al 50% para aumentar la eficacia de floculación, la retención de finos, y la velocidad de drenaje de la fibra de pasta en los procedimientos de fabricación de papel, mientras la Patente de los Estados Unidos Núm. 6.159.340 describe el uso de polímeros como aditivos de resistencia en seco y en húmedo en la producción de papel y del cartón. Las Patentes de los Estados Unidos Núms. 6.616.807 y 6.797.785 describen el uso de polivinilaminas como coadyuvantes de drenaje, floculantes, y coadyuvantes de retención en la fabricación de papel.

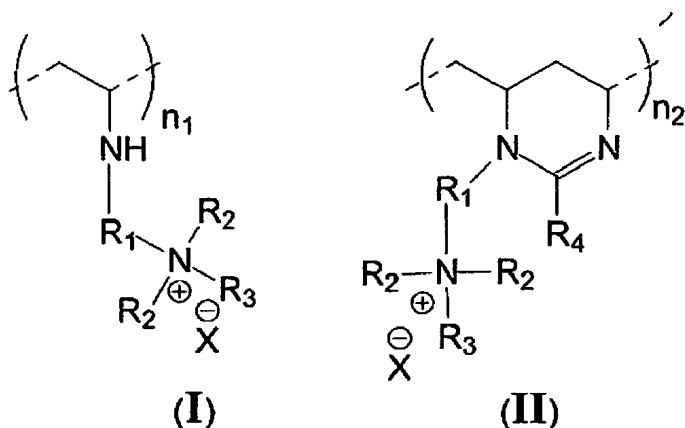
Las polivinilaminas se elaboran típicamente mediante polimerización por radicales libres en solución de monómeros de *N*-vinilformamida, seguido de hidrólisis catalizada por álcali o ácido, por medio de lo cual la amina primaria en la cadena principal del polímero se desprotege, liberando ácido fórmico. La Patente de los Estados Unidos Núm. 4.774.285 describe que el monómero de *N*-vinilformamida se puede copolimerizar con un monómero adicional de vinilo, p. ej., acetato de vinilo, y posteriormente hidrolizar para producir un copolímero soluble en agua de vinilamina y alcohol vinílico, que se puede utilizar como aditivo de resistencia en húmedo y en seco para la fabricación de papel. La Patente de los Estados Unidos Núm. 5.630.907 describe composiciones de copolímeros que contienen unidades tanto de vinilamina como de ácido acrílico, así como sus aplicaciones. La Patente de los Estados Unidos Núm. 6.797.785 describe copolímeros que contienen unidades de vinilamina combinadas con unidades de dialildimetilamonio (cloruro) (DADMAC) o de acrilamida a través de polimerización en emulsión inversa, y su uso como floculantes y coagulantes en la fabricación de papel. El documento EP 0251182 describe copolímeros que contienen unidades de vinilamina y acrilonitrilo para su uso en la fabricación de papel como coadyuvantes de drenaje, coadyuvantes de retención, así como aditivos de acabado en húmedo para aumentar la resistencia en seco de productos de papel. En general, estos copolímeros contienen unidades de vinilamina y unidades de vinilo adicionales conectadas entre sí de forma aleatoria a través de enlaces carbono-carbono de forma lineal, donde las unidades de vinilo adicionales reducen la densidad de unidades de vinilamina en la cadena principal del polímero, confiriéndole de este modo una densidad de carga catiónica inferior en comparación con el homopolímero de polivinilamina.

La funcionalidad amina de la polivinilamina puede reaccionar con una variedad de compuestos que tienen grupos funcionales reactivos. La modificación química post-polimerización de la polivinilamina con grupos funcionales es un enfoque alternativo para producir derivados de polivinilamina con propiedades físicas y de aplicación alteradas. La Patente de los Estados Unidos Núm. 5.994.449 describe una composición de resina que es el producto de reacción de epihalohidrina con una mezcla de un copolímero de poli(vinilamina-co-alcohol vinílico) y una poliaminoamida, así como el uso de estas composiciones como adhesivos de crepado. La Patente de los Estados Unidos Núm. 5.269.942 describe el uso de polivinilaminas cuaternizadas para la clarificación en el bucle de destintado, y la Patente de los Estados Unidos Núm. 5.292.441 describe su uso como floculantes para la clarificación de aguas residuales. Las polivinilaminas cuaternizadas en estos dos casos se obtienen a partir de la reacción de polivinilamina con un agente de cuaternización, tal como cloruro de metilo, sulfato de dimetilo, o cloruro de bencilo. La Solicitud de Patente de los Estados Unidos Núm. 2008/0009596 A1 describe polímeros que contienen polivinilamina que son modificados por compuestos de alquilcarbonilo α , β -insaturados, incluyendo amidas, ésteres y ácidos. Los polímeros modificados con acrilamida que contiene polivinilamina mostraron una eficacia particular como aditivos en el procedimiento de fabricación de papel para productos de cartón con resistencia en seco mejorada. La Patente de los Estados Unidos Núm. 6.864.330 describe un derivado de polivinilamina injertado con PEG y también describe que las aminas primarias del polímero injertado se pueden cationizar adicionalmente por medio de reacción con un epóxido que contiene el grupo amonio cuaternario. Los polímeros injertados se preparan polimerizando

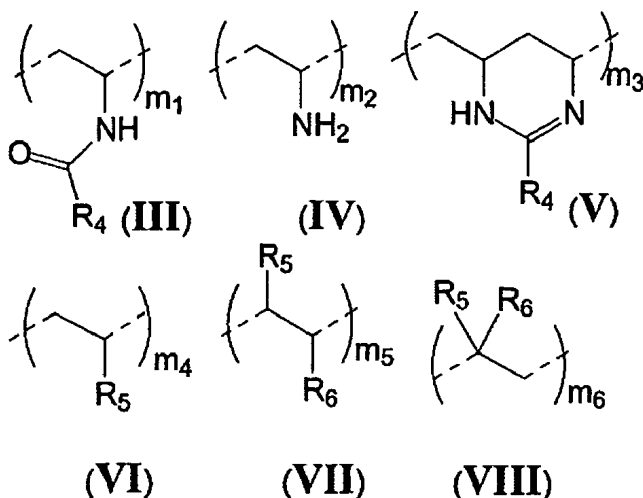
vinilformamida en presencia de un PEG a través de polimerización por radicales libres y son estructuralmente diferentes del homopolímero y los copolímeros de polivinilamina. Los polímeros que contienen vinilamina modificados con butil glicidil éter se describen en la Patente de los Estados Unidos Núm. 5.324.787. Los polímeros que contienen vinilamina modificados con cloroacetato de sodio se describen en la Patente de los Estados Unidos Núm. 6.133.392. La Patente de los Estados Unidos Núm. 5.430.110 describe polímeros que contienen vinilamina cuaternizados, pero no describe su utilidad en la mejora de la resistencia en seco de un producto de papel o la mejora del drenaje de un sistema de fabricación de papel. La Solicitud de Patente Japonesa 10-110010A describe polímeros que contienen vinilamina cuaternizados, pero no articula qué composiciones específicas son más útiles para la resistencia en seco del producto de papel y el drenaje del sistema de fabricación de papel. La Solicitud de Patente de los Estados Unidos Núm. 12/221220 describe polímeros que contienen vinilamina cuaternizados. En comparación con la presente invención, la Solicitud de Patente de los Estados Unidos Núm. 12/221220 presenta una porción circunscrita más específicamente de esa invención en donde un polímero que contiene polivinilamina se hace reaccionar preferiblemente con un agente de cuaternización a una razón concreta que dota al polímero que contiene vinilamina modificado resultante de una densidad de carga positiva sorprendentemente alta, y exhibe un inesperado aumento de resistencia en seco, drenaje, y propiedades de fijación cuando se utilizan en aplicaciones de fabricación de papel.

