

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 534 566**

51 Int. Cl.:

C08F 8/10 (2006.01)

D21H 17/54 (2006.01)

C08F 26/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.04.2012 E 12719146 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.03.2015 EP 2697270**

54 Título: **Proceso para producir un polímero que contiene una vinilamina acilada, y su aplicación como un aditivo en la fabricación del papel**

30 Prioridad:

14.04.2011 US 201161475355 P

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

24.04.2015

73 Titular/es:

**SOLENIS TECHNOLOGIES CAYMAN, L.P.
(100.0%)
Rheinweg 11
8200 Schaffhausen, CH**

72 Inventor/es:

**GU, QU-MING y
MCKAY, JONATHAN M.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 534 566 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

Proceso para producir un polímero que contiene una vinilamina acilada, y su aplicación como un aditivo en la fabricación del papel

5 **Campo de la invención**

Esta invención se refiere al proceso de preparación de polímeros que contienen vinilamina acilada a través de la acilación de aminas primarias y secundarias de los polímeros que contienen vinilamina utilizando un agente de acilación tal como un anhídrido de acilo o un cloruro de acilo. En particular, la presente invención se refiere al proceso de preparación de derivados de poli(vinilamina) acilada utilizando anhídrido acético o anhídrido propiónico. Además, la invención se refiere a la utilización de los derivados de poli(vinilamina) acilada como aditivos de resistencia en seco, aditivos de resistencia en húmedo, adyuvantes de retención, adyuvantes de drenaje, y agentes de control de pez rubia y de depósitos adherentes en aplicaciones de fabricación del papel.

Antecedentes de la invención

La poli(vinilamina) se ha utilizado en muchas aplicaciones industriales y farmacéuticas. En la industria de la fabricación del papel, los productos de poli(vinilamina) se han utilizado como aditivos de resistencia en seco y en húmedo para mejorar la resistencia del papel y del cartón y como adyuvantes de retención/drenaje para mejorar la productividad del papel. La patente de EE.UU. nº 2.721.140 dio a conocer originalmente la utilización de moléculas de poli(vinilamina) como aditivos en la fabricación del papel para mejorar la resistencia en húmedo del papel. La patente de EE.UU. nº 4.421.602 dio a conocer el polímero de poli(*N*-vinilformamida) parcialmente hidrolizado para mejorar la floculación, la retención de finos y el drenaje de la pasta papelera en la fabricación del papel. La patente de EE.UU. nº 6.159.340 describió la utilización de productos de poli(vinilamina) parcialmente hidrolizada como aditivos de resistencia en seco y en húmedo para cartón. Las patentes de EE.UU. nº 6.616.807 y 6.797.785 describieron diversos derivados de poli(vinilamina) como adyuvantes de drenaje, floculantes, y adyuvantes de retención para la fabricación del papel. La patente de EE.UU. nº 5.961.782 dio a conocer la utilización de poli(vinilamina) para elaborar adhesivos de crepado reticulables.

La poli(vinilamina) es un polímero catiónico lineal con una mínima ramificación y contiene un grupo funcional amina por cada dos unidades de carbono. Una poli(vinilamina) parcialmente hidrolizada puede contener funcionalidades de amina primaria, amida y amidina. La poli(vinilamina) se elabora típicamente mediante polimerización en solución por radicales libres de monómero de *N*-vinilformamida, seguido de hidrólisis catalizada por base o por ácido. La patente de EE.UU. nº 4.275.002 dio a conocer un procedimiento de preparación de poli(vinilamina) utilizando monómero de *N*-vinilacetamida a través de polimerización por radicales libres, seguido de hidrólisis utilizando un ácido mineral. La patente de EE.UU. nº 4.774.285 describió la preparación de copolímero de *N*-vinilformamida y alcohol vinílico. La patente de EE.UU. nº 5.630.907 dio a conocer el copolímero de vinilamina y ácido acrílico. La patente de EE.UU. nº 6.797.785 dio a conocer la preparación de copolímeros de vinilamina con cloruro de dialildimetilamonio y vinilamina con acrilamida a través de polimerización en emulsión inversa, y la utilización como floculantes y coagulantes en la fabricación del papel. El documento EP 0251182 describió la utilización de copolímeros de vinilamina y acrilonitrilo en la fabricación del papel como adyuvantes de drenaje, adyuvantes de retención y aditivos para la parte húmeda para aumentar la resistencia del papel.

La solicitud de patente de EE.UU. nº 20090314446 describió un procedimiento de preparación de poli(vinilamina) con bajo contenido de amidina y la utilización de dicho polímero para aumentar la velocidad de retención y drenaje en la fabricación del papel y realzar la resistencia en seco del papel y otras aplicaciones.

Las funcionalidades amina, ya sea amina primaria o amidina, de la poli(vinilamina) pueden reaccionar con diversos compuestos que tienen grupos funcionales reactivos. La modificación química posterior a la polimerización de poli(vinilamina) con un compuesto que tiene grupos funcionales es un enfoque alternativo para producir derivados de poli(vinilamina) con propiedades químicas, físicas y de aplicación, alteradas o mejoradas. La patente de EE.UU. nº 5.292.441 describió la utilización de las poli(vinilamina) cuaternizadas como floculantes para la clarificación de aguas residuales, donde se obtuvo poli(vinilamina) cuaternizada a través de la reacción de poli(vinilamina) con un agente de alquilación, como cloruro de metilo, sulfato de dimetilo o cloruro de bencilo. La patente de EE.UU. nº 5.994.449 describió una composición de resina como un producto de reacción de epihalohidrina con la mezcla de poli(vinilamina-co-alcohol vinílico) y poli(aminoamida), y la utilización de la resina como adhesivo de crepado.

Más recientemente, la patente de EE.UU. nº 7.902.312 dio a conocer diversos aductos de adición de Michael de poli(vinilamina), y la utilización de estas poli(vinilamina) modificadas como aditivos de resistencia en seco y/o adyuvantes de retención/drenaje en la fabricación del papel. Las solicitudes de patente de EE.UU. nº 20090043051 y 20100193148 describieron numerosos productos de poli(vinilamina) modificada preparados mediante reacciones de alquilación, acilación y condensación de la poli(vinilamina) con diversos compuestos reactivos con las aminas. En estas dos solicitudes de patente, los grupos amina de los polímeros que contienen vinilamina están sustituidos con grupos funcionales catiónicos, aniónicos, hidrófobos e hidrófilos, o con la combinación de esos grupos funcionales. La utilización de estos productos de poli(vinilamina) modificada también se describen en la fabricación del papel como aditivos de resistencia en seco, adyuvantes de retención y drenaje, así como agentes de control de pez y de

depósitos adherentes en las aplicaciones,

Como se mencionó en la técnica anterior, un derivado de poli(vinilamina) se puede preparar también utilizando monómero *N*-vinilacetamida a través de polimerización en solución por radicales libres, seguido de hidrólisis del grupo funcional acetamida para liberar un grupo amino libre en la cadena principal del polímero y liberar ácido acético. La desventaja de la técnica anterior es que requiere un monómero que es caro y no disponible comercialmente para la producción industrial. Además, poli(*N*-vinilacetamida) es más estable que poli(*N*-vinilformamida) en agua y por ello más resistente a la hidrólisis.

La presente invención se refiere a un nuevo proceso de producción de poli(vinilamida) acilada, particularmente poli(vinilamina) acetilada, que utilizan un agente de acilación fácilmente disponible, p. ej., anhídridos de acilo, o cloruros de acilo, preferiblemente anhídrido acético, anhídrido propiónico, cloruro de acetilo y cloruro de propionilo. La acilación de una poli(vinilamina) mediante anhídrido acético o anhídrido propiónico o cloruro de acetilo se puede completar con una alta eficiencia de la reacción y sin subproductos, excepto ácido acético, ácido propiónico o cloruro, respectivamente.

Breve descripción de la invención

La presente invención proporciona un proceso para producir polímeros que contienen vinilamina acilada que comprende una etapa de hacer reaccionar un reactivo de acilación con el polímero que contiene vinilamina. En particular, el proceso de la presente invención proporciona un proceso de fabricación de una poli(vinilamida) acilada haciendo reaccionar un anhídrido de acilo o cloruro de acilo con un homopolímero de poli(vinilamina).

El anhídrido acético o el anhídrido propiónico se pueden hacer reaccionar con poli(vinilamina) en una proporción deseada del anhídrido de acilo respecto del contenido de amina de la poli(vinilamina) para producir un polímero de poli(vinilamina) acilada. El producto tiene diferentes propiedades químicas, físicas y de aplicación en comparación con una poli(vinilamina) no modificada. En el caso de homopolímero de poli(vinilamina), las aminas primarias de poli(vinilamina) se transforman en enlaces amida a través de la reacción de acilación. Si se utiliza anhídrido acético, el grupo funcional acetamida se forma en la cadena principal de la poli(vinilamina). A diferencia de los grupos funcionales formamida en una poli(*N*-vinilformamida) parcialmente hidrolizada que existen predominantemente como amidina cíclica, los grupos acetamida en el polímero reaccionan mucho más lentamente con la amina primaria adyacente para formar la funcionalidad amidina correspondiente.

