

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 576 963**

51 Int. Cl.:

**C08F 226/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.11.2012 E 12787289 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.04.2016 EP 2776481**

54 Título: **Micropartículas de copolímero que contiene vinilamina como aditivos en la fabricación de papel**

30 Prioridad:

**10.11.2011 US 201161557949 P**

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

**12.07.2016**

73 Titular/es:

**SOLENIS TECHNOLOGIES CAYMAN, L.P.  
(100.0%)**

**Mühlentalstrasse 38  
8200 Schaffhausen, CH**

72 Inventor/es:

**BORKAR, SACHIN**

74 Agente/Representante:

**FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás**

**ES 2 576 963 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

Micropartículas de copolímero que contiene vinilamina como aditivos en la fabricación de papel

5 **Campo de la invención**

Esta invención se refiere a un procedimiento para fabricar aditivos de terpolímero de vinilamina-vinilformamida-estireno que comprende hacer reaccionar n-vinilformamida (VFA) con estireno o estireno sustituido o vinilpiridina, y posterior hidrólisis para formar terpolímeros de vinilamina (VAm)-estireno. La dispersión acuosa resultante que contiene micropartículas de terpolímeros de vinilamina-vinilformamida-estireno puede usarse como un aditivo de fabricación de papel rentable para mejorar el procedimiento de fabricación de papel y las propiedades de resistencia en seco del papel.

15 **Antecedentes de la invención**

Debido a la capacidad de la funcionalidad catiónica de polímero para formar enlaces de hidrógeno con fibras de celulosa, los polímeros que contienen funcionalidad amina se han estudiado bien en la industria del papel. El uso de polímero catiónico ha demostrado ser una mejora en la resistencia, drenaje, retención y varias otras propiedades del papel. Varias patentes y artículos de investigación comentan el uso de polivinilamina como un aditivo de fabricación de papel. La patente estadounidense n.º 2.721.140 da a conocer el uso de polivinilamina como un aditivo para fabricar papeles que tienen alta resistencia en húmedo, mientras que la patente estadounidense n.º 5.961.782 da a conocer el uso de polivinilamina para fabricar formulaciones de adhesivo de crespado reticulables.

Entre los polímeros con funcionalidad amina, la síntesis rentable de polímero que contiene funcionalidad amina primaria ha sido un reto durante generaciones. Los monómeros que pueden introducir funcionalidad amina primaria, en la polimerización son alilamina y vinilamina (VAm) o, en la hidrólisis son vinilformamida (VFA) y vinilacetamida. Debido a la falta de conjugación en alilamina y a la presencia de funcionalidad amina libre, la polimerización de alilamina es relativamente lenta y también conduce a varias reacciones secundarias tales como inhibición o transferencia de cadena. Por tanto, sintetizar polímeros que contenga alilamina con alto peso molecular resulta un reto. Mientras tanto, el monómero de vinilamina no existe en estado libre, y por tanto no fue posible sintetizar polivinilamina. Los esfuerzos significativos de Air Products y Chemicals Inc., BASF y DiaNitrix dieron como resultado monómero de vinilformamida. BASF inició la producción industrial de monómero de vinilformamida (VFA) que puede polimerizarse eficazmente usando iniciadores por radicales para sintetizar materiales con alto peso molecular. Homopolímeros de VFA así como copolímeros de VFA con monómeros de vinilo ofrecen un material con propiedades químicas y físicas características. La hidrólisis de poli(VFA) da como resultado un material con funcionalidad amina primaria colgante que hace que estos polímeros sean de naturaleza altamente catiónica. La introducción de la funcionalidad amina primaria en átomos de carbono alternos produce el material con una densidad de carga relativamente alta y cationicidad que convierte este material en un candidato atractivo y viable para una variedad de aplicaciones comerciales. La patente estadounidense n.º 4.421.602 da a conocer un polímero de n-vinilformamida parcialmente hidrolizado, soluble en agua, que contiene unidades de n-vinilformamida y unidades de vinilamina. También da a conocer el uso de polivinilamina y una polivinilformamida hidrolizada al 50% para aumentar las eficacias de floculación, la retención de finos y la tasa de drenaje de fibra de pasta en procedimientos de fabricación de papel, mientras que la patente estadounidense n.º 6.159.340 da a conocer el uso de tales polímeros como aditivos de resistencia en seco y en húmedo en la producción de papel y cartón. Las patentes estadounidenses n.ºs 6.616.807 y 6.797.785 dan a conocer el uso de polivinilaminas como adyuvantes de drenaje, floculantes y adyuvantes de retención en la fabricación de papel.