Breve descripción de la invención

Una realización de la presente invención es un polímero que contiene vinilamina modificado que comprende unidades monoméricas repetitivas distribuidas al azar que tienen al menos una de las fórmulas (I) o (II):

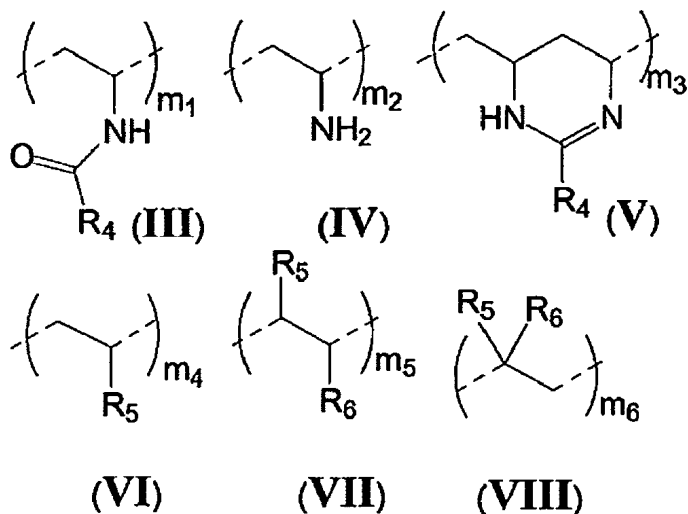


dicho polímero comprende adicionalmente de manera opcional unidades monoméricas repetitivas distribuidas al azar que tienen al menos una de las fórmulas (III), (IV), (V), (VI), (VII), o (VIII):



en donde X⁻ es cualquier anión, preferiblemente Cl⁻, Br⁻ o I⁻; R₁ es un grupo alquilo de cadena lineal o ramificado que contiene hasta 12 átomos de carbono, sustituido opcionalmente con hidroxilo, preferiblemente R₁ es -CH₂CH(OH)CH₂- o -CH₂CH₂-; R₂ y R₃, iguales o diferentes, son H o un alquilo de cadena lineal o ramificado que contiene hasta 22 átomos de carbono, preferiblemente CH₃; R₄ es H o un alquilo de cadena lineal o ramificado que

y, opcionalmente, comprenden adicionalmente unidades repetitivas de monómero distribuidas al azar que tienen al menos una de las fórmulas (III), (IV), (V), (VI), (VII) y (VIII):



5

en donde X^- es cualquier anión, preferiblemente Cl^- , Br^- , o r ; R_1 es un grupo alquilo de cadena lineal o ramificado que contiene hasta 12 átomos de carbono, sustituido opcionalmente con hidroxilo, preferiblemente R_1 es $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ o $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$; R_2 y R_3 , iguales o diferentes, son H o un alquilo de cadena lineal o ramificado que contiene hasta 22 átomos de carbono, preferiblemente CH_3 ; R_4 es H o un alquilo de cadena lineal o ramificado que contiene hasta 22 átomos de carbono, preferiblemente H o CH_3 , más preferiblemente H; R_5 y R_6 iguales o diferentes, son H, alquilo de cadena lineal o ramificado que contiene hasta 22 átomos de carbono, $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}_2$, $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{R}_2$, $\text{CH}_2\text{NR}_2\text{R}_3$, $-\text{NR}_2\text{R}_3$, $-\text{CONR}_1\text{R}_4$, $-\text{OH}$, $-\text{OCOR}_2$, $-\text{OR}_2$, $-\text{NO}_2$, CN , $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$, alqueno, alquino, o alcanoxilo; m_1 , m_2 , m_3 , m_4 , m_5 , y m_6 son números no negativos de 0 a 100 que indican el porcentaje en moles de unidades repetitivas distribuidas al azar de fórmulas (I), (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII) y (VIII) presentes en dicho polímero, en donde m_1 , m_2 , m_3 , m_4 , m_5 , y m_6 pueden ser independientemente 0 por ciento en moles; n_1 y n_2 son números no negativos de 0 a 20 que indican el porcentaje en moles de unidades repetitivas distribuidas al azar de fórmulas (I), (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), y (VIII) presentes en dicho polímero, en donde n_1 y n_2 independientemente pueden ser 0 por ciento en moles; y la suma de n_1 y n_2 se encuentra en el intervalo de 0,1 por ciento en moles a 20 por ciento en moles. Las líneas discontinuas en las fórmulas representan los enlaces que conectan dichas unidades repetitivas dentro de la cadena principal de dicho polímero.

20

La presente invención no abarca un polímero etoxilado cuando n_1 o n_2 es más de 0,1 por ciento en moles.

25 En una realización del polímero de la invención la suma de n_1 y n_2 es mayor que 0,1 por ciento en moles y menos de 10 por ciento en moles, preferiblemente entre 0,2 y 8 por ciento en moles.

Una realización de la presente invención es el polímero que comprende unidades repetitivas distribuidas al azar de fórmula (I), en donde un polímero que contiene vinilamina es cationizado por un agente alquilante que tiene un grupo amina cuaternaria. En esta realización, X^- es cualquier anión, preferiblemente Cl^- , R_1 es un grupo alquilo de cadena lineal o ramificado que contiene hasta 12 átomos de carbono, sustituido opcionalmente con hidroxilo, preferiblemente R_1 es $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$; R_2 y R_3 , iguales o diferentes, son H o un alquilo de cadena lineal o ramificado que contiene hasta 22 átomos de carbono, preferiblemente CH_3 ; R_4 es H o un alquilo de cadena lineal o ramificado que contiene hasta 22 átomos de carbono, preferiblemente H o CH_3 , más preferiblemente H; n_1 se encuentra en el intervalo de 0,1, 1, 2, 3, o 5 a 8, 10, o 20 por ciento en moles; la suma de n_1 y n_2 se encuentra en el intervalo de 0,1, 1, 2, 3, o 5 a 8, 10 o 20 por ciento en moles; preferiblemente en el intervalo de 3 a 20 por ciento en moles.

35

Una realización de la presente invención es el polímero que comprende unidades repetitivas distribuidas al azar de fórmula (II), en donde un polímero que contiene vinilamina es cationizado por un agente alquilante que tiene un grupo amina cuaternaria. En esta realización, X^- es cualquier anión, preferiblemente Cl^- , R_1 es un grupo alquilo de cadena lineal o ramificado que contiene hasta 12 átomos de carbono, sustituido opcionalmente con hidroxilo, preferiblemente R_1 es $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$; R_2 y R_3 , iguales o diferentes, son H o un alquilo de cadena lineal o ramificado que contiene hasta 22 átomos de carbono, preferiblemente CH_3 ; R_4 es H o un alquilo de cadena lineal o ramificado que contiene hasta 22 átomos de carbono, preferiblemente H o CH_3 , más preferiblemente H; n_2 se encuentra en el intervalo de 0,1, 1, 2, 3, o 5 a 8, 10, o 20 por ciento en moles; la suma de n_1 y n_2 se encuentra en el intervalo de 0,1, 1, 2, 3, o 5 a 8, 10, o 20 por ciento en moles; preferiblemente en el intervalo de 3 a 20 por ciento en

45

moles.

5 Otra realización de la presente invención es el polímero, en donde el polímero tiene un peso molecular en el intervalo de 4.000 a 2.000.000 de Daltons, más preferiblemente en el intervalo de 10.000 a 1.000.000 Daltons, más preferiblemente en el intervalo de 20.000 a 800.000 Daltons, lo más preferiblemente en el intervalo de 75.000 a 600.000 Daltons. El polímero de la invención tiene un peso molecular mayor de 4000 Daltons, preferiblemente mayor de 10.000 Daltons, preferiblemente mayor de 20.000 Daltons, preferiblemente mayor de 75.000 Daltons. El polímero de la invención tiene un peso molecular de menos de 2.000.000 Daltons, preferiblemente menos de 1.000.000, lo más preferible de menos de 800.000 Daltons.

10 Otra realización de la presente invención es el polímero, en donde el polímero tiene una densidad de carga positiva a pH 7,0 de al menos 5,0 meq/g, más preferiblemente al menos 6,0 meq/g, más preferiblemente al menos 6,5 meq/g, y lo más preferiblemente al menos 7,0 meq/g de acuerdo con el método de titulación de Mútek especificado.

15 Otra realización es un procedimiento para preparar los polímeros que contienen vinilamina modificados, que comprende la etapa de reacción de un polímero que contiene vinilamina con un compuesto seleccionado del grupo que consiste de un agente alquilante que contiene un grupo funcional catiónico y un grupo funcional reactivo con amina.

20 Los reactivos cationizantes o los agentes alquilantes útiles en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, cloruro de 3-cloro-2-hidroxiopropiltrimetilamonio, (2-cloroetil)trimetilamonio y cloruro de 3-cloro-2-hidroxiopropil-alquil-dimetilamonio donde el grupo alquilo es dodecilo (laurilo), octadecilo (estearilo), o cocoalquilo.

25 En una realización de la invención, el reactivo de cationización es el cloruro de 3-cloro-2-hidroxiopropiltrimetilamonio.