En el proceso de la presente invención, el polímero que contiene vinilamina se disuelve en agua en una cantidad en el intervalo de 2 a 50 % en peso, preferiblemente en una cantidad en el intervalo de 5 a 40 % en peso, y lo más preferiblemente en una cantidad en el intervalo de 8 a 20 % en peso basado en el peso total de la solución de polímero.

La proporción molar del agente de acilación respecto al contenido de amina del polímero que contiene vinilamina es 1 a 200 % en moles, preferiblemente de 5 a 100 % en moles, y lo más preferiblemente de 15 a 50 % en moles.

El proceso se lleva a cabo a una temperatura de reacción de 20 °C a 50 °C, preferiblemente de 24 °C a 50 °C, más preferiblemente de 30 °C a 50 °C y lo más preferiblemente de 35 °C a 40 °C. El proceso se lleva a cabo en un intervalo de pH desde pH 5 a 12,5; preferiblemente desde pH 6 a 12; más preferiblemente desde 7 a 11, y lo más preferiblemente desde 8 a 10.

El proceso se lleva a cabo preferiblemente durante un período desde 0,1 a 4 horas, más preferiblemente desde 0,5 a 3 horas, y lo más preferiblemente desde 1 a 2 horas.

El peso molecular (M_w) de los polímeros que contienen vinilamina utilizados en la presente invención está en el intervalo de 2.000 a 2.000.000 Dalton, preferiblemente de 4.000 a 1.000.000 Dalton, más preferiblemente de 10.000 a 1.000.000 Dalton, y lo más preferiblemente en el intervalo de 50.000 a 500.000 Dalton. Por consiguiente, los polímeros que contienen vinilamina acilada de la presente invención tienen un intervalo de peso molecular de 3.000 a 2.000.000 Dalton, preferiblemente de 5.000 a 1.000.000 Dalton, más preferiblemente de 12.000 a 1.000.000 Dalton, y lo más preferiblemente en el intervalo de 50.000 a 500.000 Dalton.

Los polímeros que contienen vinilamina acilada de la presente invención se pueden utilizar en la fabricación del papel como aditivos de resistencia en seco para mejorar la resistencia en seco del papel y del cartón, para acelerar el drenaje de la fibra de la pasta papelera y para aumentar la retención de finos y cargas por las fibras de la pasta papelera en el proceso de la fabricación del papel.

Los polímeros que contienen vinilamina acilada de la presente invención, cuando se añaden en la parte húmeda de una máquina papelera sobre una misma base de polímero activo, proporcionaron propiedades mejoradas de resistencia en seco a los productos de cartón respecto de los productos de cartón elaborados con polímeros que contienen vinilamina no modificada. Más específicamente, los productos de poli(vinilamina) acetilada de la presente invención eran más eficaces en el nivel de tratamiento desde 0,01 % en peso a 0,5 % en peso basado en el peso de la pasta papelera en seco con respecto a la poli(vinilamina) no modificada. Los productos también proporcionaron unas buenas propiedades de drenaje y retención a la fibra de la pasta papelera.

Descripción de la invención

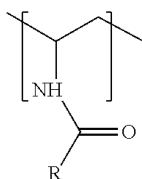
La presente invención se refiere al proceso para la producción de polímeros que contienen vinilamina acilada por reacción de al menos un reactivo de acilación con polímeros que contienen vinilamina en donde el agente de acilación se selecciona del grupo que consiste en anhídrido de acilo, haluro de acilo y mezclas de los mismos.

- 5 La invención contempla un proceso para producir un polímero que contiene vinilamina acilada que tiene las etapas de a) obtener una solución acuosa que comprende al menos un polímero que contiene vinilamina y b) hacer reaccionar el polímero que contiene vinilamina con al menos un agente de acilación. Los agentes de acilación preferidos incluyen anhídrido de acilo, haluro de acilo y mezclas de los mismos.

- 10 El proceso de la presente invención es un proceso que proporciona ventajas sobre los procesos existentes para la preparación de polímeros que contienen vinilamina acilada. Este proceso de la presente invención utiliza agentes de acilación de bajo coste y comercialmente disponibles para modificar un polímero ampliamente disponible que contiene vinilamina para producir polímeros que contienen vinilamina acilada. Esto difiere de la técnica anterior, que utiliza un monómero caro y comercialmente no disponible que contiene el mismo grupo acilo para elaborar el polímero mediante polimerización. La razón de que la poli(vinilamina) esté ampliamente disponible es porque el monómero, *N*-vinilformamida, es relativamente barato y comercialmente disponible y que la hidrólisis del grupo formamida es mucho más rápida que la de otros grupos amida que se podrían utilizar en el proceso. Además, el proceso de la presente invención produce los polímeros que contienen vinilamina acilada con un nivel deseado de sustitución de acilo por la aplicación de una cantidad apropiada del agente de acilación, mientras que en la técnica anterior, es más difícil de controlar la proporción mediante la hidrólisis de los polímeros que contienen vinilamina acilada en las duras condiciones de tratamiento.

El proceso de la presente invención proporciona un proceso simplificado de preparación de polímeros que contienen vinilamina acilada de gran pureza. El proceso no tiene reacciones secundarias y no genera subproductos, excepto el ácido carboxílico relacionado cuando se utiliza un anhídrido de acilo.

- 25 El proceso de la presente invención produce un polímero que contiene vinilamina acilada que comprende la fórmula general (I).



(I)

en donde R es preferiblemente un grupo alquilo o arilo, más preferiblemente -CH₃, -CH₂CH₃ ó -CH₂CH₂CH₃, y lo más preferiblemente -CH₃.

- 30 Específicamente, el proceso de la presente invención proporciona un polímero que contiene vinilamina acilada por reacción de al menos un agente de acilación con aminas primarias y/o secundarias del polímero que contiene vinilamina para formar un grupo funcional amida estable en la cadena principal del polímero.

- 35 En una realización de la invención se proporciona un proceso para producir una poli(vinilamida) acilada que comprende las etapas de llevar a cabo la polimerización por radicales libres de *N*-vinilformamida en una solución acuosa, posteriormente llevar a cabo la hidrólisis alcalina para formar una poli(vinilamina), y hacer reaccionar la polivinilamina con un agente de acilación.

- 40 Los agentes de acilación utilizados en la presente invención incluyen anhídrido de acilo y haluros de acilo. Para los fines de esta invención los anhídridos de acilo no incluyen anhídridos cíclicos. El agente de acilación utilizado en la presente invención incluye pero no se limita a anhídridos tales como anhídrido acético, anhídrido propiónico, anhídrido butírico, anhídrido heptanoico, anhídrido benzoico, anhídrido fenilacético, anhídrido crotonico, anhídrido cloroacético, anhídrido dicloroacético y anhídrido trifluoroacético; y cloruros o bromuros de ácido carboxílico tales como cloruro de acetilo, cloruro de propionilo, cloruro de butirilo, cloruro de heptanoilo, cloruro de benzoilo, cloruro de fenilacetilo, cloruro de crotonilo, cloruro de cloroacetilo o mezclas de los mismos.

- 45 Más preferiblemente, los agentes de acilación utilizados en la presente invención incluyen pero no se limitan a anhídrido acético, anhídrido propiónico, cloruro de acetilo, cloruro de propionilo, anhídrido de cloroacetilo o mezclas de los mismos.

El polímero que contiene vinilamina utilizado en la presente invención incluye pero no se limita a poli(*N*-vinilformamida) parcial o completamente hidrolizada; copolímeros de *N*-vinilformamida y vinilamina; copolímeros de vinilamina y amidina; copolímeros de *N*-vinilacetamida y vinilamina; terpolímeros de *N*-vinilformamida, vinilamina y

amidina; terpolímeros de *N*-vinilformamida, vinilamina y sales de amonio cuaternario de cloruro de metil-vinilamina; terpolímeros de *N*-vinilformamida, vinilamina y alcohol vinílico; terpolímeros de *N*-vinilformamida, vinilamina y acetato de vinilo; terpolímeros de *N*-vinilformamida, vinilamina y acrilamida; terpolímeros de *N*-vinilformamida, vinilamina y acrilato; terpolímeros de *N*-vinilformamida, vinilamina, y cloruro de dialildimetilamonio; terpolímeros de *N*-vinilformamida, vinilamina, y viniltrimetoxisilano; o mezclas de los mismos.