Los copolímeros de vinilformamida y sus productos posteriormente hidrolizados también son aditivos conocidos para aplicaciones de papel. La patente estadounidense n.º 4.774.285 da a conocer que puede copolimerizarse monómero de n-vinilformamida con un monómero de vinilo adicional, por ejemplo, acetato de vinilo, y posteriormente hidrolizarse para producir un copolímero de vinilamina y alcohol vinílico soluble en agua, que puede usarse como aditivo de resistencia en húmedo y en seco para la fabricación de papel. La patente estadounidense n.º 5.630.907 da a conocer composiciones de copolímeros que contienen unidades de vinilamina y ácido acrílico, así como sus aplicaciones. La patente estadounidense n.º 6.797.785 da a conocer copolímeros que contienen unidades de vinilamina en combinación con unidades o bien de (cloruro de) dialildimetilamonio (DADMAC) o bien de acrilamida mediante polimerización en emulsión inversa, y su uso como floculantes y coagulantes en fabricación de papel. El documento EP 0251182 da a conocer copolímeros que contienen unidades de vinilamina y acrilonitrilo para su uso en la fabricación de papel como adyuvantes de drenaje, adyuvantes de retención, así como aditivos de sección húmeda para aumentar la resistencia en seco de productos de papel.

También se usan bien polímeros que contienen estireno en una variedad de aplicaciones, debido a su coste relativamente bajo y su compatibilidad con otros polímeros. El grupo aromático de estireno ofrece propiedades únicas al material, concretamente mejor hidrofobicidad, mayor estabilidad térmica, y resistencia a condiciones ácidas o básicas durante la hidrólisis. La patente estadounidense n.º 4.328.579 da a conocer la copolimerización de n-vinilacetamida con estireno y estireno sustituido y su posterior hidrólisis para formar copolímero de estireno-vinilamina. Sin embargo, las reacciones de copolimerización son lentas y necesitan casi 57 horas para alcanzar una

conversión del 96%. Adicionalmente, se necesita purificar el polímero mediante precipitación en un no disolvente para eliminar el monómero residual, y la naturaleza soluble del material sugiere que los polímeros obtenidos tienen un peso molecular relativamente bajo. Por otro lado, intentos de copolimerizar estireno con VFA dieron como resultado menores conversiones y un material con menor peso molecular. (Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2010, 48, 2257-2283).

Por tanto, es deseable desarrollar un procedimiento de polimerización para copolimerizar estireno con VFA con alta eficacia con un tiempo de reacción más corto que dé como resultado una alta conversión de los monómeros en los productos de polímero sin purificación adicional. También es deseable producir un copolímero catiónico que contenga grupos VAm, VFA y estireno, que pueda usarse como aditivo de resistencia en seco rentable en la fabricación de papel y que tenga muchas otras posibles aplicaciones.

### Sumario de la invención

La presente invención se refiere a una copolimerización en emulsión iniciada por radicales, mediada por tensioactivo, de VFA con estireno o estireno sustituido, y a su posterior hidrólisis para formar terpolímero de VAm, VFA y estireno microparticulado. La razón de VFA con respecto a estireno o estireno sustituido en el copolímero puede variarse entre 99:1 y 50:50, puede ser de 80:20 a 51:49, y puede ser de 80:20 a 70:30. Los copolímeros de VFA-estireno microparticulados pueden hidrolizarse posteriormente mediante tratamiento con ácidos o bases para introducir funcionalidad vinilamina para formar terpolímero de vinilamina, n-vinilformamida y estireno. Las micropartículas de terpolímero parcialmente hidrolizado descritas en esta invención pueden usarse para potenciar las propiedades de resistencia en seco, resistencia en húmedo, drenaje, fijación y encolado de papel cuando se usan como aditivos en el procedimiento de fabricación de papel y tiene muchas otras posibles aplicaciones.

### Descripción detallada de la invención

Tal como se usa en el presente documento y a menos que se mencione lo contrario: (1) todos los porcentajes, partes, razones, etc., son en peso; (2) cuando se facilita una cantidad, concentración u otro valor o parámetro, como una lista de valores preferibles superiores y valores preferibles inferiores, debe entenderse como que da a conocer específicamente todos los intervalos formados a partir de cualquier par de un valor preferido superior y un valor preferido inferior, independientemente de si se dan a conocer intervalos por separado; (3) el término "sólidos totales" se refiere a los sólidos que permanecen tras haberse eliminado los productos volátiles (por ejemplo, disolventes) de la resina de estireno-vinilformamida o composición de la misma; (4) el término "sólidos activos" se refiere a la al menos una parte de resina de estireno-vinilamina de los sólidos totales que queda tras la sustracción del contenido inorgánico del polímero de estireno-VFA usado en la alimentación.