Además de restos de amina primaria, los copolímeros de polivinilformamida y vinilamina parcialmente hidrolizados típicamente comprenden grupos funcionales amidina distribuidos al azar que tienen la fórmula general (V). El nivel de funcionalidad amidina depende de condiciones de hidrólisis tales como el tiempo, la temperatura, el tratamiento ácido o alcalino y la cantidad, y otros factores. Los expertos con un conocimiento práctico normal en la técnica entenderán que la alquilación de la funcionalidad de amina primaria para proporcionar las unidades monoméricas repetitivas distribuidas al azar de fórmulas (I) también puede ocurrir en los átomos de nitrógeno de los grupos funcionales amidina, dando como resultado unidades monoméricas distribuidas al azar de las fórmulas (II) en donde X, R₁, R₂, R₃, y R₄, se definen como antes. Sin desear estar limitado por la teoría, si la etapa de alquilación se produce en el átomo de nitrógeno de una funcionalidad amina primaria de fórmula (IV) adyacente a una funcionalidad formamida de fórmula (III), se puede producir posteriormente una etapa de equilibrado, dando también como resultado unidades monoméricas distribuidas al azar (II) con las denominaciones de X, R₁, R₂, R₃, y R₄, como se ha definido anteriormente.

40 El polímero que contiene vinilamina utilizado en los procedimientos de la presente invención se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en homopolímero de vinilamina (es decir, polivinilamina), copolímeros de vinilamina, terpolímeros de vinilamina, o polímeros que contienen vinilamina modificados químicamente después de la polimerización. El polímero que contiene vinilamina utilizado en los procedimientos de la presente invención es más preferiblemente polivinilamina.

45 La adición de sustituyentes que contienen grupos funcionales catiónicos a las aminas pendientes de los polímeros que contienen vinilamina aumenta el peso total del polímero resultante, lo que aumenta el peso molecular del polímero, y también altera la distribución de carga catiónica del polímero resultante. El agente alquilante que contiene un grupo funcional catiónico y un grupo funcional reactivo con amina utilizado en los procedimientos de la presente invención es más preferiblemente cloruro de 3-cloro-2-hidroxiopropiltrimetilamonio. Sin desear estar limitado por la teoría, se espera que la densidad de carga catiónica del polímero disminuya a medida que se añade el modificador reactivo con amina. La densidad de carga catiónica del polímero en esta invención a un pH de 7,0 es de al menos 5,0 meq/g, más preferiblemente, al menos 6,0 meq/g, más preferiblemente al menos 6,5 meq/g, y lo más preferiblemente al menos 7,0 meq/g.

55 La alquilación de polímeros que contienen vinilamina con un agente alquilante que contiene un grupo funcional catiónico y un grupo funcional reactivo con amina, tal como cloruro de 3-cloro-2-hidroxiopropiltrimetilamonio, se realiza generalmente en agua, pero también puede realizarse en mezclas agua/disolvente orgánico. Estas alquilaciones pueden llevarse a cabo a un pH en el intervalo de 2, 4, 6, 8, 9, o 10 a 11,5, 12, 12,5, 13, o 14; preferiblemente a un pH en el intervalo de 2 a 14, más preferiblemente de 4 a 14, más preferiblemente de 6 a 14, más preferiblemente de 8 a 14, más preferiblemente de 9 a 13, más preferiblemente 10,0 a 12,5, y lo más preferiblemente 11,5 a 12,0. Estas alquilaciones pueden llevarse a cabo a una temperatura en el intervalo de 10, 20, 30, 40, o 50°C, a 60, 70, 80, 85, o 90°C; preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 10°C a 90°C, más preferiblemente de 20°C a 85°C, más preferiblemente de 30°C a 80°C, más preferiblemente de 40°C a 70°C, y lo más preferiblemente de 50°C a 60°C. Estas alquilaciones pueden llevarse a cabo durante un período de tiempo en el intervalo de 5, 10, 15, 20, 30, 40, o

60 minutos a 1, 2, 3, 4, 5, 10, 12, o 25 horas; preferiblemente durante un período de tiempo en el intervalo de 5 minutos a 25 horas, más preferiblemente de 15 minutos a 12 horas, más preferiblemente de 15 minutos a 10 horas, más preferiblemente de 15 minutos a 5 horas, más preferiblemente de 20 minutos a 4 horas, más preferiblemente de 30 minutos a 3 horas, más preferiblemente de 40 minutos a 2 horas, y se lleva a cabo lo más preferiblemente en 1 hora a 90 minutos. Estas alquilaciones se pueden realizar con un contenido de polímero que contiene vinilamina activo en el medio de reacción en el intervalo de 1, 3, 5, 8, o 10% a 20, 25, 30, 40, o 50 por ciento en peso de sólidos poliméricos en agua; preferiblemente se lleva a cabo con contenido de polímero en el medio de reacción en el intervalo de 1 a 50 por ciento en peso, más preferiblemente de 3 a 40 por ciento en peso, más preferiblemente de 5 a 30 por ciento en peso, más preferiblemente de 8 a 25 por ciento en peso, y lo más preferiblemente de 10 a 20 por ciento en peso de sólidos poliméricos que contiene de vinilamina activos en agua. Sin desear estar limitado por la teoría, en posible una gama relativamente amplia de condiciones de reacción debido a que la conexión entre los restos de 1-(cloruro de *N,N,N*-trimetilamonio)-2-hidroxiopropilo y vinilamina es químicamente relativamente estable en condiciones tanto alcalinas como de alta temperatura.

15 Sin desear estar limitado por la teoría, la vinilformamida completamente hidrolizada consiste teóricamente sólo en unidades repetitivas de vinilamina (es decir, homopolímeros de vinilamina), poseyendo cada unidad repetitiva de vinilamina una amina primaria y que tiene un peso molecular de 43. Además, todas las unidades repetitivas de vinilamina en vinilformamida completamente hidrolizada se pueden alquilar teóricamente por medio de un agente alquilante que contiene un grupo catiónico y un grupo funcional reactivo con amina. Así, por ejemplo, si 20% de todas las aminas primarias de polivinilamina se alquilan por medio de cloruro de 3-cloro-2-hidroxiopropiltrimetilamonio, la razón molar es 1:4, o 0.20.

25 Cuando el polímero que contiene vinilamina se alquila con un agente alquilante que contiene un grupo catiónico y un grupo funcional reactivo con amina, la razón molar del agente alquilante con respecto a las unidades de vinilamina es preferiblemente mayor de 0,001, 0,01, 0,02, 0,03, 0,05, pero menor de 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, o 1,0; preferiblemente mayor de 0,01 pero menor de 0,7, más preferiblemente mayor de 0,015 pero menor de 0,6, más preferiblemente mayor de 0,0175 pero menor de 0,5, más preferiblemente en el intervalo de 0,02 a 0,4, más preferiblemente en el intervalo de 0,025 a 0,3, y lo más preferiblemente mayor de 0,03 pero menor de 0,2.

30 En una realización de la invención, el agente alquilante que contiene un grupo catiónico y un grupo funcional reactivo con amina es cloruro de 3-cloro-2-hidroxiopropiltrimetilamonio.

35 Sin desear estar limitado por la teoría, el peso molecular de los polímeros de la presente invención es importante para su uso como un aditivo para la fabricación de papel para la mejora de la resistencia de los productos de papel. Si el peso molecular es demasiado bajo, el polímero puede tener mala retención de fibra de pasta. Si el peso molecular es demasiado alto, el polímero tiende a flocular en exceso las fibras de pasta. Esto puede reducir la eficacia del polímero como aditivo de resistencia. En las aplicaciones de fabricación de papel, el peso molecular medio ponderal (M_w) de los polímeros que contienen vinilamina utilizados para preparar los polímeros de la presente invención se encuentra en el intervalo de 4.000; 10.000; 20.000; 50.000; 75.000; 100.000; 150.000; o 200.000 a 400.000; 450.000; 500.000; 600.000; 700.000; 800.000; o 1.000.000; preferiblemente de 4.000 a 1.000.000 de Daltons, más preferiblemente de 10.000 a 1.000.000 Daltons, más preferiblemente en el intervalo de 20.000 a 800.000 Daltons, más preferiblemente en el intervalo de 50.000 a 700.000 Daltons, más preferiblemente en el intervalo de 75.000 a 600.000 Daltons, más preferiblemente en el intervalo de 100.000 a 500.000 Daltons, más preferiblemente en el intervalo de 150.000 a 450.000 Daltons, y lo más preferiblemente en el intervalo de 200.000 a 400.000 Daltons. El M_w de los polímeros de la presente invención se encuentra preferiblemente en el intervalo de 100.000 a 1.000.000 de Daltons, más preferiblemente en el intervalo de 200.000 a 600.000 Daltons, y lo más preferiblemente en el intervalo de 250.000 a 500.000.

50 En una realización de la invención, el M_w de los polímeros de la presente invención se encuentra en el intervalo de 200.000 a 600.000 Daltons, y más preferiblemente en el intervalo de 250.000 a 500.000, y R_1 es $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$, y R_2 y R_3 son idénticamente CH_3 .