Los polímeros que contienen vinilamina utilizados en la presente invención incluyen también polímeros que contienen vinilamina alquilada producidos por reacción de un polímero que contiene vinilamina con agentes de alquilación. Los agentes de alquilación que contienen un grupo funcional reactivo con amina incluyen pero no se limitan a cloruro de metilo, cloruro de etilo, cloruro de propilo, cloruro de butilo, cloruro de bencilo, cloruro de feniletilo, cloruro de alilo, cloruro de 2-(dietilamino)etilo, cloruro de 2-(dimetilamino)etilo, cloruro de 3-cloro-2-hidroxiopropiltrimetilamonio, cloruro de 3-cloro-2-hidroxiopropil-lauril-dimetilamonio, cloruro de 3-cloro-2-hidroxiopropil-cocoalquil-dimetilamonio, cloruro de 3-cloro-2-hidroxiopropil-estearil-dimetilamonio, cloruro de (4-cloroobutil)trimetilamonio, cloruro de (6-clorohehexil)trimetilamonio, cloruro de (8-cloroocetil)trimetilamonio, cloruro de (glicidilpropil)trimetilamonio, butil-glicidil-éter, 2-etilhexil-glicidil-éter, hexadecil-glicidil-éter, éteres C₁₂/C₁₄ de glicidilo, cloroacetamida, sales de ácido cloroacético o de ácido bromoacético; o mezclas de los mismos.

Los polímeros que contienen vinilamina utilizados en la presente invención incluyen también polímeros que contienen vinilamina reactiva con aldehído producidos por reacción de un polímero que contiene vinilamina con compuestos que contienen aldehído. Los compuestos que contienen aldehído incluyen pero no se limitan a acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído, glioxal, monosacárido u oligosacárido que tiene un extremo reductor de aldehído (por ejemplo, glucosa, maltosa, lactosa, maltodextrina, jarabe de maíz, almidón o gomas guar enzimáticamente hidrolizados, almidón o gomas guar químicamente hidrolizados o mezclas de los mismos).

Los polímeros que contienen vinilamina utilizados en la presente invención incluyen también polímeros que contienen vinilamina anfótera producidos por reacción de un polímero que contiene vinilamina con un anhídrido cíclico a través de una reacción de apertura de anillo del anhídrido cíclico. Los anhídridos cíclicos incluyen pero no se limitan a anhídrido succínico, anhídrido maleico, anhídrido glutárico, anhídrido 3-metilglutárico, anhídrido 2,2-dimetilsuccínico, anhídridos carboxílicos de alquilo cíclicos, anhídridos carboxílicos de alquenilo cíclicos, anhídrido succínico de alquenilo (ASA), anhídrido ftálico o mezclas de los mismos.

Los polímeros que contienen vinilamina utilizados en la presente invención incluyen también aductos de Michael de polímeros que contienen vinilamina producidos por reacción de un polímero que contiene vinilamina con los compuestos que tienen un enlace α,β -insaturado conjugado con un grupo que retira electrones. Tales compuestos incluyen pero no se limitan a acrilamida, metacrilamida, t-butil-acrilamida, *N*-alquilacrilamida, *N*-alquilmetacrilamida, cloruro de *N*-[3-(propil)trimetilamonio]acrilamida, cloruro de *N*-[3-(propil)trimetilamonio]metacrilamida, acrilato de metilo, acrilato de alquilo, metacrilato de metilo, metacrilato de alquilo, acrilato de arilo, metacrilatos de arilo, cloruro de [2-(metacriloiloxi)etil]trimetilamonio, *N*-[3-(dimetilamino)propil]acrilamida, *N*-[3-(dimetilamino)propil] metacrilamida, *N*-etilacrilamida, acrilato de 2-hidroxi-etilo, acrilonitrilo, vinilpiridina, 1-vinil-2-pirrolidinona o mezclas de los mismos.

Más preferiblemente, el polímero que contiene vinilamina utilizado en la presente invención incluye pero no se limita a poli(*N*-vinilformamida) parcial o completamente hidrolizada; copolímeros de vinilamina y amidina; terpolímeros de *N*-vinilformamida, vinilamina y amidina; terpolímeros de *N*-vinilformamida, vinilamina y acrilato; terpolímeros de *N*-vinilformamida, vinilamina, y cloruro de dialildimetilamonio; terpolímeros de *N*-vinilformamida, vinilamina y alcohol vinílico; polímeros que contienen vinilamina alquilada en donde el agente de alquilación es el cloruro de alilo, o alquilglicidiléter; polímeros que contienen vinilamina reactivos con monosacáridos u oligosacáridos; o aductos de Michael de un polímero que contiene vinilamina.

El polímero activo en la solución de un polímero que contiene vinilamina de la presente invención representa el peso total como un porcentaje en la solución de todos los monómeros, agentes de acilación y otros compuestos reactivos con la amina utilizados para elaborar el polímero que contiene vinilamina acilada en base seca. Por ejemplo, *N*-vinilformamida es el monómero precursor de la poli(vinilamina) y tiene un peso molecular de aproximadamente 71,1. Como ejemplo, una solución de 100 g de poli(vinilamina) que contiene un polímero originalmente elaborado con 7,11 g de *N*-vinilformamida tiene 7,11 % de polímero activo. Como ejemplo, una solución de 100 g de poli(vinilamina) acetilada que contiene un polímero elaborado a partir de 10 g de *N*-vinilformamida y 4 g de anhídrido acético tendrá entonces un 14 % de polímero activo.

El contenido de amina de un polímero que contiene vinilamina es la cantidad de vinilamina en el polímero en una cierta cantidad del producto calculado sobre una base molar. Se puede calcular multiplicando las veces de porcentaje en peso de polímero activo en solución por las veces de porcentaje en peso de *N*-vinilformamida en el polímero activo (basado en el material de partida) por el peso del producto, dividido por el peso molecular de *N*-vinilformamida ($M_w = 71,08$). Para un homopolímero el porcentaje en peso de *N*-vinilformamida es 100 %. Por ejemplo, utilizando 100 gramos de una solución de un homopolímero con un 15 % de polímero activo el cálculo sería (0,15 activos)(100 g)/71,08. Por ejemplo, utilizando 100 gramos de una solución de un copolímero 50:50 con un 15 % de polímero activo, el cálculo sería (0,15 activos) (0,5 parte de vinilformamida en polímero)(100 g)/71,08. El polímero activo de un producto polímero que contiene vinilamina se define como el peso total en porcentaje en el producto de todos los monómeros, agentes modificadores y otros compuestos reactivos con amina utilizados para

elaborar el polímero que contiene vinilamina en base seca. Los polímeros que contienen vinilamina comercialmente utilizan normalmente *N*-vinilformamida como monómero de partida. Si se utiliza un monómero de partida diferente para producir el polímero que contiene vinilamina, entonces se puede hacer un cálculo similar utilizando el peso molecular del monómero de partida en lugar del peso molecular de la *N*-vinilformamida (71,08).

5 En la presente invención, la proporción molar del agente de acilación con respecto al contenido de amina del polímero que contiene vinilamina puede ser aproximadamente igual. Sin embargo, la reacción puede llevarse a cabo en desequilibrio estequiométrico. Dependiendo del nivel deseado de acilación, la relación molar de un agente de acilación con respecto al contenido de amina del polímero que contiene vinilamina es de 1 a 200 % en moles, preferiblemente de 5 a 100 % en moles, lo más preferiblemente de 15 a 50 % en moles. La eficiencia de la reacción
10 de acilación varía con los tipos de los agentes de acilación y con las condiciones de reacción. Cuando la eficiencia de la reacción es menor que 50 %, puede que se necesite un 200 % en moles o más del agente de acilación frente al contenido de amina del polímero que contiene vinilamina. La eficiencia de la reacción de anhídrido acético o de anhídrido propiónico con una poli(vinilamina) es de aproximadamente 70-98 %, mientras que la eficiencia de la reacción de cloruro de acetilo con la misma poli(vinilamina) está en el intervalo de 40-80 %.

15 El peso molecular de un polímero que contiene vinilamina tiene poca influencia sobre la eficiencia de la acilación. Sin pretender que esté limitado por la teoría, el peso molecular de los polímeros que contienen vinilamina acilada de la presente invención es importante para su uso como un aditivo en la fabricación del papel para la mejora de la resistencia de los productos de papel. Si el peso molecular es demasiado bajo, el polímero que contiene vinilamina puede tener deficiente retención en la fibra de la pasta papelera. Si el peso molecular es demasiado alto, puede
20 tender a flocular la pasta papelera, lo que puede reducir la eficacia del polímero como un aditivo de resistencia. El peso molecular (M_w) de los polímeros que contienen vinilamina utilizados en la presente invención está en el intervalo de 2.000 a 2.000.000 Dalton, preferiblemente de 4.000 a 1.000.000 Dalton, más preferiblemente de 10.000 a 1.000.000 Dalton, lo más preferiblemente en el intervalo de de 50.000 a 500.000 Dalton.

25 En consecuencia, los polímeros que contienen vinilamina acilada de la presente invención tienen un peso molecular que varía de 3000 a 2.000.000 Dalton, preferiblemente de 5.000 a 1.000.000 Dalton, más preferiblemente de 12.000 a 1.000.000 Dalton, lo más preferiblemente en el intervalo de 50.000 a 500.000 Dalton.