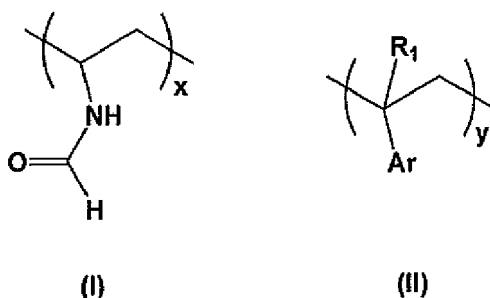
Esta invención se refiere a un procedimiento de polimerización en emulsión iniciado por radicales, mediado por tensioactivo, para polimerizar N-vinilformamida (VFA) y estireno o estireno sustituido o vinilpiridina. La reacción de polimerización da como resultado conversiones cuantitativas (> 99%) y el material obtenido tiene naturaleza de micropartículas y puede usarse sin ninguna purificación. La posterior hidrólisis del material resultante introduce funcionalidad vinilamina (VAm), formando un terpolímero que contiene grupos VAm, VFA y estireno. Además, con la hidrólisis VFA forma fácilmente funcionalidad amidina, mientras que la presencia de funcionalidad metilo en vinilacetamida retrasa o limita significativamente la formación de amidina. El polímero obtenido puede usarse como aditivo de resistencia en seco rentable en la fabricación de papel y tiene muchas otras posibles aplicaciones.

La presente invención proporciona un procedimiento para producir un aditivo dispersable en agua que contiene unidades de vinilamina, unidades aromáticas de vinilo, tiene estructura microparticulada, es de naturaleza catiónica, y cuando se usa como aditivo de fabricación de papel en la sección húmeda de un procedimiento de fabricación de papel, ayuda a mejorar las propiedades de resistencia del papel. Según esta invención, se polimeriza VFA con estireno o estireno sustituido mediante polimerización en emulsión iniciada por radicales libres, mediada por tensioactivo, y su posterior hidrólisis. El producto hidrolizado conserva la estructura microparticulada, es de naturaleza catiónica, es fácilmente dispersable en agua, y ayuda a mejorar el procedimiento de fabricación de papel y las propiedades de resistencia del papel. Mientras tanto, los copolímeros de vinilacetamida y estireno y sus materiales posteriormente hidrolizados dados a conocer en la patente estadounidense 4.238.579 necesitan un tiempo de reacción más largo, presentan una conversión semicuantitativa y necesitan una etapa de purificación, la naturaleza soluble del material obtenido sugiere polímeros con peso molecular inferior. Los aditivos de copolímeros basados en VFA son rentables en comparación con copolímeros de n-vinilacetamida y estireno o estireno sustituido, homopolímeros de VFA, y tienen prestaciones mejoradas para potenciar las propiedades de resistencia del papel en comparación con homopolímeros de vinilamina.

La presente invención proporciona un procedimiento para fabricar aditivos de terpolímeros de vinilamina-vinilformamida-estireno que comprende:

a) hacer reaccionar vinilformamida durante un periodo de tiempo con estireno o estireno sustituido en condiciones de reacción de polimerización en emulsión por radicales libres;

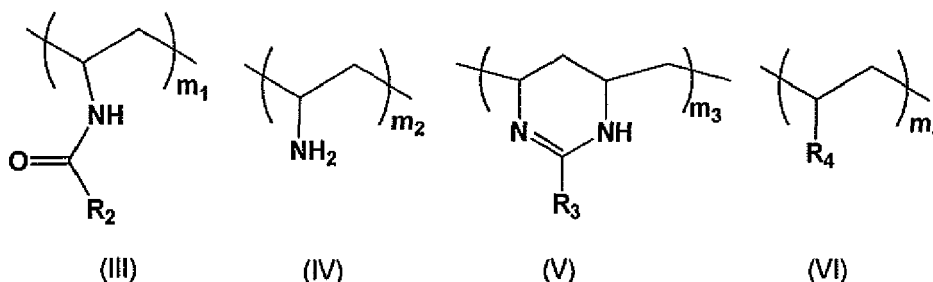
b) producir un primer producto de polímero que comprende unidades de repetición distribuidas al azar de las fórmulas (I) y (II):



5 en las que Ar es un grupo aromático seleccionado del grupo que consiste en fenilo y fenilo sustituido con alquilo, alcoxilo, sulfonato, halo y piridina o piridina sustituida; R<sub>1</sub> es hidrógeno o alquilo; x e y son números mayores que el cero por ciento en moles, y la suma de x e y es del 100 por ciento en moles, la razón de x:y está en el intervalo de desde 99:1 hasta 50:50;

10 c) hidrolizar el primer producto de polímero usando un tratamiento con ácido o base;

15 d) producir un segundo producto de polímero que comprende unidades de monómero de repetición distribuidas al azar que tienen al menos dos de las fórmulas (III), (IV), (V) y (VI):



en las que,

20 R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son H;

R<sub>4</sub> es H o alquilo;

25 m<sub>1</sub> y m<sub>2</sub> son independientemente un porcentaje en moles positivo y, m<sub>3</sub> y m<sub>4</sub> pueden ser independientemente del 0 al 99 por ciento en moles, y la suma de m<sub>1</sub>, m<sub>2</sub>, m<sub>3</sub> y m<sub>4</sub> es igual a o menor que el x por ciento en moles de fórmula (I).