55 Sin desear estar limitado por la teoría, se cree que la densidad de carga de los polímeros que contienen vinilamina de esta invención que tienen grupos amonio cuaternario pendientes y distribuidos al azar se ve menos afectada por el pH en un medio acuoso debido a sus grupos funcionales amina cuaternaria. Adicionalmente, se cree que tales polímeros son más adecuados como agentes para el control de adherencias e incrustaciones. Por otra parte, para muchas aplicaciones, se ha encontrado que es más eficaz una alta densidad de carga positiva. Sin desear estar limitado por la teoría, se cree que la modificación de polímeros que contienen vinilamina con restos catiónicos en general añade suficiente masa al polímero que hace que la densidad de carga global positiva disminuya; sin embargo, cuando dichos restos catiónicos se añaden a razones molares de menos de 20 por ciento en moles, el producto puede exhibir una mayor densidad de carga global, según se mide mediante el método de titulación de Mútek especificado, que el polímero que contiene vinilamina sin modificar.

Los polímeros que contienen vinilamina que comprende unidades monoméricas repetitivas distribuidas al azar que

tienen la fórmula (I) presentan viscosidad reducida en comparación con el polímero que contiene vinilamina no modificado a la misma cantidad de polímero activo en porcentaje en peso. Sin desear estar limitado por la teoría, la disminución de la viscosidad puede ser atribuible a la reducción de la capacidad de unión a agua del polímero; alternativamente, la introducción de los electrolitos adicionales al polímero tiene el potencial de reducir la viscosidad.

En una realización preferida, los polímeros que contienen vinilamina que comprende unidades repetitivas distribuidas al azar que tienen las fórmulas (I) o (II), así como (III), (IV), o (V) se usan preferiblemente como aditivos de resistencia en seco para los productos de papel, para acelerar el drenaje de la fibra de pasta, y para aumentar la retención de finos y cargas de las fibras de pasta durante el procedimiento de fabricación de papel. Sin desear estar limitado por la teoría, es preferible que este polímero contenga al menos 1%, más preferiblemente al menos 5%, lo más preferiblemente al menos 10% sobre una base molar de grupos amina primaria pendientes sin reaccionar en la cadena principal del polímero. Sin desear estar limitado por la teoría, es preferible que el polímero tenga una densidad de carga catiónica a pH 7,0 de al menos 5,0 meq/g, más preferiblemente al menos 6,0 meq/g, más preferiblemente al menos 6,5 meq/g, y lo más preferiblemente al menos 7,0 meq/g.

El buen funcionamiento en las pruebas de resistencia en seco se observa con menos de 30 por ciento en moles de cuaternización con respecto a la vinilamina teóricamente en el polímero no modificado. Además, si se normalizan para un porcentaje en peso igual de polivinilamina, los polímeros modificados con menos de 25 por ciento en moles de un agente alquilante que tiene un grupo amina cuaternaria proporcionan igual o mayor eficacia de resistencia seco en comparación con la polivinilamina no modificada.

Las composiciones de polímeros que contiene vinilamina que comprende unidades repetitivas distribuidas al azar que tienen las fórmulas (I), (II) o (I) y (II) también proporcionan la propiedad de la aplicación deseada para el producto de cartón. Estos polímeros son eficaces a un nivel de tratamiento en el intervalo de 0,01, 0,02, 0,03, 0,05, 0,08, o 0,1 por ciento en peso a 0,5, 0,6, 0,75, 1,0, 1,5, o 2,0 por ciento en peso basándose en la pasta seca; preferiblemente de 0,01 a 2,0 por ciento en peso, preferiblemente de 0,02 a 1,5 por ciento en peso, más preferiblemente de 0,03 a 1,0 por ciento en peso, más preferiblemente de 0,05 a 0,75 por ciento en peso, lo más preferiblemente de 0,05 a 0,5 por ciento en peso basándose en la pasta seca.

Los polímeros de la presente invención se pueden utilizar combinadas con otras composiciones con el fin de mejorar las propiedades del polímero. Las composiciones que se pueden utilizar combinadas con los polímeros de la presente invención pueden ser un polímero catiónico o aniónico, o anfótero, o no iónico sintético, o natural. Por ejemplo, los polímeros de la presente invención se pueden utilizar junto con un almidón catiónico o un almidón anfótero para mejorar las propiedades de resistencia de los productos de papel. Los polímeros de la presente invención también se pueden utilizar combinados con un polímero aniónico, tal como un poli(ácido acrílico), un copolímero de acrilamida y ácido acrílico, o una carboximetilcelulosa con el fin de formar un complejo de polielectrolito; un polímero catiónico tal como un copolímero de acrilamida y metacrilato de 2-(dimetilamino)etilo, una poliamidoamina entrecruzada, un cloruro de polidialildimetilamonio, o una poliamina. Los polímeros de la presente invención también se pueden utilizar combinados con compuestos con funcionalidad aldehído poliméricos, tales como poli(acrilamidas glicoxaladas, celulosas modificadas con aldehído y polisacáridos con funcionalidad aldehído. Las composiciones individuales o cualquier combinación de diferentes composiciones se pueden aplicar junto con los polímeros de la presente invención, o se pueden aplicar secuencialmente antes o después de la aplicación de los polímeros de la presente invención. Las composiciones individuales se pueden mezclar con los polímeros de la presente invención para formar una composición mezclada antes de su uso.

Las realizaciones de la invención se definen en los siguientes Ejemplos. Se debe entender que estos ejemplos se proporcionan a modo de ilustración solamente. De este modo, diversas modificaciones de la presente invención además de las mostradas y descritas en el presente documento resultarán evidentes para los expertos en la técnica a partir de la descripción anterior. Aunque la invención se ha descrito con referencia a los medios, materiales y realizaciones concretos, se debe entender que la invención no se limita a los detalles descritos, y se extiende a todos los equivalentes dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

Ejemplos

La polivinilamina se abrevia como PVAm. En los siguientes ejemplos, la PVAm se alquila con un agente alquilante que contiene un grupo funcional catiónico puede ser descrito, por ejemplo, como PVAm con amonio cuaternario (10). El número entre paréntesis representa el % en moles de cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamonio utilizado en la reacción con respecto a las unidades de vinilamina. Si el rendimiento de la reacción es 100%, se alquila 10% en moles de las unidades de vinilamina de la polivinilamina mediante el cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamonio. Las unidades de vinilamina sin reaccionar restantes de este derivado de polivinilamina serían 90% en moles.

Se utilizó cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) para medir el peso molecular. El análisis se realizó utilizando columnas de penetración en gel (CATSEC 4000 + 1000 + 300 + 100) y un equipo de cromatografía de la serie Waters 515 con una mezcla de NaNO₃ al 1%/ácido trifluoroacético al 0,1% en H₂O:CH₃C 50:50 como fase móvil. La

velocidad de flujo fue de 1,0 ml/min. El detector fue un refractómetro diferencial Hewlett Packard 1047A. La temperatura de la columna se ajustó a 40°C y la temperatura del detector fue de 35°C. El peso molecular medio numérico (M_n) y medio ponderal (M_w) de los polímeros se calcularon con respecto a la poli(2-vinilpiridina) convencional con distribución de peso molecular estrecha disponible comercialmente.

Las densidades de carga (Mütek) de los polímeros ionizados en la presente invención se midieron a pH 7,0 utilizando un método de titulación coloidal. La densidad de carga (meq/g) es la cantidad de carga catiónica por unidad de peso, en miliequivalentes por gramo de sólidos activos poliméricos. La muestra de polímero se titula con polivinilsulfato de potasio (PVSK) a un potencial de 0 mV con un titulador automático (Brinkmann Titrimo) a una velocidad de titulación (0,1 ml/dosis, 5 seg) y para la detección comparativa se utiliza un detector de carga de partícula Mütek (Modelo PCD 03, BTG, Mütek Analytic Inc., 2141 Kingston Ct., Marietta, GA, USA).

La Viscosidad Brookfield (BV) se midió utilizando un Viscosímetro DV-E o DV-II (Brookfield Viscosidad Lab, Middleboro, MA). Un husillo seleccionado (número 3) se ancló al instrumento, que se ajustó para una velocidad de 30 RPM. La solución de reacción se prepara a un contenido de sólidos específico. El husillo de viscosidad Brookfield se insertó cuidadosamente en la solución para no atrapar ninguna burbujas de aire y a continuación se hizo girar a la velocidad antes mencionada durante 3 minutos a 24°C. Las unidades están en centipoises (cps).