En el proceso de la presente invención, el porcentaje en peso del polímero que contiene vinilamina en agua y el peso molecular del polímero gobiernan la propiedad de la viscosidad de la solución. Cuanto mayor es el peso molecular del polímero que contiene vinilamina, mayor será la viscosidad de la solución acuosa de polímero a igual
30 porcentaje en peso del polímero que contiene vinilamina, y así más diluida debe ser la solución de polímero con el fin de que sea fácilmente bombeable o para impedir la congelación. Una alta viscosidad de la solución puede impedir una reacción homogénea entre el agente de acilación y el polímero que contiene vinilamina debido a la ineficaz transferencia de masa. El polímero que contiene vinilamina utilizado en la presente invención se disuelve en agua en una cantidad en el intervalo de 2 a 50 % en peso basado en el peso total de la solución de polímero, preferiblemente
35 en una cantidad en el intervalo de 5 a 40 % en peso, y lo más preferiblemente en una cantidad en el intervalo de 8 a 20 % en peso. Preferiblemente, el porcentaje en peso de una poli(*N*-vinilformamida) parcial o completamente hidrolizada está en el intervalo de 8-20 % en agua.

Preferiblemente, el polímero que contiene vinilamina utilizado en la presente invención se disuelve en agua en ausencia de un disolvente orgánico. Sin embargo, el polímero que contiene vinilamina utilizado en el presente
40 proceso puede también disolverse en una mezcla de agua con uno o más disolventes orgánicos miscibles en agua. Ejemplos de los disolventes miscibles en agua incluyen pero no se limitan a etanol, etilenglicol, glicerol, isopropanol, ácido fórmico, ácido acético y sus sales de sodio o de potasio.

El proceso de la presente invención se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de reacción de 20 °C a 50 °C, preferiblemente de 24 °C a 50 °C, y lo más preferiblemente de 35 °C a 40 °C. Cuando la temperatura de la reacción
45 de acilación es demasiado alta, el agente de acilación, por ejemplo, anhídrido acético o cloruro de acetilo, puede experimentar hidrólisis en agua antes de que reaccione con el polímero que contiene vinilamina.

Un polímero que contiene vinilamina es poli(vinilamina), que se ha elaborado típicamente por polimerización por radicales libres de monómero *N*-vinilformamida seguido de una hidrólisis básica por lo que la amina primaria queda desprotegida y se libera ácido fórmico. Una poli(*N*-vinilformamida) parcialmente hidrolizada contiene unidades de *N*-
50 vinilformamida, amidina y vinilamina. Estos polímeros de poli(*N*-vinilformamida) completa y parcialmente hidrolizada se pueden acilar directamente por el proceso de la presente invención después de que la solución de polímero se ajuste a un pH apropiado utilizando un ácido. Los ácidos utilizados para el ajuste del pH incluyen pero no se limitan a ácido hidrocórico, ácido sulfúrico, ácido acético y ácido fórmico, o mezclas de los mismos. Sin embargo, debe señalarse que el ácido sulfúrico puede causar la precipitación de los polímeros que contienen vinilamina acilada
55 dependiendo del grado de acilación, y que los ácidos más preferidos son ácido hidrocórico, ácido acético y ácido fórmico.

El proceso de la presente invención se lleva a cabo a un pH en el intervalo de pH 5 a 12,5; preferiblemente se lleva a cabo en el intervalo de pH 6 a 12; más preferiblemente en el intervalo de 7 a 11, y lo más preferiblemente en el intervalo de 8 a 10. A pH 11 o superior, un agente de acilación, tal como anhídrido acético, se puede hidrolizar en

agua más rápido que su reacción con el polímero que contiene vinilamina. Una poli(*N*-vinilformamida) parcial o completamente hidrolizada puede no estar totalmente protonada a pH ácido (pH 4,0 o menos), debido a la repulsión de las cargas catiónicas; por lo tanto, todavía puede haber amina primaria libre disponible para la reacción de acilación bajo condiciones ácidas a pH inferior a 4. El pH de la reacción del proceso se puede controlar mediante la adición gradual de un álcali, tal como una solución de hidróxido de sodio, para neutralizar el ácido carboxílico o ion haluro liberados durante la reacción de acilación.

El proceso de la presente invención se lleva a cabo preferiblemente de 0,1 a 4 horas, más preferiblemente de 0,5 a 3 horas, y lo más preferiblemente de 1 a 2 horas. La reacción es normalmente rápida para la acilación de un polímero que contiene vinilamina por un anhídrido de acilo en agua, pero es mucho más rápida cuando el agente de acilación es un haluro de acilo.

Además de restos de amina primaria, los copolímeros de poli(*N*-vinilformamida) parcialmente hidrolizada y vinilamina de la presente invención comprenden típicamente grupos funcionales amidina distribuidos al azar. El nivel de la funcionalidad amidina depende de condiciones de hidrólisis tales como tiempo, temperatura, cantidad de causticidad y otros factores. Como resultado, la acilación de una poli(*N*-vinilformamida) parcialmente hidrolizada mediante la presente invención con un agente de acilación, tal como anhídrido acético, puede ocurrir también en los átomos de nitrógeno de los grupos funcionales amidina, dando como resultado unidades monómeras amidina acilada distribuidas al azar.

El proceso de la presente invención puede proporcionar derivados de poli(vinilamina) acetilada por reacción de anhídrido acético con homopolímero de poli(vinilamina) a una cierta proporción de anhídrido acético con respecto al contenido amínico de la poli(vinilamina). Los derivados de poli(vinilamina) acetilada tienen diferentes propiedades químicas, físicas y de aplicación frente a la poli(vinilamina) no modificada. Los derivados de poli(vinilamina) acetilada de la presente invención tienen una viscosidad Brookfield menor que la de la poli(vinilamina) no modificada cuando se compara sobre una misma base activa. Los derivados de poli(vinilamina) acetilada, cuando se utilizan como aditivos en la fabricación del papel sobre una misma base en peso de polímero activo, proporcionaban una mejorada propiedad de resistencia en seco con respecto a la poli(vinilamina) para los productos de papel y cartón elaborados utilizando una máquina papelerera. Los productos de poli(vinilamina) acetilada eran eficaces en el nivel de tratamiento de 0,01 % en peso a 0,5 % en peso basado en pasta papelerera seca. Los productos también dieron buenas propiedades de drenaje y de retención a la fibra de pasta papelerera.

Según la solicitud de patente de EE.UU. n° 2009031444, la funcionalidad amidina puede afectar negativamente a los comportamientos que realizan la retención, el drenaje y la resistencia en seco en la fabricación del papel y se prefiere una poli(vinilamina) con bajo contenido de amidina. Los análisis de los espectros de ¹H-RMN y ¹³C-RMN de la poli(vinilamina) acetilada indicaron que existe funcionalidad acetamida como grupo funcional principal en el polímero con una muy pequeña cantidad de acetamida cíclica para formar funcionalidad amidina durante el proceso y el almacenamiento. Al parecer, el grupo acetamida de la poli(vinilamina) acetilada reacciona mucho más lentamente que el grupo formamida para formar la amidina correspondiente. El grupo formamida en una poli(*N*-vinilformamida) parcialmente hidrolizada, o una (polivinilamina) formilada, reacciona rápidamente con la amina primaria adyacente para formar la funcionalidad amidina. En el mismo nivel de acilación, una poli(vinilamina) acetilada contendría menos funcionalidad amidina y más grupo amina primaria que la de una poli(*N*-vinilformamida) parcialmente hidrolizada. Sin pretender que esté limitado por la teoría, se cree que disminuía el contenido de amidina cuando están presentes grupos acetilo, en relación con un mayor contenido de amidina cuando están presentes grupos formamida, dando como resultado el mejor comportamiento observado.

Los polímeros que contienen vinilamina acilada de la presente invención pueden utilizarse como aditivos de resistencia en seco para los productos de papel y cartón para acelerar el drenaje de la fibra de la pasta papelerera y aumentar la retención de finos y cargas por las fibras de pasta papelerera durante el proceso de fabricación del papel.

Los polímeros acilados de la presente invención también se pueden utilizar en una combinación con otras composiciones con el fin de mejorar las propiedades de los polímeros. Las composiciones que se pueden utilizar en combinación con los polímeros que contienen vinilamina acilada de la presente invención pueden ser un polímero catiónico, o uno aniónico, o un anfótero, o uno sintético no iónico, o uno natural. Por ejemplo, los polímeros que contienen vinilamina acilada 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 que contienen vinilamina acilada de la presente invención también se pueden utilizar en combinación con un polímero aniónico, tal como un ácido poliacrílico, un copolímero de acrilamida y ácido acrílico, o una carboximetilcelulosa; un polímero catiónico tal como una poliamidoamina reticulada, un cloruro de polidialildimetilamonio, o una poliamina; para formar un complejo polielectrolítico que mejore las propiedades de resistencia de los productos de papel. Los polímeros que contienen vinilamina acilada de la presente invención también pueden usarse en combinación con compuestos poliméricos con función aldehído, tales como poliacrilamidas glioxaladas, aldehidocelulosas y polisacáridos con función aldehído. Las composiciones individuales o cualquier combinación de las diferentes composiciones se pueden aplicar junto con los polímeros que contienen vinilamina acilada 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 junto con los polímeros que contienen vinilamina acilada de la presente invención para formar una composición mezclada antes de usar.