30 En una realización de la presente invención, la cantidad de cada uno de los monómeros empleados debe determinarse teniendo en cuenta completamente las prestaciones y estabilidad del terpolímero resultante. La razón de VFA con respecto a estireno o estireno sustituido en el copolímero puede variarse entre 99:1 y 50:50, puede ser de 80:20 a 51:49, y puede ser de 80:20 a 70:30, la suma de los porcentajes de alimentación de monómeros en la reacción siempre es 100.

35 A la razón de alimentación mencionada anteriormente, los monómeros de VFA y estireno son miscibles entre sí, y pueden añadirse como mezcla de monómeros en la alimentación de la reacción o pueden añadirse por separado como disolución pura.

40 En la presente invención, el tensioactivo para la polimerización puede seleccionarse basándose en su número de equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB), funcionalidad que no envenena los radicales libres ni reacciona con monómeros. Los valores de HLB para el tensioactivo de interés pueden ser de menos de 10 o más de 10, pueden ser de entre 4 y 16, y pueden ser de entre 10 y 14. La cantidad de tensioactivo en la polimerización se emplea en cantidades convencionales, por ejemplo del 0,1% al 4%, puede ser del 0,15% al 2%, y puede ser del 0,3% al 1% en peso, basándose en los monómeros.

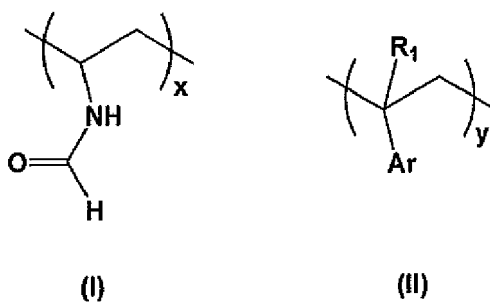
45 En una realización de la presente invención, el monómero hidrófobo empleado para la copolimerización se selecciona de uno o más de uno de los siguientes monómeros aromáticos, estireno, α-metilestireno, estireno halogenado, alcoxiestireno, estireno sulfonado y piridina o piridina sustituida.

En una realización de la presente invención, la polimerización se lleva a cabo en un disolvente o diluyentes. La elección del disolvente depende de la compatibilidad de monómeros y del uso final del producto final. La polimerización puede realizarse en disolventes acuosos o disolventes orgánicos, o mezclas de ambos. El disolvente preferible para la polimerización es agua, en la que el polímero de VFA-estireno resultante se forma como una estructura microparticulada. El pH durante la polimerización es de desde 4 hasta 10, puede ser de desde 5 hasta 8 y puede ser de 6 a 7.

En una realización de la presente invención, se inicia una reacción de polimerización usando iniciadores por radicales libres u otros materiales conocidos en la técnica para este fin, por ejemplo peróxidos, hidroperóxidos, catalizadores redox, o compuestos de azo que se descomponen para dar radicales libres. El iniciador de radicales preferible para la polimerización son compuestos de azo solubles en agua. Los iniciadores se emplean en cantidades convencionales, y controlando la razón de monómero con respecto a iniciador, puede alterarse el peso molecular del polímero; una técnica bien conocida por los expertos en la técnica. Pueden emplearse otros agentes de extensión de cadena o agentes de transferencia de cadena que pueden regular el peso molecular del copolímero de VFA.

La presente invención también proporciona una dispersión acuosa que comprende el producto de polímero resultante a partir de un procedimiento que comprende:

- a) hacer reaccionar vinilformamida con estireno o estireno sustituido en condiciones de reacción de polimerización en emulsión por radicales libres;
- b) producir un producto de polímero que comprende unidades de repetición distribuidas al azar de las fórmulas (I) y (II):



en las que Ar es un grupo aromático seleccionado del grupo que consiste en fenilo y fenilo sustituido con alquilo, alcoxilo, sulfonato, halo y piridina o piridina sustituida; R<sub>1</sub> es hidrógeno o alquilo; x e y son números mayores que el cero por ciento en moles, y la suma de x e y es del 100 por ciento en moles, la razón de x:y está en el intervalo de desde 99:1 hasta 50:50;

en la que, el producto de polímero en dicha dispersión acuosa está en forma de micropartículas, y el tamaño de partícula del producto de polímero está en el intervalo de desde 30 nanómetros hasta 2000 nanómetros.

En una realización de la presente invención, las emulsiones obtenidas son emulsiones bien dispersadas de copolímero de VFA y estireno o estireno sustituido y son de naturaleza de micropartículas, en las que el tamaño de partícula es de desde 30 nanómetros hasta 2000 nanómetros, puede ser de desde 50 nanómetros hasta 1000 nanómetros, y puede ser de desde 70 nanómetros hasta 200 nanómetros. El tamaño de partícula y la distribución de tamaño de micropartículas poliméricas pueden controlarse mediante las condiciones de polimerización, concentración de tensioactivo y razón de comonómeros.