El polímero activo en los polímeros de la presente invención representa el peso total en forma de un porcentaje en una solución de todos los monómeros y los compuestos de modificación utilizados para la fabricación de tal polímero en una base en seco. Por ejemplo, una muestra de PVAm con amonio cuaternario (8) contiene los ingredientes activos *N*-vinilformamida (el precursor de monómero para polivinilamina, peso molecular de 71,1) y cloruro de 3-cloro-2-hidroxiopropiltrimetilamonio (solución acuosa al 65%, peso molecular de 188,1) en las cantidades de 29,3 g y 9,5 g, respectivamente. Si la solución de polímero modificado descrita tiene un peso de 298 g, la muestra contiene 11,9% de polímero activo.

Ejemplo 1 - PVAm con Amonio Cuaternario (8)

A una solución de polivinilamina (aditivo para la aceleración de la fijación del papel Hercobond® 6363, disponible de Hercules Incorporated, 12% de sustancia activa polimérica, 250 g) en un matraz de reacción de 1 L se le añadió hidróxido de sodio acuoso para elevar el pH a 10 a 12,0. La mezcla de reacción se calentó a 50°C y a continuación se añadió cloruro de 3-cloro-2-hidroxiopropiltrimetilamonio (Quat® 188, disponible de Dow Chemical Company, activo a 65%, 9,53 g) durante 5 minutos mientras que el pH se mantenía en el intervalo de 10,0 a 12,0 con hidróxido de sodio acuoso al 50%. La mezcla resultante se agitó a 50°C durante 3 horas y el pH se mantuvo en el intervalo de 9,5 a 11,5 utilizando hidróxido de sodio acuoso al 50%. Después de enfriar a temperatura ambiente, el pH se ajustó a 8,5 con ácido clorhídrico acuoso para proporcionar el producto final con un total de sólidos de 31,9% y una sustancia activa polimérica total de 15,5%. La densidad de carga medida fue de 9,76 meq/g a pH 7,0. La Viscosidad Brookfield fue de 443 cps. SEC: M_w : 319.000; M_w/M_n : 5,20. SEC de polivinilamina (Hercobond® 6363): M_w : 306.000; M_w/M_n : 4,62.

Los Ejemplos 1-1 a 1-9 de la Tabla I se prepararon como se describe en el Ejemplo 1 usando diferentes razones molares de cloruro de 3-cloro-2-hidroxiopropiltrimetil-amonio (Quat 188, Dow Chemical Company, activo a 65%) con respecto a la polivinilamina (Hercobond® 6363 aditivo para la aceleración de la fijación del papel, disponible de Hercules Incorporated, sustancia activa polimérica 12%).

Tabla I. Derivado de polivinilamina con Amonio Cuaternario Pendiente

Ejemplos	Cuaternarización (% en moles de PVAm)	Sustancia Activa Polimérica %	DC@pH7,0 (meq/g)	Viscosidad (cps)	SEC M_w (kDaltons)
Ejemplo 1-1	5	11,5	9,12	404	331
Ejemplo 1-2	8	11,9	9,76	443	319
Ejemplo 1-3	10	12,6	8,85	530	341
Ejemplo 1-4	15	13,6	8,21	526	360
Ejemplo 1-5	18	14,0	8,26	588	336
Ejemplo 1-6	20	14,6	8,27	498	358
Ejemplo	25	15,5	7,70	556	369

Ejemplos	Cuaternarización (% en moles de PVAm)	Sustancia Activa Polimérica %	DC@pH7,0 (meq/g)	Viscosidad (cps)	SEC M_w (kDaltons)
Comparativo 1-7					
Ejemplo Comparativo 1-8	30	17,3	6,86	528	330
Ejemplo Comparativo 1-9	60	24,7	4,23	1072	335
Ejemplo Comparativo 1-10	35	17,6	6,04	578	342
Ejemplo Comparativo 1-11	50	19,9	4,93	1024	355
Hercobond® 6363	0	11,7	8,47	1080	306

Se esperaba que la densidad de carga de PVAm cuaternizada disminuyera continuamente con el aumento del grado de modificación. Los datos de la Tabla I muestran que a menores grados de cuaternización (<20% en moles), la densidad de carga positiva medido cuando se comparó con el polímero que contiene polivinilamina no modificado convencional (Hercobond® 6363) pareció aumentar de forma inesperada. Sin desear estar limitado por la teoría, los polímeros PVAm modificados con la mayor densidad de carga medida parecen proporcionar un comportamiento mejorado en las pruebas de resistencia en seco y en húmedo (véase la Tabla III), y esta mayor densidad de carga parece producirse especialmente cuando el polímero se ha modificado en menos de 25 por ciento en moles con respecto al polímero de PVAm. Además, los polímeros modificados tienen una viscosidad significativamente menor cuando se modifican en o en menos de 30 por ciento en moles de las unidades de vinilamina de la cadena principal de polímero que contiene vinilamina. Esta observación se mantiene incluso cuando el porcentaje de polímero activo en el producto aumenta de 11,5-17,3 por ciento - la viscosidad es aún notablemente inferior a la del polímero que contiene vinilamina no modificado Hercobond® 6363.

5 Ejemplo 2 - PVAmidina con Amonio Cuaternario (28)

A una solución de polivinilamina parcialmente hidrolizada (aditivo para la aceleración de la fijación del papel 6350 Hercobond®, disponible de Hercules Incorporated, 12% de sustancia activa polimérica, 250 g) en un matraz de reacción de 1 L se le añadió hidróxido de sodio acuoso para elevar el pH a 10 a 12,0. La mezcla de reacción se calentó a 50°C y a continuación se añadió cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamonio (Quat® 188, disponible de Dow Chemical Company, activo a 65%, 36,1 g) durante 5 minutos mientras que el pH se mantenía en el intervalo de 10,0 a 12,0 con hidróxido de sodio acuoso al 50%. La mezcla resultante se agitó a 50°C durante 3 horas y el pH se mantuvo en el intervalo de 9,5 a 11,5 utilizando hidróxido de sodio acuoso al 50%. Después de enfriar a temperatura ambiente, el pH se ajustó a 8,5 con ácido clorhídrico acuoso para proporcionar el producto final con un total de sólidos de 33,4% y un total de sustancia polimérica activa de 18,3%. La densidad de carga medida fue de 6,25 meq/g a pH 7,0. La Viscosidad Brookfield fue de 556 cps. SEC: M_w : 369.000; M_w/M_n : 5.46.

Los Ejemplos Comparativos 2-1 y 2-2 en la Tabla II se prepararon tal como se describe en el Ejemplo 2 usando diferentes razones molares de cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamonio (Quat 188, Dow Chemical Company, activo a 65%) con respecto a la polivinilamina (aditivo para la aceleración de la fijación del papel HERCOBOND 6350®, disponible de Hercules Incorporated, sustancia activa polimérica 12,7%).

Tabla II. Derivado de Polivinilamidina con Amonio Cuaternario Pendiente

Ejemplos	Cuaternarización (% en moles de PVAmidina)	Sustancia Activa Polimérica %	DC @ pH 7,0 (meq/g)	Viscosidad (cps)	SEC M_w (kDaltons)
Ejemplo Comparativo 2-1	28	18,3	6,25	996	331
Ejemplo Comparativo 2-2	62	23,8	4,00	620	319

ES 2 521 520 T3

Ejemplos	Cuaternización (% en moles de PVAmidina)	Sustancia Activa Polimérica %	DC @ pH 7,0 (meq/g)	Viscosidad (cps)	SEC M_w (kDaltons)
Hercobond® 6350	0	12,7	8,84	928	323

Ejemplo 3 - Evaluación como Aditivos de Resistencia en Seco en Aplicaciones de Fabricación de Papel

Las resistencias en seco de papeles fabricados con los derivados de polivinilamina de los ejemplos anteriores se comparan con las resistencias en seco de papel fabricado con una resina de resistencia en seco de polivinilamina de referencia (aditivo para la aceleración de la fijación del papel Hercobond® 6363, disponible de Hercules Incorporated).

Se fabricó cartón corrugado utilizando una máquina de fabricación de papel. La pasta de papel fue un medio reciclado 100% con dureza de 50 ppm, alcalinidad de 25 ppm, GPC D15F de 2,5% y conductividad de 2000 uS/cm. El pH del sistema fue de 7,0 y la drenabilidad de la pasta fue de aproximadamente 380 CSF con la temperatura de la provisión de partida a 52°C. El gramaje fue de 45,36 kg por 278,71 m² (100 libras por 3.000 pies²). Los derivados de polivinilamina preparados en los ejemplos anteriores se añadieron como agentes de resistencia en seco al extremo húmedo de la máquina de fabricación de papel al nivel de 0,3% en peso de sustancia activa polimérica frente a la pasta de papel seca. A menos que se indique lo contrario, se añadieron almidón anfótero OptiPlus 1030 (National Starch, Bridgewater, NJ) y floculante Perform® PC 8713 (Hercules Incorporated, Wilmington, DE) al extremo húmedo de la máquina de papel a una cantidad de 0,5% y 0,0125% de pasta seca, respectivamente. Los ensayos de compresión del anillo, el estallido Mullen seco, la tracción en seco, y la tracción en húmedo se utilizaron para medir los efectos de la resistencia en seco.