Las realizaciones de la invención se definen en los siguientes Ejemplos. Debe entenderse que estos ejemplos se dan solamente a modo de ilustración. Así, para los expertos en la técnica a partir de la anterior descripción serán evidentes varias modificaciones de la presente invención además de las mostradas y descritas en el presente documento. Aunque la invención se ha descrito con referencia a medios, materiales y realizaciones particulares, debe entenderse que la invención no se limita a los detalles dados a conocer, y se extiende a todos los equivalentes dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

Ejemplos

Para medir el peso molecular se utilizó la cromatografía de exclusión por tamaño (SEC). El análisis se realizó utilizando columnas de impregnación en gel (CATSEC 4000 + 1000 + 300 + 100) y equipo cromatográfico Waters de la serie 515 con una mezcla de 1 % de NaNO_3 /0,1 % de ácido trifluoroacético en $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{CN}$ 50:50 como la fase móvil. El caudal fue de 1,0 ml/min. El detector fue un refractómetro diferencial Hewlett Packard 1047A. Temperatura de la columna se fijó a 40 °C y la temperatura del detector lo fue a 35 °C. El peso molecular medio en número (Mn) y el peso molecular medio en peso (Mw) de los polímeros se calcularon respecto a un patrón de poli(2-vinil-piridina) de distribución estrecha de pesos moleculares comercialmente disponible.

Las densidades de carga (Mútek) de los polímeros ionizados en la presente invención se midieron a pH 7,0 utilizando un procedimiento 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 del producto. La muestra de polímero se valora con poli(sulfato de vinilo) de potasio (PVSK) a un potencial de 0 mV con un titulador automático (Brinkmann Titrimo) a una velocidad de titulación fija (0,1 ml/dosis, 5 s) y para la detección del punto final se utiliza un detector de carga de partícula Mútek (Modelo PCD 03, BTG, Muetek Analytic Inc., 2141 Kingston Ct., Marietta, GA., EE.UU.).

La viscosidad Brookfield (BV) se midió utilizando un viscosímetro DV-II (Brookfield Viscosity Lab, Middleboro, MA). Un husillo seleccionado (número 2) se fijó al instrumento, que estaba ajustado para una velocidad de 30 rpm. La solución de reacción se prepara a un contenido de sólidos específico. El husillo de viscosidad Brookfield se inserta cuidadosamente en la solución para no atrapar burbujas de aire y después se hace girar a la velocidad antes mencionada durante 3 minutos a 24 °C. Las unidades se dan en milipascales por segundo (mPa·s).

En todos los ejemplos siguientes, se utilizó una solución de pH alto de homopolímero de poli(vinilamina) a menos que se indique lo contrario. Esta solución de poli(vinilamina) se obtuvo después de terminar las etapas de polimerización por radicales libres de *N*-vinilformamida e hidrólisis básica, pero antes de la neutralización con ácido hidroclicórico. Este producto de poli(vinilamina) tiene un 14,9 % de polímero activo con un pH aproximado de 11,5 a 12,5.

Ejemplo 1-Preparación de poli(vinilamina) acetilada (24,7 % en moles) a un pH controlado

Una solución de poli(vinilamina) (14,9 % de polímero activo, 322,7 g) en un matraz de reacción de 1 l se neutralizó hasta pH 9,0 utilizando HCl de 36,5 %. Se añadió anhídrido acético (Aldrich Chemical Co., 16,9 g, 24,7 % en moles basado en el contenido de amina de la poli(vinilamina)) a lo largo de 10 minutos, con agitación, a una temperatura en el intervalo de 30 °C a 40 °C mientras el pH se mantenía a 9,0 utilizando una solución de NaOH. La mezcla resultante se agitó a una temperatura en el intervalo de 30 °C a 40 °C durante 30 minutos y el pH se mantuvo a 9,0 utilizando una solución de NaOH. Después de ningún otro cambio en el pH de la reacción, el reactivo se enfrió a temperatura ambiente y el pH se ajustó a 7,5 utilizando HCl de 36,5 % para dar el producto de la solución clara final con un 25,5 % de sólidos totales y un 14,2 % de polímero activo calculado. La densidad de carga se midió que era 6,74 meq/g a pH 7,0. El producto es una solución transparente con una viscosidad Brookfield de 1.429 mPa·s. Mediante SEC: M_w : 316.000; M_n : 4,25.

Ejemplo 2-Preparación de poli(vinilamina) acetilada (24,6 % en moles) sin control de pH

Una solución de poli(vinilamina) (14,9 % de polímero activo, 600,0 g) en un matraz de reacción de 2 l se neutralizó hasta pH 10,0 utilizando HCl de 36,5 %. Se añadió anhídrido acético (Aldrich Chemical Co., 31,3 g, 24,4 % en moles basado en el contenido de amina de la poli(vinilamina)) a lo largo de 10 minutos, con agitación, a una temperatura en el intervalo de 30 °C a 40 °C. Para este ejemplo, el contenido teórico de amina de la PVAm es 14,9 % \times 600/71,08 = 1,258 moles; el de anhídrido acético es 31,3/102,09 = 0,307 moles; por lo tanto, el porcentaje en moles es 0,307/1,258 = 24,4 % en moles. La mezcla resultante se agitó a una temperatura en el intervalo de 30 °C a 40 °C durante 30 minutos y el pH disminuyó a 8,0. Después de ninguna otra disminución en el pH de la reacción, el reactivo se enfrió sin ningún ajuste adicional del pH para dar el producto final con un 27,0 % de sólidos totales y un 14,7 % de polímero activo calculado. La densidad de carga se midió que era 6,82 meq/g a pH 7,0. El producto es una solución transparente y la viscosidad Brookfield era de 1.692 mPa·s. Mediante SEC: M_w : 322.000; M_w/M_n : 4,39.

Ejemplos 3 hasta el 15

Los Ejemplos 3 hasta el Ejemplo 15 se prepararon como se describe en el Ejemplo 2, excepto que se utilizaron diferentes % en moles de anhídrido acético en la acetilación y que la reacción comenzó a diferentes pH. Todos los productos de las soluciones eran de aspecto transparente.

Tabla I. Preparación de poli(vinilamina) acetilada con diferente % en moles de anhídrido acético

	Anhídrido acético/amina de la PVAm % en moles	pH inicial	pH final	Sólidos activos %	Viscosidad mPa·s	DC (meq/g)
Ejemplo 3	7,7	10,5	9,0	14,6	1.824	
Ejemplo 4	14,4	10,5	8,6	11,6	565	7,65
Ejemplo 5	20,8	10,5	8,5	11,9	540	
Ejemplo 6	23,2	10,5	8,3	14,6	1.824	
Ejemplo 7	24,5	11,2	9,1	14,0	1.296	6,82
Ejemplo 8	25,8	10,5	8,1	14,9	1.712	6,60
Ejemplo 9	27,1	10,5	7,9	13,0	1.504	
Ejemplo 10	28,5	11,2	8,9	13,3	1.556	6,15
Ejemplo 11	29,9	11,2	8,6	13,6	1.624	
Ejemplo 12	31,3	11,2	8,5	13,7	1.860	5,78
Ejemplo 13	34,3	11,5	7,3	12,5	624	5,12
Ejemplo 14	37,5	11,5	6,6	12,2	616	4,51
Ejemplo 15	44,5	11,5	-	12,8	756	

Ejemplos 16 hasta el 18

5 Los Ejemplos 16 hasta el Ejemplo 18 se prepararon como se describe en el Ejemplo 1 excepto que la acetilación se llevó a cabo a diferentes temperaturas. Todos los productos de las soluciones eran de aspecto transparente.

Tabla II. Preparación de poli(vinilamina) acetilada a diferentes temperaturas

	Anhídrido acético % en moles	pH inicial	Temperatura del proceso °C	Eficiencia relativa de la reacción %	Sólidos activos %	Viscosidad mPa·s
Ejemplo 16	25,8	10,0	30-40	89 %	14,0	1.550
Ejemplo 17	25,8	10,0	20-28	92 %	14,2	1.498
Ejemplo 18*	25,8	10,0	70-75	61 %	14,0	1.658

* ejemplo comparativo

10 La eficiencia relativa de la acilación se puede estimar mediante la determinación de la cantidad de ácido acético producido durante las reacciones para una serie de reacciones que se llevan a cabo con el mismo % en moles de anhídrido acético frente a poli(vinilamina). La eficiencia se calculó basándose en la cantidad de NaOH que se consume para mantener el pH de la reacción a 10,0. La eficiencia real de la reacción debe ser mayor a medida que el pH de la reacción cambia a ácido cuando se acetilan los grupos amina primaria de la poli(vinilamina), que puede dar como resultado un mayor consumo de NaOH para mantener el pH de la reacción.

15 Como se muestra en la Tabla II, en estas condiciones de acetilación, la eficiencia de la acetilación era mucho mayor a menor temperatura (20-28 °C) con 92 % que la de a mayor temperatura (70-75 °C) con 61 %.