En una realización de la presente invención, pueden usarse agentes de extensión de cadena que introducen una estructura ramificada en copolímeros de VFA y estireno. Estos agentes de extensión de cadena incluyen, pero no se limitan a, divinilbenceno, di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de dietilenglicol, metilénbisacrilamida, metilénbis-(met)acrilamida, etilén-bis-(met)acrilamida y hexametilén-bis-(met)acrilamida. Estos pueden usarse en una cantidad del 0,005 al 3 por ciento molar, puede ser del 0,01 al 1 por ciento molar, y puede ser del 0,02 al 0,5 por ciento molar.

En la presente invención, la temperatura de polimerización puede depender del tipo de iniciador empleado y su periodo de semivida a la temperatura de descomposición. Las polimerizaciones de la presente invención se realizan a temperaturas de desde aproximadamente 25°C hasta aproximadamente 125°C, las temperaturas pueden ser de entre 30°C y 90°C, y pueden ser de entre 60°C y 85°C.

En una realización de la presente invención, pueden realizarse reacciones de polimerización a presión atmosférica, reducida o superatmosférica. La presión preferible para la polimerización es la presión atmosférica reducida.

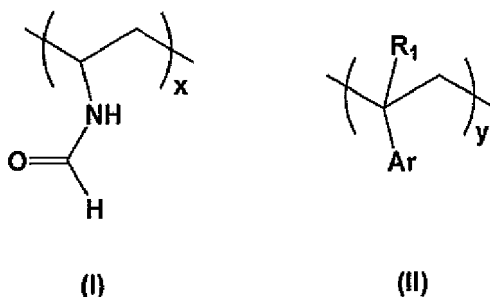
Las micropartículas de polímero de VFA y estireno o estireno sustituido obtenidas ricas en cuanto al contenido en VFA son insolubles en disolventes orgánicos comunes y son fácilmente dispersables en agua. En un sistema de disolvente muy especializado que comprende 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol y sales inorgánicas, los copolímeros de VFA y estireno muestran la máxima solubilidad.

La formación de un copolímero se confirma mediante diferentes técnicas espectroscópicas y se comenta en la sección experimental. Sin desear limitarse a la teoría, se cree que las unidades de VFA y estireno o estireno sustituido en copolímeros obtenidos se distribuyen al azar, lo cual ofrece propiedades de material deseadas.

La presente invención proporciona además un aditivo de terpolímero de vinilamina-vinilformamida-estireno que comprende el segundo producto de polímero resultante a partir de un procedimiento que comprende:

a) hacer reaccionar vinilformamida con estireno o estireno sustituido en condiciones de reacción de polimerización en emulsión por radicales libres;

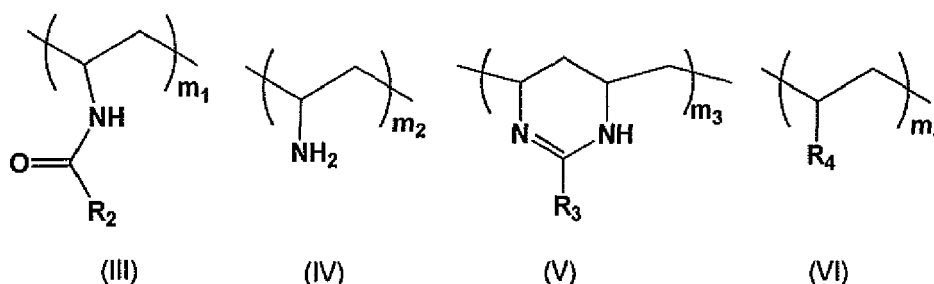
b) producir un primer producto de polímero que comprende unidades de repetición distribuidas al azar de las fórmulas (I) y (II):



en las que Ar es un grupo aromático seleccionado del grupo que consiste en fenilo y fenilo sustituido con alquilo, alcoxilo, sulfonato, halo y piridina o piridina sustituida; R<sub>1</sub> es hidrógeno o alquilo; x e y son números mayores que el cero por ciento en moles, y la suma de x e y es del 100 por ciento en moles, y la razón de x:y está en el intervalo de desde 99:1 hasta 50:50;

c) hidrolizar el primer producto de polímero con un tratamiento con ácido o base;

d) producir un segundo producto de polímero que comprende unidades de monómero de repetición distribuidas al azar que tienen al menos dos de las fórmulas (III), (IV), (V) y (VI):



en las que,

R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son H;

R<sub>4</sub> es H o alquilo;

m<sub>1</sub> y m<sub>2</sub> son independientemente un porcentaje en moles positivo, m<sub>3</sub> y m<sub>4</sub> pueden ser independientemente del 0 al 99 por ciento en moles, y la suma de m<sub>1</sub>, m<sub>2</sub>, m<sub>3</sub> y m<sub>4</sub> es igual a o menor que el x por ciento en moles de fórmula (I),

en el que, el primer producto de polímero está en forma de micropartículas, y el tamaño de partícula del primer producto de polímero está en el intervalo de desde 30 nanómetros hasta 2000 nanómetros.