Los resultados de las pruebas de resistencia en seco se muestran a continuación en la Tabla III. Los comportamientos de los derivados de polivinilamina se expresan como un porcentaje de la resistencia en seco de papel fabricado sin una resina de resistencia en seco. Los números más altos indican un mejor comportamiento para estos datos de resistencia.

Tabla III. Ensayo de Resistencia de Cartón Corrugado Fabricado Utilizando Polímeros que Contienen Vinilamina Cuaternizados

Productos	% en Moles de cuaternización	Estallido Mullen	Compresión del Anillo	Tracción en seco	Tracción en mojado
Hercobond®					
6363	0	112,0	109,1	107,0	441,1
Ejemplo 1-3	10	112,3	114,6	109,5	440,7
Ejemplo 1-4	15	122,7	110,9	109,1	441,0
Ejemplo 1-6	20	115,3	112,1	110,9	426,5
Ejemplo Comparativo 1-7	25	119,2	111,3	110,2	421,0
Ejemplo Comparativo 1-9	60	108,9	106,2	111,9	345,7
Ejemplo Comparativo 2-1	28	120,0	107,7	110,1	321,6
Ejemplo Comparativo 2-2	61	112,8	101,8	106,9	238,2

Estos datos ponen de manifiesto que la resistencia en seco de los polímeros que contienen vinilamina no modificado Hercobond® 6363 y Hercobond® 6350 se puede mejorar o mantener mediante cuaternización. Además, la adición de modificador de polímero reduce el coste global del polímero y proporciona una mayor eficacia igual al aumento de resistencia en seco cuando se compara con la polivinilamina no modificada sobre una base de peso igual de polivinilamina.

Se espera que los datos de la tracción en húmedo disminuyan continuamente con grados cada vez más elevados de cuaternización con un contenido igual de polivinilamina. Los datos de la Tabla III muestran que a menores grados de cuaternización (hasta 15 por ciento en moles), la resistencia a la tracción en húmedo medida se mantiene

aproximadamente cuando se comparó con el polímero que contiene polivinilamina no modificado convencional (Hercobond® 6363) sobre una base de polímero activo. Una disminución gradual en la resistencia a la tracción en húmedo de hasta 25 por ciento en moles de modificación siguió a partir de entonces. Sin desear estar limitado por la teoría, el comportamiento de la tracción en húmedo parece ser maximizada cuando los polímeros se modifican con menos de 20 por ciento en moles de cuaternización; cuando se normalizaron para el contenido de polivinilamina, polímeros modificados con menos de 20 por ciento en moles de cuaternización pueden presentar un comportamiento de tracción en húmedo algo superior. También se muestra en la Tabla III el efecto de diferentes grados de cuaternización de la resina que contiene vinilamina sobre la resistencia en seco del cartón corrugado fabricado con estos productos. Sin desear estar limitado por la teoría, se observa el mejor comportamiento en los ensayos de resistencia en seco cuando la resina se ha modificado menos de 30 por ciento en moles con respecto a la vinilamina teóricamente en el polímero no modificado. Además, basándose en un peso igual de polivinilamina, los polímeros modificados con menos del 25 por ciento en moles de cuaternización proporcionan una eficacia de la resistencia en seco igual o aumentada en comparación con la polivinilamina no modificada. Los números más altos indican un mejor comportamiento para estos datos de la resistencia.

Tabla IV. Ensayo de Resistencia de Cartón Corrugado Utilizando Polímeros que Contienen Vinilamina Cuaternizada

Productos	% en Moles de cuaternización	Estallido Mullen	Compresión del Anillo	Tracción en seco	Tracción en Húmedo
Hercobond® 6350	0	114,4	103,5	105,0	503,9
Ejemplo 1-2	8	115,4	104,2	105,1	544,7

La Tabla IV muestra los datos de resistencia de papel fabricado con un polímero que contiene polivinilamina cuaternizada a 8 por ciento en moles y una polivinilamina no modificado parcialmente hidrolizada aditivo para la aceleración de la fijación del papel Hercobond® 6350 (disponible de Hercules Incorporated). Las propiedades de resistencia de Hercobond® 6350 se consideran generalmente similares a las de Hercobond® 6363. Estos datos parecen confirmar las tendencias inferidas a partir de los datos de la Tabla III utilizando un patrón diferente.

Ejemplo 4 - Evaluación como Coadyuvantes de Drenaje y Retención en Aplicaciones de Fabricación de Papel

La eficiencia de drenaje y las propiedades de retención/fijadoras de los derivados de polivinilamina alquilados con grupos catiónicos preparados en los ejemplos anteriores se compararon utilizando el Método de Ensayo Canadian Standard Freeness (CSF) con la resina de resistencia en seco HERCOBOND® 6363 y 6350 y un blanco. Otro método para la evaluación del comportamiento del procedimiento de drenaje es el ensayo de drenaje por vacío (VDT). La configuración del dispositivo es similar al ensayo del embudo Buchner como se ha descrito en varios libros de referencia de filtración, por ejemplo, véase Perry's Chemical Engineers' Handbook, 7ª edición, (McGraw-Hill, Nueva York, 1999) págs. 18-78. El VDT consiste en un embudo con filtro Gelman magnético de 300 ml, un cilindro graduado de 250ml, una desconexión rápida, una trampa de agua, y una bomba de vacío con un manómetro de vacío y un regulador. El ensayo VDT se llevó a cabo estableciendo en primer lugar un vacío de 254 mm de Hg, y colocando el embudo apropiadamente sobre el cilindro. A continuación, se cargaron 250 g de una provisión de partida de papel al 0,5% en peso en un vaso de precipitados y a continuación se añadieron los aditivos requeridos de acuerdo con el programa de tratamiento (p. ej., almidón, polímero que contiene vinilamina, floculantes) a la provisión de partida con la agitación proporcionada por un mezclador suspendido. A continuación, la provisión de partida se vertió en el embudo con filtro y la bomba de vacío se conectó al mismo tiempo que se puso en marcha un cronómetro. La eficacia de drenaje fue referida como el tiempo requerido para obtener 230 ml de producto filtrado. Los resultados de los dos ensayos de drenaje se normalizaron y se expresaron como un porcentaje de la capacidad de drenaje observada frente a un sistema que no incluye el polímero que contiene vinilamina.

También se midieron las turbideces de los productos filtrados para estimar las propiedades fijadoras de los polímeros. La dosis sustancia activa polimérica para todos los aditivos fue de 0,3%. Los resultados se resumen en la Tabla V y los comportamientos de drenaje de estas composiciones se expresan como el porcentaje de aumento sobre el blanco. Las evaluaciones se realizaron mediante el ensayo CSF. Las propiedades fijadoras de las composiciones se expresan como porcentaje de turbidez restante basándose en la del control en ausencia de una resina. Cuanto menor sea el porcentaje, más eficaz es la composición como agente fijador. Por lo tanto, los números más altos indican un mejor comportamiento para los datos de drenaje/drenabilidad, y los números más bajos indican un mejor rendimiento para los datos de turbidez.

Tabla V. Propiedades de Drenaje y Fijadoras de Polivinilamina Derivatizada con Grupo Catiónico Pendiente

Productos	% en Moles de cuaternización	% Drenabilidad	% Turbidez
Hercobond® 6363	0	158	45
Ejemplo 1-1	5	165	33
Ejemplo 1-3	10	173	23
Ejemplo 1-4	15	176	30
Ejemplo 1-6	20	181	35
Ejemplo Comparativo 1-7	25	172	36
Ejemplo Comparativo 1-9	60	146	40
Ejemplo Comparativo 2-1	28	146	38

En la Tabla V, un mayor porcentaje de drenabilidad y un menor porcentaje de turbidez con respecto a las muestras analizadas, sin coayudante de drenaje indica un mejor comportamiento. Esta evaluación muestra que todos los derivados de PVAm alquilados con grupos catiónicos mejoraron el rendimiento de drenaje de la pasta de 29% a 81% sobre la muestra sin tratar en las condiciones empleadas. Varias muestras (Ejemplo 1-1, 1-3, 1-4, 1-6 y 1-7) se comportaron comparablemente o mejor que la polivinilamina no modificada HERCOBOND® 6363. Cabe señalar que, incluso en los ejemplos en los que el rendimiento es menor la referencia Hercobond® 6363, los ejemplos han mejorado la rentabilidad con respecto a Hercobond® 6363 y han mejorado la eficacia sobre la base de un contenido igual de polivinilamina. Todas las muestras excepto el Ejemplo 2-2 exhiben mejores propiedades fijadoras que Hercobond® 6363. Bajo las condiciones sometidas a ensayo, el Ejemplo 1-4 con 15 por ciento en moles de unidades de vinilamina teóricamente cuaternizadas muestra las mejores propiedades fijadoras. Los números más altos indican un mejor comportamiento.