Ejemplo 19-Preparación de poli(vinilamina) acetilada (26 % en moles) utilizando Hercobond® 6363

Una solución de poli(vinilamina) (aditivo Hercobond® 6363 para el rendimiento del papel, disponible de Ashland Incorporated, 11,7 % de polímero activo, 165 g, pH 8,0) en un matraz de reacción de 1 l se ajustó a pH 10,5 utilizando una solución de NaOH. Se añadió anhídrido acético (Aldrich Chemical Co., 7,2 g, 26 % en moles basado

en el contenido de amina de la poli(vinilamina)) a lo largo de 10 minutos a 30 °C con agitación. La mezcla resultante se agitó a 40 °C durante 30 minutos. Después de ningún otro cambio en el pH, la solución se enfrió a temperatura ambiente y el pH se ajustó a 7,5 utilizando HCl de 36,5 % para dar el producto final de una solución clara con un 23,9 % de sólidos totales y un 12,5 % de polímero activo total. La densidad de carga se midió que era 6,65 meq/g a pH 7,0. El producto es una solución transparente con una viscosidad Brookfield de 1.168 mPa·s. Mediante SEC: M_w : 315.000; M_w/M_n : 4,33. La eficiencia de la reacción se calculó que era 89,5 % utilizando el procedimiento de titulación.

Ejemplo 20-Anhídrido succínico acilado (3 % en moles)-poli(vinilamina) acetilada (26 % en moles)

Una solución de poli(vinilamina) (14,9 % de polímero activo, 145 g) en un matraz de reacción de 1 l se neutralizó hasta pH 11,0 utilizando HCl de 36,5 %. A la solución se añadió, con agitación, anhídrido acético (Aldrich Chemical Co., 8,1 g, 26 % en moles basado en el contenido de amina de la poli(vinilamina)) a lo largo de 10 minutos seguido de la adición de anhídrido succínico (Aldrich Chemical Co., 1,0 g, 3 % en moles basado en el contenido de amina de la poli(vinilamina)) a lo largo de 2 minutos a 30 °C-40 °C. La mezcla resultante se agitó a una temperatura en el intervalo de 24 °C a 40 °C durante 30 minutos. Después de ninguna otra disminución en el pH, el pH de la solución se ajustó a 8,0 utilizando HCl de 36,5 % para dar el producto de la solución clara final con un 27,9 % de sólidos totales y un 15,1 % de polímero activo total. La densidad de carga se midió 6,42 meq/g a pH 7,0. El producto es una solución transparente con una viscosidad Brookfield de 1.828 mPa·s; mediante SEC: M_w : 310.000; M_w/M_n : 3,07.

Ejemplo 21-Maltodextrina acoplada (0,6 % en moles)-poli(vinilamina) acetilada (20 % en moles)

Una solución de poli(vinilamina) (14,9 % de polímero activo, 141 g) en un matraz de reacción de 1 l se neutralizó hasta pH 11,0 utilizando HCl de 36,5 %. A la solución se añadió, con agitación, maltodextrina (Maltrin M100, Grain Processing Corp., 3,0 g, 0,6 % en moles basado en el contenido de amina de la poli(vinilamina)) disuelta en 30 g de agua a lo largo de 10 minutos a 40 °C. La mezcla resultante se agitó a 40 °C durante 10 minutos y, a continuación se añadió anhídrido acético (Aldrich Chemical Co., 6,0 g, 20 % en moles basado en el contenido de amina de la poli(vinilamina)) a lo largo de 10 minutos con agitación. La mezcla resultante se agitó a una temperatura en el intervalo de 24 °C a 40 °C durante 30 minutos para dar el producto final a pH 8,0 con un 14,1 % de polímero activo total. La densidad de carga se midió 6,28 meq/g a pH 7,0. El producto es una solución transparente con una viscosidad Brookfield de 1.548 mPa·s. Mediante SEC: M_w : 352.000; M_w/M_n : 3,38.

Ejemplo 22-Lactosa acoplada (1,2 % en moles)-poli(vinilamina) acetilada (20 % en moles)

Una solución de poli(vinilamina) (14,9 % de polímero activo, 180 g) en un matraz de reacción de 1 l se neutralizó hasta pH 11,0 utilizando HCl de 36,5 %. A la solución se añadió, con agitación, lactosa (Aldrich Chemical Co., 1,5 g, 1,2 % en moles basado en el contenido de amina de la poli(vinilamina)) disuelta en 10 g de agua a lo largo de 10 minutos a 40 °C. La mezcla resultante se agitó a 40 °C durante 10 minutos, y a continuación se añadió anhídrido acético (Aldrich Chemical Co., 7,7 g, 20 % en moles basado en el contenido de amina de la poli(vinilamina)) a lo largo de 10 minutos con agitación. La mezcla resultante se agitó a una temperatura en el intervalo de 24 °C a 40 °C durante 30 minutos para dar el producto final a pH 8,0 con un 10,0 % de polímero activo total. El producto es una solución transparente con una viscosidad Brookfield de 218 mPa·s.

Ejemplo 23-Preparación de poli(vinilamina) propionilada (20 % en moles)

Una solución de poli(vinilamina) (14,9 % de polímero activo, 130,0 g) en un matraz de reacción de 1 l se neutralizó hasta pH 10,0 utilizando HCl de 36,5 %. Se añadió anhídrido propiónico (Aldrich Chemical Co., 7,2 g, 20 % en moles basado en el contenido de amina de la poli(vinilamina)) a lo largo de 10 minutos, con agitación, a una temperatura en el intervalo de 30 °C a 40 °C. La mezcla resultante se agitó a una temperatura en el intervalo de 30 °C a 40 °C durante 30 minutos. El pH se ajustó a 7,4 utilizando HCl de 36,5 % para dar el producto final con un 21,4 % de sólidos totales y un 11,8 % de polímero activo total. El producto era un poco turbio y la viscosidad Brookfield fue de 1.020 mPa·s.

Ejemplo 24-Preparación de poli(vinilamina) acetilada (38 % en moles) utilizando cloruro de acetilo

Una solución de poli(vinilamina) (14,9 % de polímero activo, 133,0 g) en un matraz de reacción de 1 l se neutralizó hasta pH 9,0 utilizando HCl de 36,5 %. Se añadió, gota a gota, cloruro de acetilo (Aldrich Chemical Co., 8,3 g, 38 % en moles basado en el contenido de amina de la poli(vinilamina)) a lo largo de 20 minutos, con agitación, a una temperatura en el intervalo de 23 °C a 30 °C. La reacción fue enérgica e inmediata. La mezcla resultante se agitó a una temperatura en el intervalo de 23 °C a 35 °C durante 30 minutos para dar el producto final a pH 6,7 con un 24,0 % de sólidos totales y un 13,1 % de polímero activo total. El producto es una solución transparente con una viscosidad Brookfield de 1.120 mPa·s.

Ejemplo 25-Cloruro de alilo alquilado (10 % en moles)-poli(vinilamina) acetilada (17 % en moles)

A una solución de poli(vinilamina) (14,9 % de polímero activo, 149 g) en un matraz de reacción de 1 l a pH 12,1 se añadió cloruro de alilo (Aldrich Chemical Co., 2,5 g, 10 % en moles basado en el contenido de amina de la poli(vinilamina)) a lo largo de 5 minutos a 60 °C. La mezcla resultante se agitó a 60 °C durante 2 horas, y después se enfrió a 40 °C, mientras el pH se ajustaba a 11,0 utilizando HCl de 36,5 %. Se añadió anhídrido acético (Aldrich

Chemical Co., 5,4 g, 17 % en moles basado en el contenido de amina de la poli(vinilamina)) a lo largo de 10 minutos con agitación. La mezcla resultante se agitó a una temperatura en el intervalo de 24 °C a 40 °C a lo largo de 50 minutos. El pH se ajustó a 8,0 utilizando HCl de 36,5 % para dar el producto final con un 14,0 % de polímero activo total. El producto de la solución era turbio y la viscosidad Brookfield fue 1.252 mPa·s. Mediante SEC: M_w : 308.000; M_w/M_n : 4,71.

Ejemplo 26-Cloroacetamida alquilada (3,4 % en moles)-poli(vinilamina) acetilada (22,6 % en moles)

A una solución de poli(vinilamina) (polímero activo 14,9 %, 150 g) en un matraz de reacción de 1 l a pH 12,1 se añadió cloroacetamida (Aldrich Chemical Co., 1,0 g, 3,4 % en moles basado en el contenido de amina de la poli(vinilamina)) a lo largo de 5 minutos a 40 °C. La mezcla resultante se agitó a 40 °C durante 30 minutos, y después se enfrió a 30 °C, mientras el pH se ajustó a 11,0 utilizando HCl de 36,5 %. Se añadió anhídrido acético (Aldrich Chemical Co., 7,25 g, 22,6 % en moles basado en el contenido de amina de la poli(vinilamina)) a lo largo de 10 minutos con agitación. La mezcla resultante se agitó a una temperatura en el intervalo de 24 °C a 40 °C durante 40 minutos. El pH se ajustó a 7,75 utilizando HCl de 36,5 % para dar el producto final con un 13,4 % de polímero activo total. El producto es una solución transparente con una viscosidad Brookfield de 1.756 mPa·s. Mediante SEC: M_w : 318.000; M_w/M_n : 4,55.