En una realización de la presente invención, los copolímeros de VFA-estireno o estireno sustituido se someten a hidrólisis para introducir funcionalidad amina. El grupo formamida del copolímero de VFA-estireno puede hidrolizarse

mediante tratamientos con ácido o base y pueden introducirse grupos vinilamina, tal como se describe en las patentes estadounidenses n.º 4.421.602 y 4.774.285. Sin embargo, además de la funcionalidad vinilamina, la hidrólisis de formamida también puede introducir funcionalidad amidina en el polímero resultante. (Véase la solicitud de patente estadounidense n.º 2010/0193148 A1). El tratamiento con ácido o base de copolímero de VFA-estireno no altera la estructura del resto estirénico. El grado de hidrólisis de grupos formamida puede alterarse mediante la cantidad de ácido o base usada, la temperatura de reacción, y la duración de la reacción de hidrólisis. Los polímeros obtenidos mediante un tratamiento con base tienen un grado de hidrólisis de desde el 10 hasta el 99%, puede ser del 20 al 80%, y puede ser del 30 al 70%. La temperatura para la reacción de hidrólisis puede ser de desde aproximadamente 25°C hasta 100°C, puede ser de entre 40°C y 90°C, y puede ser de entre 60°C y 80°C. El grado de hidrólisis se controla mediante la cantidad de adición de base al copolímero de VFA-estireno, y se monitoriza mediante análisis de FT-IR.

En otra realización de la presente invención, el polímero de VFA-estireno hidrolizado, en el que del 10 al 99%, puede que del 20 al 80%, y puede que del 30 al 70% de las unidades de VFA se convierten en funcionalidad vinilamina dando como resultado un terpolímero de VAm-VFA-estireno, y se emplea en procedimientos de fabricación de papel para mejorar las propiedades de resistencia en seco y de resistencia en húmedo del papel. La dispersión de micropartículas hidrolizadas de terpolímeros se añadió a la pulpa en suspensión del papel, antes de la formación de hojas, en una cantidad de desde el 0,05 hasta el 2% en peso y puede ser del 0,1 al 1% en peso basándose en las fibras secas. La invención puede emplearse para fabricar diversas calidades de papel que se benefician de una resistencia en seco potenciada incluyendo calidad para papel para copias, cartón para recipientes, papel para ondular, carpeta para archivar, papel prensa, cartón, cartón para cartonaje, para impresión y escritura, y publicación. Estas calidades de papel pueden comprender cualquier fibra de pasta típica incluyendo pasta mecánica de madera, kraft, sulfato, mecánica y reciclada. La dispersión acuosa de los terpolímeros hidrolizados también puede aplicarse a la superficie del papel, y puede ayudar a mejorar las propiedades de resistencia así como de resistencia al agua del papel.

En una realización de la presente invención, terpolímeros parcialmente hidrolizados que llevan estireno a entre el 20 y el 30 por ciento en peso mejoran enormemente las propiedades de resistencia del papel en comparación con sus análogos completamente hidrolizados o polímeros que llevan un contenido en estireno diferente, u homopolímeros de VFA hidrolizados (Hercobond® 6350 y 6363, aditivos de fabricación de papel disponibles de Ashland Inc).

Los siguientes ejemplos explican adicionalmente la invención y demuestran que la naturaleza de micropartículas del polímero ayuda a mejorar las propiedades resistencia en seco, resistencia en húmedo, retención, drenaje del papel cuando se usa durante el procedimiento de fabricación de papel. Los ejemplos y datos presentados a continuación ilustran mejor los beneficios de la invención reivindicada y no se pretende que sean limitativos.

#### Ejemplo 1 - Síntesis de polímero de n-vinilformamida y estireno (tabla 1, ejemplo 1-3)

Se preparó una serie de copolímeros de n-vinilformamida con estireno tal como se muestra a modo de ejemplo en el ejemplo 1-3, de la siguiente manera: a una caldera de resina de 1 litro equipada con agitador superior, termopar, condensador, entrada-salida de nitrógeno y manómetro, se le añadieron 445,81 g de agua desionizada, 1,22 gramos de ácido fosfórico acuoso al 75% en peso, 1,79 gramos de hidróxido de sodio acuoso al 25% en peso y 0,5 g de tensoactivo Rhodameen PN-430 (disponible de Rhodia, Francia). Se ajustó el pH de la disolución resultante a 6,5 +/- 0,3. Se calentó la caldera hasta 80°C mientras se agitaba a 250 rpm. Se redujo lentamente la presión hasta aproximadamente 320 torr.