Tabla VI. Propiedades de Drenaje y Fijadoras de Polivinilamina Derivatizada con Grupo Catiónico Pendiente

Productos	% En moles de cuaternización	% Drenabilidad
Hercobond® 6350	0	148
Ejemplo 1-2	8	153

La Tabla VI muestra los datos de drenaje de la pasta fabricada con un polímero que contiene polivinilamina cuaternizada a 8 por ciento en moles y una polivinilamina no modificado parcialmente hidrolizada Hercobond® 6350 aditivo la aceleración de la fijación del papel (disponible de Hercules Incorporated). Se considera que las propiedades de drenaje de Hercobond® 6350 generalmente son similares a las de Hercobond® 6363. Estos datos parecen confirmar las tendencias inferidas a partir de los datos de la Tabla V utilizando un patrón diferente. Los polímeros que contienen polivinilamina cuaternizados pueden poseer propiedades de drenaje superiores cuando se compararon con los polímeros de polivinilamina no modificados.

Ejemplo 5 - Comparación de las Propiedades de Resistencia y de Drenaje de los Polímeros que Contienen Vinilamina Cuaternarizados

La Tabla VII muestra los datos de resistencia fuerza y de drenaje de una prueba de la máquina para papel piloto en donde una serie de polímeros cuaternizados se evaluaron frente Hercobond® 6350 como patrón. Los mismos polímeros se evaluaron como coadyuvantes de drenaje usando el ensayo VDT como se ha descrito anteriormente, comparando los tiempos de drenaje de este ensayo con la pasta drenada sin un polímero que contiene vinilamina. Aquí, en la prueba de la máquina de papel piloto, no se utilizó almidón para el extremo húmedo (es decir, no se utilizó OptiPlus 1030). Los números más altos indican un mejor rendimiento para los datos tanto de drenaje como de resistencia.

Tabla VII. Pruebas de Resistencia de Cartón Corrugado Fabricado Utilizando Polímeros que Contienen Vinilamina Cuaternizada y Pruebas de Drenaje Asociadas

Productos	% En moles de cuaternización	Estallido Mullen	Compresión del anillo	Tracción en seco	Tracción en húmedo	Drenaje a vacío
Hercobond® 6350	0	111,3	108,2	106,4	562,8	148,9
Ejemplo 1-2	8	116,4	111,8	109,2	598,1	160,1
Ejemplo 1-3	10	116,8	112,4	111,0	601,4	156,7
Ejemplo 1-4	15	119,2	109,8	107,7	580,8	150,5
Ejemplo 1-5	18	114,0	110,9	108,3	569,8	145,3
Ejemplo 1-6	20	116,3	111,1	107,9	566,9	136,7
Ejemplo Comparativo 1-7	25	116,9	108,8	106,4	536,1	146,1
Ejemplo Comparativo 1-8	30	116,7	108,9	108,9	534,2	133,7

5 La Tabla VII muestra que aunque los polímeros a lo largo de un intervalo de cuaternización bastante amplio proporcionan excelentes propiedades de resistencia cuando se comparan con Hercobond® 6350, su eficacia como coadyuvantes de drenaje disminuye con el aumento de cuaternización. Por lo tanto, los polímeros que contienen vinilamina con el mayor valor como coadyuvante de resistencia y drenaje son aquellos con menos de 25% en moles de cuaternización. Sin embargo, los polímeros que contienen vinilamina con cuaternización por encima de este nivel todavía tienen valor, ya que el bajo coste del agente de cuaternización reduce el coste global del material. Sin embargo, el rendimiento se resiente ya que este agente se utiliza en cantidades cada vez mayores.

15 La Tabla VIII muestra el intervalo de polímeros que contienen vinilamina cuaternizados de nuevo, esta vez cuando se comparó con Hercobond® 6363 como patrón. Se añadió almidón catiónico StaLok 300 (Tate & Lyle PLC, Londres, Reino Unido) en el lugar de almidón anfótero OptiPlus 1030, todavía utilizado a 0,5% de la pasta seca. Los números más altos indican un mejor rendimiento para los datos tanto de drenaje como de resistencia.

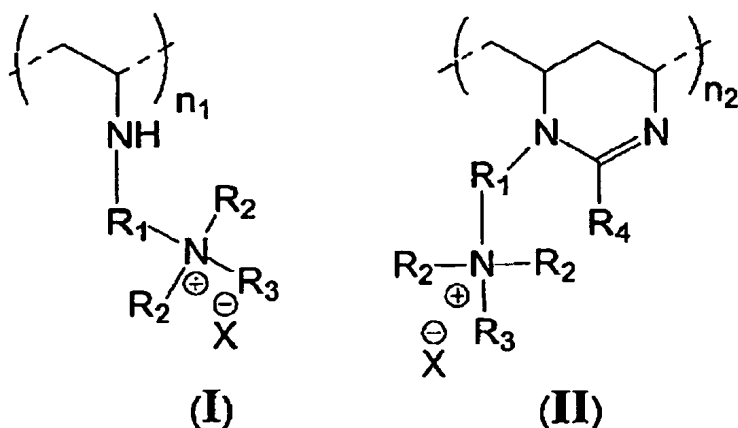
Tabla VIII

Productos	% En moles de cuaternización	Estallido Mullen	Tracción en seco	Tracción en húmedo	Drenaje a vacío
Hercobond® 6363	0	107,9	103,8	365,0	158,7
Ejemplo 1-1	5	111,7	106,7	374,5	158,4
Ejemplo 1-2	8	111,5	105,4	377,8	156,0
Ejemplo 1-3	10	109,7	108,7	372,2	154,8
Ejemplo 1-4	15	110,9	109,4	372,2	149,6
Ejemplo Comparativo 1-7	25	117,1	107,3	350,0	137,8
Ejemplo Comparativo 1-10	35	110,7	107,5	335,5	131,6
Ejemplo Comparativo 1-11	50	108,4	106,1	300,1	126,2

20 La Tabla VIII ilustra que los resultados anteriores se vuelven a verificar, proporcionando la cuaternización al papel una resistencia en seco añadida a lo largo de un intervalo bastante amplio, mientras que la resistencia en húmedo del papel cuando se comparó con el papel fabricado con el polímero que contiene vinilamina no cuaternizada (Hercobond® 6363) disminuye con el avance de niveles de cuaternización. Los resultados de drenaje de nuevo reflejan el valor de cuaternización del polímero que contiene vinilamina con menos de 25% en moles, ya que las propiedades de drenaje de estos polímeros se erosionan con el avance de los niveles de cuaternización. Estos resultados ilustran adicionalmente la disminución del valor de los polímeros que contienen vinilamina cuaternizada con niveles de cuaternización por encima de los que se reivindican en la presente memoria, mostrados mediante el Ejemplo Comparativo 1-11.