Ejemplo 27-Cloruro de (3-acrilamidopropil)trimetilamonio alquilado (20 % en moles)-poli(vinilamina) acetilada (10 % en moles)

Una solución de poli(vinilamina) (aditivo Hercobond® 6363 para el rendimiento del papel, disponible de Ashland Incorporated, 11,7 % de polímero activo, 250 g, pH 8,0) en un matraz de reacción de 1 l se ajustó a pH 11,5 utilizando una solución de NaOH al 50 % (16,9 g). A la solución de poli(vinilamina) se añadió cloruro de (3-acrilamidopropil)trimetilamonio (APTAC, solución al 60 % en agua, disponible de Ashland Incorporated, 21,27 g, 20 % en moles basado en el contenido de amina de la poli(vinilamina)), lo cual posteriormente se calentó a 70 °C. La solución se agitó con calentamiento durante 3 horas a 70 °C, y luego se enfrió a 50 °C. Se añadió anhídrido acético (Aldrich Chemical Co., 6,30 g, 10 % en moles basado en el contenido de amina de la poli(vinilamina)) y la solución se agitó a 50 °C durante 3 horas más. La solución se enfrió y el pH se ajustó a 8,3 utilizando HCl de 36,5 % para dar el producto de la solución clara final con un 26,9 % de sólidos totales y un 15,5 % de polímero activo total. La densidad de carga se midió que era 7,97 meq/g a pH 7,0. El producto es una solución transparente con una viscosidad Brookfield de 1.166 mPa·s. Mediante SEC: M_w : 350.000; M_w/M_n : 3,83.

Ejemplo 28-Cloruro de (3-acrilamidopropil)trimetilamonio alquilado (10 % en moles)-poli(vinilamina) acetilada (15 % en moles)

Una solución de poli(vinilamina) (aditivo Hercobond® 6363 para el rendimiento del papel, disponible de Ashland Incorporated, 11,7 % de polímero activo, 250 g, pH 8,0) en un matraz de reacción de 1 l se ajustó a pH 11,5 utilizando una solución de NaOH al 50 % (16,5 g). A la solución de poli(vinilamina) se añadió cloruro de (3-acrilamidopropil)trimetilamonio (APTAC, solución al 60 % en agua, disponible de Ashland Incorporated, 28,35 g, 10 % en moles basado en el contenido de amina de la poli(vinilamina)), lo cual posteriormente se calentó a 70 °C. La solución se agitó con calentamiento a lo largo de 3 horas a 70 °C, y luego se enfrió a 50 °C. Se añadió anhídrido acético (Aldrich Chemical Co., 420 g, 15 % en moles basado en el contenido de amina de la poli(vinilamina)) y la solución se agitó a 50 °C a lo largo de 3 horas más. La solución se enfrió y el pH se ajustó a 8,3 utilizando HCl de 36,5 % para dar el producto de la solución clara final con un 26,9 % de sólidos totales y un 16,1 % de polímero activo total. La densidad de carga se midió que era 8,16 meq/g a pH 7,0. El producto es una solución transparente con una viscosidad Brookfield de 1.116 mPa·s.

Ejemplo 29-Cloruro de (3-acrilamidopropil)trimetilamonio alquilado (15 % en moles)-poli(vinilamina) acetilada (15 % en moles)

Una solución de poli(vinilamina) (aditivo Hercobond® 6363 para el rendimiento del papel, disponible de Ashland Incorporated, 11,7 % de polímero activo, 250 g, pH 8,0) en un matraz de reacción de 1 l se ajustó a pH 11,5 utilizando una solución de NaOH al 50 % (17,05 g). A la solución de poli(vinilamina) se añadió cloruro de (3-acrilamidopropil)trimetilamonio (APTAC, solución al 60 % en agua, disponible de Ashland Incorporated, 21,27 g, 15 % en moles basado en el contenido de amina de la poli(vinilamina)), lo cual posteriormente se calentó a 70 °C. La solución se agitó con calentamiento durante 3 horas a 70 °C, y luego se enfrió a 50 °C. Se añadió anhídrido acético (Aldrich Chemical Co., 4,20 g, 15 % en moles basado en el contenido de amina de la poli(vinilamina)) y la solución se agitó a 50 °C durante 3 horas más. La solución se enfrió y el pH se ajustó a 8,3 utilizando HCl de 36,5 % para dar el producto de la solución clara final con un 26,2 % de sólidos totales y un 15,0 % de polímero activo total. La densidad de carga se midió que era 8,64 meq/g a pH 7,0. El producto es una solución transparente con una viscosidad Brookfield de 1.022 mPa·s.

Ejemplo 30-Enfoque B: Cloruro de (3-acrilamidopropil)trimetilamonio alquilado (20 % moles)-poli(vinilamina) acetilada (10 % en moles)

Una solución de poli(vinilamina) (aditivo Hercobond® 6363 para el rendimiento del papel, disponible de Ashland Incorporated, 11,7 % de polímero activo, 250 g, pH 8,0) en un matraz de reacción de 1 l se ajustó a pH 10,1

ES 2 534 566 T3

utilizando una solución de NaOH al 50 % (12,4 g). Se añadió anhídrido acético (Aldrich Chemical Co., 4,20 g, 10 % en moles basado en el contenido de amina de la poli(vinilamina)) y la solución se agitó a 50 °C durante 3 horas. La solución se trató con NaOH al 50 % (4,65 g), seguido de cloruro de (3-acrilamidopropil)trimetilamonio (APTAC, solución al 60 % en agua, disponible de Ashland Incorporated, 14,18 g, 20 % en moles basado en el contenido de amina de la poli(vinilamina)). La solución se calentó a 70 °C y se agitó durante 3 horas más. La solución se enfrió a temperatura ambiente y el pH se ajustó a 9,1 utilizando HCl de 36,5 % para dar el producto de la solución clara final con un 27,6 % de sólidos totales y un 14,3 % de polímero activo total. La densidad de carga se midió que era 8,37 meq/g a pH 7,0. El producto es una solución transparente con una viscosidad Brookfield de 942 mPa·s.

Ejemplo 31-Poli(vinilamina) acetilada (25 % en moles)-biguanidinilada (5 % en moles)

Una solución de poli(vinilamina) (aditivo Hercobond® 6363 para el rendimiento del papel, disponible de Ashland Incorporated, 11,7 % de polímero activo, 250 g, pH 8,0) en un matraz de reacción de 1 l se ajustó a pH 10,1 utilizando una solución de NaOH al 50 % (10,8 g). Se añadió anhídrido acético (Aldrich Chemical Co., 10,50 g, 25 % en moles basado en el contenido de amina de la poli(vinilamina)) y la solución se agitó a 50 °C durante 3 horas. La solución se trató con NaOH al 50 % (9,00 g), seguido de dicianidamida (Aldrich Chemical Co., 1,75 g, 5 % en moles basado en el contenido de amina de la poli(vinilamina)). La solución se calentó a 100 °C y se agitó durante 3 horas más. La solución se enfrió a temperatura ambiente y el pH se ajustó a 7,6 utilizando HCl de 36,5 % para dar el producto de la solución clara final con un 25,8 % de sólidos totales y un 14,0 % de polímero activo total. La densidad de carga se midió que era 7,33 meq/g a pH 7,0. El producto es una solución transparente con una viscosidad Brookfield de 394 mPa·s.

Ejemplo 32-Evaluación como aditivos de resistencia en seco en aplicaciones de la fabricación del papel

La resistencia en seco de los papeles elaborados con los derivados de poli(vinilamina) de los ejemplos anteriores se comparan con la resistencia en seco del papel elaborado con una poli(vinilamina) resina de resistencia en seco de referencia (aditivo Hercobond® 6363 para el rendimiento del papel, disponible de Hercules Incorporated).

El papel corrugado se realiza mediante una máquina de fabricación del papel. La pasta papelera es un medio 100 % reciclado con una dureza de 50 ppm, una alcalinidad de 25 ppm, un 2,5 % D15F por GPC y una conductividad de 2.000 µS/cm. El pH del sistema es 7,0 y la resistencia al drenaje de la pasta papelera es de 350-420 unidades de CSF con la temperatura de almacenamiento de 52 °C. El peso base es de 0,153 kg/m² (100 libras por 3.000 pies²). Los derivados de poli(vinilamina) preparados en los ejemplos anteriores se añaden como agentes de resistencia en seco a la parte húmeda de la máquina de fabricación del papel a un nivel de 0,3 % en peso de polímero activo en relación con la pasta papelera. Para medir los resultados de la resistencia en seco se utilizan la resistencia a la tracción en seco, la Trituración por Anillos y el Estallido de Mullen.

Los resultados de las pruebas de resistencia en seco se muestran a continuación en la Tabla III. Los comportamientos de los derivados de poli(vinilamina) se expresan como un aumento del porcentaje sobre la resistencia en seco del papel elaborado con Poli(vinilamina) (aditivo Hercobond® 6363 para el rendimiento del papel, disponible de Hercules Incorporated).