Se añadió simultáneamente una mezcla de n-vinilformamida (VFA, 90,4 gramos), estireno (33,12 g) e iniciador V-50 acuoso al 3,0% en peso (18,47 gramos) (disponible de Wako Chemicals USA, Inc., Richmond, EE.UU.) a lo largo de 90 minutos para los monómeros y 170 minutos para el iniciador, respectivamente. Tras completarse la adición de VFA, se usaron 10 gramos de agua desionizada sometida a ebullición (desaireada) para aclarar el conducto de VFA. Se controló la temperatura de polimerización a 78 +/- 2°C. Tras completarse la adición de V-50, se redujo el vacío de la caldera hasta aproximadamente 350 torr. Tras un tiempo total de 260 minutos, se liberó el vacío y se purgó el reactor con nitrógeno (3 ciclos de vacío y llenado con nitrógeno). Después se añadieron lentamente 18,47 g de disolución de V-50 al 3% en peso a lo largo de un periodo de 1 hora a 78 +/- 2°C, tras completarse la adición se continuó la reacción durante 2 horas adicionales. Tras completarse, se enfrió el reactor hasta temperatura ambiente. Se midió la viscosidad de la composición usando una unidad de viscosímetro LV de Brookfield con husillo n.º 62 (unidad de centipoise (cP)).

Se realizó el análisis mediante <sup>13</sup>C-RMN en estado sólido de los polímeros obtenidos mediante trituración de los polímeros para dar un polvo fino en un molino de congelador criogénico y envasado del polvo en rotores de RMN de 4 mm. El análisis mediante <sup>13</sup>C-RMN en estado sólido de la muestra de copolímero de VFA-estireno en la que la razón de alimentación de VFA con respecto a estireno se mantuvo a de 73,2 a 26,8 muestra una distribución al azar del comonomero. Además, la razón de VFA con respecto a estireno calculada mediante análisis de RMN concuerda estrechamente con la razón de alimentación. También se realizó un experimento de extracción con disolvente para confirmar adicionalmente la formación de copolímero. Se lavó exhaustivamente el copolímero de VFA-estireno con cloroformo deuterado disolviendo cualquier poliestireno atáctico. Se concentró la fracción de CDCl<sub>3</sub> y se analizó

- mediante RMN del protón, que no mostró ningún pico correspondiente a homopolímero de poliestireno. Además, el análisis de FT-IR mostró una fuerte absorbancia a  $1684\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a un grupo carbonilo de amida y picos en la región de huella correspondiente a unidades de estireno. Para análisis de SEC, se disolvieron polímeros en hexafluoroisopropanol y sales inorgánicas en las que eran solubles cantidades cuantitativas de polímero. El análisis de SEC de la fracción soluble usando tanto un detector de RI como de UV mostró un pico monomodal, respaldando la afirmación anterior de la formación de copolímero. Además, el análisis de SEC usando detección de UV de diferentes fracciones recogidas a diferentes intervalos de tiempo sugiere que el estireno se distribuye uniformemente a lo largo de toda la cadena de polímero. Se midió el tamaño de partícula mediante dispersión luminosa, usando un instrumento Horiba LA900 y mostró una mediana del tamaño de partícula de 90 nanómetros. Para análisis térmicos, se precipitaron polímeros en metanol y se secaron a vacío. Se registra el análisis de temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de los copolímeros mediante análisis de calorimetría diferencial de barrido a partir del segundo ciclo de calentamiento y se notifica en la tabla 1. Las temperaturas de transición vítrea fueron de entre  $50^\circ\text{C}$  y  $98^\circ\text{C}$ , y aumentaron al disminuir el contenido en estireno desde el 49% en peso hasta el 7% en peso.
- Se prepararon los polímeros de los ejemplos 1-1, 1-2, 1-4 y 1-5 siguiendo un procedimiento similar, excepto porque se usaron razones diferentes de VFA con respecto a estireno y se indican en la tabla 1.

Tabla 1: Efecto de la razón de VFA con respecto a estireno sobre las propiedades del polímero

Ejemplo	% de sólido total	Estireno		Viscosidad Brookfield, centipoise (cP)	Tamaño de partícula medio ( $\mu\text{m}$ )	$T_g$ ( $^\circ\text{C}$ )
		% en mol	% en peso			
1-1	20,1	5	7,2	2819	13	98,5
1-2	20,2	10	14	1539	0,08	75,7
1-3	19,7	20	26,8	626	0,09	71,0
1-4	19,6	30	38,6	194	0,12	54,7
1-5	20,3	40	49,4	156	0,13	51,7

- Se realizaron estos experimentos a una concentración de tensioactivo igual, y la razón de VFA con respecto a estireno diferente sugiere que la viscosidad de la emulsión de copolímero y el tamaño de micropartícula dependen de la razón de VFA con respecto a estireno. Adicionalmente, la temperatura de transición vítrea de los copolímeros disminuyó desde  $98,5^\circ\text{C}$  hasta  $51,7^\circ\text{C}$ , con un aumento del contenido de estireno desde el 7,2% en peso hasta el 49,4% en peso, respectivamente.