REIVINDICACIONES

1. Un método para fabricar papel, comprendiendo el método comprende la etapa de adición de una cantidad eficaz de un polímero al extremo húmedo de una máquina de papel, comprendiendo el polímero unidades repetitivas de monómero distribuidas al azar que tienen al menos una de las fórmulas (I) y (II):



en donde

X⁻ es un anión;

R₁ es un grupo alquilo de cadena lineal o ramificado que contiene hasta 12 átomos de carbono, sustituido opcionalmente con hidroxilo;

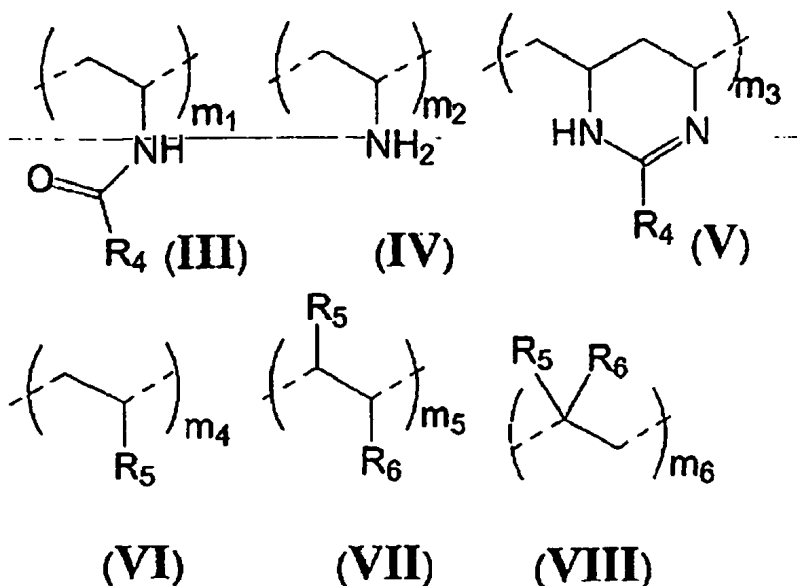
R₂ y R₃, iguales o diferentes, son H o un alquilo de cadena lineal o ramificado que contiene hasta 22 átomos de carbono;

R₄ es H o un alquilo de cadena lineal o ramificado que contiene hasta 22 átomos de carbono;

n₁ y n₂ pueden ser independientemente 0 por ciento en moles; y

en donde la suma de n₁ y n₂ se encuentra en el intervalo de 0,1 por ciento en moles a 20 por ciento en moles.

2. El método de la reivindicación 1, en donde el polímero que comprende adicionalmente unidades monoméricas repetitivas distribuidas al azar que tienen al menos una de las fórmulas (III), (IV), (V), (VI), (VII) y (VIII):



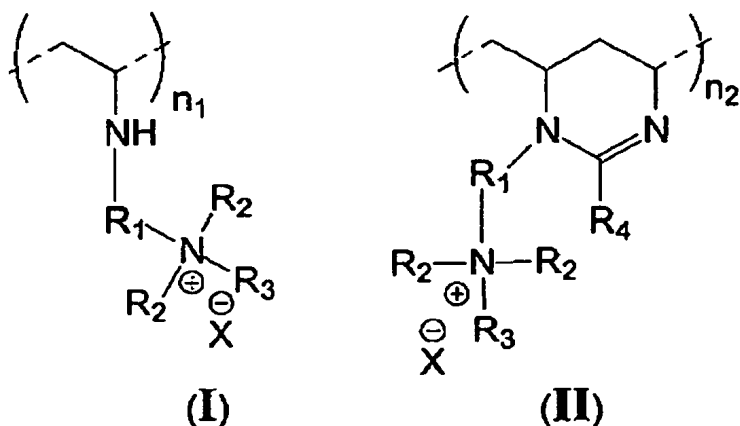
en donde

R₅ y R₆ iguales o diferentes son H, alquilo de cadena lineal o ramificado que contiene hasta 22 átomos de carbono, -COOH, -COOR₂, -CH₂CO₂H, -CH₂CO₂R₂, CH₂NR₂R₃, -NR₂R₃, -CONR₁R₄, -OH, -OCOR₂, -OR₂, -NO₂, -CN, -N⁺(CH₃)₃, alqueniilo, alquinilo, o alcanoxilo; y

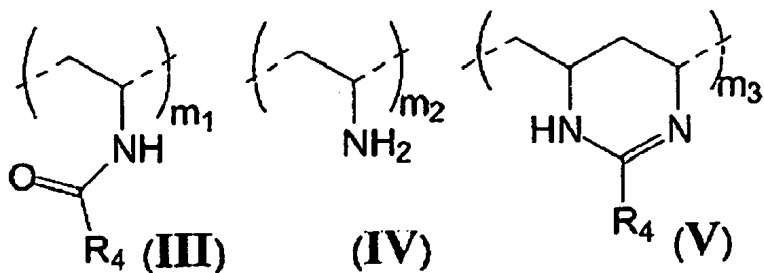
m₁, m₂, m₃, m₄, m₅, y m₆ representan la fracción molar de fórmula III, IV, V, VI, VII y VIII, respectivamente, en el polímero.

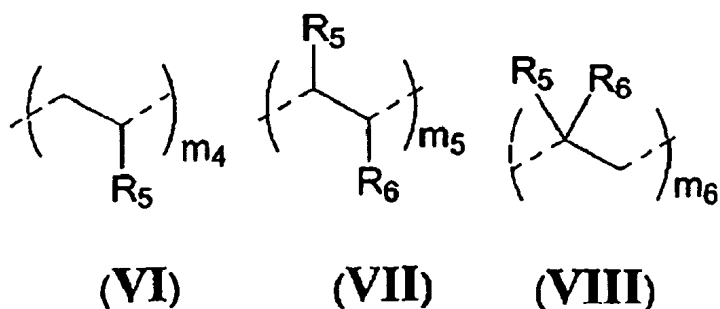
3. El método de la reivindicación 1, en donde R₁ es CH₂CH(OH)CH₂-.

4. El método de la reivindicación 1 o 3, en donde la suma de n_1 y n_2 se encuentra en el intervalo de 3 a 20 por ciento en moles.
5. El método de la reivindicación 1 o 3, en donde la suma de n_1 y n_2 se encuentra en el intervalo de 0,1 a 10 por ciento en moles.
6. El método de la reivindicación 1, en donde dicho polímero tiene un peso molecular en el intervalo de 20.000 a 800.000 Daltons, preferentemente en el intervalo de 75.000 a 600.000 Daltons.
7. El método de la reivindicación 1, en donde dicho polímero tiene una densidad de carga positiva de al menos 5,0 meq/g a pH 7,0, preferiblemente de al menos 7,0 meq/g a pH 7,0.
8. El método de la reivindicación 1, en donde R_1 es $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$, R_2 y R_3 son CH_3 , la suma de n_1 y n_2 se encuentra en el intervalo de 3 a 20 por ciento en moles, el polímero tiene un peso molecular en el intervalo de 75.000 a 600.000 Daltons, y el polímero tiene una densidad de carga positiva de al menos 5,0 meq/g a pH 7,0.
9. El método de la reivindicación 8, en donde el polímero tiene una densidad de carga positiva de al menos 7,0 meq/g a pH 7,0.
10. El método de la reivindicación 1, en donde R_1 es $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, R_2 y R_3 son $-\text{CH}_3$, la suma de n_1 y n_2 se encuentra en el intervalo de 3 a 20 por ciento en moles, el polímero tiene un peso molecular en el intervalo de 75.000 a 600.000 Daltons, y el polímero tiene una densidad de carga positiva de al menos 5,0 meq/g a pH 7,0.
11. Un polímero que comprende unidades monoméricas repetitivas distribuidas al azar que tienen al menos una de las fórmulas (I) y (II):



- 30 comprendiendo dicho polímero adicionalmente de manera opcional unidades monoméricas repetitivas distribuidas al azar que tienen al menos una de las fórmulas (III), (IV), (V), (VI), (VII) y (VIII):





en donde

X⁻ es cualquier anión;

R₁ es un grupo alquilo de cadena lineal o ramificado que contiene hasta 12 átomos de carbono, sustituido opcionalmente con hidroxilo;

R₂ y R₃, iguales o diferentes son H o un alquilo de cadena lineal o ramificado que contiene hasta 22 átomos de carbono;

R₄ es H o un alquilo de cadena lineal o ramificado que contiene hasta 22 átomos de carbono;

R₅ y R₆ iguales o diferentes, son H, alquilo de cadena lineal o ramificado que contiene hasta 22 átomos de carbono, -COOH, -COOR₂, -CH₂CO₂H, -CH₂CO₂R₂, -CH₂NR₂R₃, -NR₂R₃, -CONR₁R₄, -OH, -OCOR₂, -OR₂, -NO₂, -CN, -N⁺(CH₃)₃, alquenoilo, alquínilo, o alcanoxilo; y

n₁ y n₂ pueden ser independientemente 0 por ciento en moles; y

en donde la suma de n₁ y n₂ es mayor que 0,1 por ciento en moles y menor de 10 por ciento en moles.

12. El polímero de la reivindicación 11, en donde dicho polímero tiene una densidad de carga positiva de al menos 7,0 meq/g a pH 7,0.

13. El polímero de la reivindicación 11, en donde la suma de n₁ y n₂ se encuentra entre 0,2 por ciento en moles y 8 por ciento en moles.

14. El polímero de la reivindicación 11, en donde R₁ se selecciona entre el grupo que consiste en: -CH₂CH₂-; -CH₂CH₂CH₃- y -CH₂CH(OH)CH₂-.

15. El polímero de la reivindicación 11, en donde R₁ comprende -CH₂CH(OH)CH₂-.