Tabla III. Comportamientos de resistencia en seco de poli(vinilamina) acilada frente a poli(vinilamina)

Productos	Composiciones	Estallido de Mullen	Trituración por Anillos	Tracción en seco
Referencia	Poli(vinilamina) (Hercobond® 6363)	100,0	100,0	100,0
Ejemplo 3	Poli(vinilamina) acetilada (7,7 % en moles)	102,4	112,4	105,4
Ejemplo 4	Poli(vinilamina) acetilada (14,4 % en moles)	102,1	104,8	98,5
Ejemplo 6	Poli(vinilamina) acetilada (23,2 % en moles)	102,9	103,5	104,2
Ejemplo 7	Poli(vinilamina) acetilada (24,5 % en moles)	105,7	107,4	102,8
Ejemplo 8	Poli(vinilamina) acetilada (25,8 % en moles)	110,4	106,6	107,2
Ejemplo 10	Poli(vinilamina) acetilada (28,5 % en moles)	101,2	105,6	106,3
Ejemplo 14	Poli(vinilamina) acetilada (37,5 % en moles)	102,4	106,6	99,2
Ejemplo 20	Anhídrido succínico acilado (3 % en moles)-poli(vinilamina) acetilada (26 % en moles)	103,1	101,5	104,5
Ejemplo 21	Maltodextrina acoplada (0,6 % en moles)-poli(vinilamina) acetilada (20 % en moles)	103,6	105,2	105,3

ES 2 534 566 T3

Ejemplo 23	Poli(vinilamina) propionilada (20 % en moles)	112,0	110,3	104,5
Ejemplo 25	Cloruro de alilo alquilado (10 % en moles)- poli(vinilamina) acetilada (17 % en moles)	103,3	106,1	105,4
Ejemplo 26	2-cloroacetamida alquilada (3,4 % en moles)- poli(vinilamina) acetilada (22,6 % en moles)	100,7	106,2	104,7
Ejemplo 27	Cloruro de (3-acrilamidopropil)trimetilamonio alquilado (20 % en moles)-poli(vinilamina) acetilada (10 % en moles)	104,1	102,2	105,0
Ejemplo 28	Cloruro de (3-acrilamidopropil)trimetilamonio alquilado (10 % en moles)-poli(vinilamina) acetilada (15 % en moles)	102,5	101,3	105,1
Ejemplo 29	Cloruro de (3-acrilamidopropil)trimetilamonio alquilado (15 % en moles)-poli(vinilamina) acetilada (15 % en moles)	103,7	100,8	103,9
Ejemplo 30	Cloruro de (3-acrilamidopropil)trimetilamonio alquilado (20 % en moles)- poli(vinilamina) acetilada (10 % en moles)	101,0	99,8	105,0
Ejemplo 31	Poli(vinilamina) acetilada (25 % en moles)- biguanidinilada (5 % en moles)	102,3	98,8	101,4

La Tabla III compara los polímeros representativos de la presente invención con poli(vinilamina) (Hercobond® 6363). Todos los derivados de poli(vinilamina) acilada evaluados dieron un mejorado Estallido de Mullen con respecto a la poli(vinilamina) (Hercobond® 6363) no modificada en una misma base activa. Todos los derivados de poli(vinilamida) acilada proporcionaron también un equivalente (dentro del 2 %) o mejor Tracción en Seco y Trituración por Anillos en comparación con la Hercobond® 6363 no modificada. Por ejemplo, la PVAm acetilada (27 %) (Ejemplo 8) mejoraba el Estallido de Mullen en un 10,4 %, la Trituración por Anillos en un 6,6 % y la tracción en seco en un 7,2 % con respecto a la Hercobond® 6363 de referencia. Debe señalarse que todos los derivados de poli(vinilamida) acilada cuestan menos de elaborar en comparación con la poli(vinilamina) no modificada en base a activos y tienen una mejorada relación coste-eficacia frente a Hercobond® 6363.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir polímero que contiene vinilamina acilada que comprende las etapas de
 - a. obtener una solución acuosa que comprende al menos un polímero que contiene vinilamina,
y
 - 5 b. hacer reaccionar el polímero que contiene vinilamina con al menos un agente de acilación,
en donde el agente de acilación se selecciona del grupo que consiste en anhídrido de acilo, haluro de acilo y mezclas de los mismos; y
en donde el polímero que contiene vinilamina se disuelve en agua en una cantidad en el intervalo desde 2 a 50 % en peso basado en el peso total de la solución de polímero, haciendo reaccionar el polímero que
10 contiene vinilamina y el agente de acilación a una temperatura desde 20 °C a 50 °C, y el anhídrido de acilo no es un anhídrido cíclico.
2. El proceso de la reivindicación 1, en donde al menos un polímero que contiene vinilamina se selecciona de los grupos que consisten en poli(*N*-vinilformamida) parcial o completamente hidrolizada, copolímeros de *N*-vinilformamida y vinilamina, copolímeros de vinilamina y amidina, copolímeros de *N*-vinilacetamida y vinilamina,
15 terpolímeros de *N*-vinilformamida, vinilamina y amidina, terpolímeros de *N*-vinilformamida, vinilamina y sales de amonio cuaternario de cloruro de metilvinilamina, terpolímeros de *N*-vinilformamida, vinilamina y alcohol vinílico, terpolímeros de *N*-vinilformamida, vinilamina y acetato de vinilo, terpolímeros de *N*-vinilformamida, vinilamina y acrilamida, terpolímeros de *N*-vinilformamida, vinilamina y acrilato, terpolímeros de *N*-vinilformamida, vinilamina, y cloruro de dialildimetilamonio, terpolímeros de *N*-vinilformamida, vinilamina, y viniltrimetoxisilano, polímeros que
20 contienen vinilamina modificada, o mezclas de los mismos.
3. El proceso de la reivindicación 1, en donde el polímero que contiene vinilamina comprende poli(*N*-vinilformamida) parcial o completamente hidrolizada.
4. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde el polímero que contiene vinilamina acilada tiene un peso molecular en el intervalo de 5.000 a 2.000.000 Dalton.
- 25 5. Un proceso para producir una poli(vinilamida) acilada, que comprende las etapas de:
 - a. llevar a cabo la polimerización por radicales libres de *N*-vinilformamida en solución acuosa,
 - b. llevar a cabo la hidrólisis alcalina para formar una poli(vinilamina), y
 - c. hacer reaccionar la polivinilamina con un agente de acilación,
en donde el agente de acilación se selecciona del grupo que consiste en anhídrido de acilo, haluro de acilo y
30 mezclas de los mismos; y
en donde el polímero que contiene vinilamina se disuelve en agua en una cantidad en el intervalo desde 2 a 50 % en peso basado en el peso total de la solución de polímero, haciendo reaccionar el polímero que contiene vinilamina y el agente de acilación a una temperatura desde 20 °C a 50 °C, y el anhídrido de acilo no es un anhídrido cíclico.
- 35 6. El proceso de la reivindicación 5, en donde la polivinilamina se selecciona del grupo que consiste en poli(*N*-vinilformamida) parcial o completamente hidrolizada; copolímeros de *N*-vinilformamida y vinilamina, copolímeros de vinilamina y amidina; terpolímeros de *N*-vinilformamida, vinilamina y amidina; y sus mezclas.
7. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde el agente de acilación comprende anhídrido de acilo y/o haluro de acilo.
- 40 8. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde el agente de acilación se selecciona del grupo que consiste en anhídrido acético, anhídrido propiónico, anhídrido butírico, anhídrido heptanoico, anhídrido benzoico, anhídrido fenilacético, anhídrido crotonico, anhídrido cloroacético, anhídrido dicloroacético y anhídrido trifluoroacético y mezclas de los mismos.
9. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde el agente de acilación comprende anhídrido acético o anhídrido propiónico.
45
10. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-6 y 8, en donde el agente de acilación se selecciona del grupo que consiste en cloruro de acetilo, cloruro de propionilo, cloruro de butirilo, cloruro de benzoilo, cloruro de fenilacetilo, cloruro de crotonilo, cloruro de cloroacetilo y mezclas de los mismos.
11. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde el agente de acilación comprende cloruro de

acetilo o cloruro de propionilo.

12. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-11, en donde la polivinilamina y el agente de acilación se hacen reaccionar durante un período de entre 0,1 y 4 horas.

5 13. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-12, en donde la polivinilamina y el agente de acilación se hacen reaccionar a un pH de entre 7 y 11.

14. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-13, en donde la polivinilamina y el agente de acilación se hacen reaccionar a una temperatura de entre 24-50 °C.

15. Uso del polímero resultante de cualquiera de las reivindicaciones 1-14 en la fabricación del papel como aditivo de resistencia en seco.

10 16. Un proceso de mejorar la fabricación del papel que comprende la etapa de añadir el polímero resultante de cualquiera de las reivindicaciones 1-14 a la parte húmeda de una máquina papelera.