#### Ejemplo 2 - Efecto de tensioactivos y agentes de extensión de cadena sobre las propiedades del polímero

- Se repitió el ejemplo 1, excepto porque se varió la concentración y el tipo de tensioactivo. Se emplearon oleilamina polioxietilada (PN-430) con un HLB de 14,2 y amina de sebo peroxietilada (T-15, disponible de Rhodia, Francia) con un HLB de 10 como tensioactivo y se usó divinilbenceno como agente de extensión de cadena.

Tabla 2: Efecto de tensioactivos sobre las propiedades del polímero

Ejemplo	Tensioactivo (% en peso)	DVB (% en peso)	% de sólido total	Viscosidad Brookfield, cP	Tamaño de partícula medio, ( $\mu\text{m}$ )	$T_g$ ( $^\circ\text{C}$ )
2-1	PN-430 (0,4)	0	19,7	626	0,09	71
2-2	T-15 (0,4)	0	19,1	907	0,08	70,6
2-3	PN-430 (0,8)	0	18,6	299	0,09	71,7
2-4	T-15 (0,8)	0	19,1	667	0,08	74,9
2-5	PN-430 (0,4)	0,4	19,4	458	0,11	70,7
2-6	PN-430 (0,6)	0	18,9	222	0,16	-
2-7	T-15 (0,4)	0,4	18,6	534	0,07	71,1
2-8	PN-430 (0,8)	0,4	19,3	338	0,1	67,6
2-9	T-15 (0,8)	0,4	20,2	595	0,08	71,5
2-10	PN-430 (0,6)	0,8	19,2	328	0,11	-

- Estos resultados muestran que el tipo de tensioactivo y la concentración de tensioactivo tienen un impacto sobre las propiedades de viscosidad de la emulsión de copolímero. Mientras tanto, el agente de extensión de cadena de polímero tiene un impacto mínimo sobre la viscosidad de la emulsión y también las propiedades de copolímero.

#### Ejemplo 3 - Hidrólisis de polímero de n-vinilformamida y estireno

- Se realizó la hidrólisis de polímero de NVF/estireno usando un tratamiento cáustico. La cantidad de sustancia cáustica usada y el tiempo de reacción pueden variarse dependiendo del nivel de hidrólisis deseado (véase la tabla 3). En un ejemplo típico, se equipó un matraz de fondo redondo de 500 ml con un condensador, sondas de pH y temperatura, un manto calefactor de temperatura controlada, un embudo de adición y un agitador mecánico. Al matraz se le añadieron 200 gramos de producto intermedio de polímero, a esto se le añadieron 3,2 g de disolución



de bisulfito de sodio al 20% y se agitó durante 10 min. Se calentó la mezcla de reacción hasta 80°C y después se añadieron 32 gramos de disolución acuosa de hidróxido de sodio al 25% en peso (sustancia cáustica) a lo largo de 15 minutos. Tras 3 horas a 80°C, se enfrió la mezcla de reacción hasta 40°C y después se añadió ácido clorhídrico acuoso al 30% en peso a lo largo de 5 minutos para ajustar el pH a 9. Se monitoriza el grado de hidrólisis mediante análisis de FTIR, en el que la intensidad del pico a 1684 cm<sup>-1</sup> disminuyó, y la intensidad del nuevo pico ancho a 3400 cm<sup>-1</sup> debido al grupo amina primaria aumentó. De manera similar en un ejemplo, el potencial zeta medido con partículas de copolímero de VFA-estireno, mostró una carga de partículas de 1,92 y 1,30 mV, a pH 4 y 6, respectivamente. Tras la hidrólisis, el copolímero de VAm-VFA-estireno resultante mostró una carga de partículas de 86,04 y 41,96 mV, a pH 4 y 6, respectivamente, lo que sugiere la formación de funcionalidad amina primaria. Las temperaturas de transición vítrea de polímeros hidrolizados que contienen funcionalidad VAm son comparativamente inferiores a las de sus prepolímeros correspondientes.

Tabla 3: Hidrólisis de copolímero de n-vinilformamida y estireno

Ejemplo	ID de muestra	% de hidrólisis	% de sólido activo	Viscosidad Brookfield, cP
3-1	1-1	99	15,6	395
3-2	1-2	99	15,9	477
3-3	1-3	99	16,1	181
3-4	1-4	99	16,6	388
3-5	1-5	99	17,4	294
3-6	2-2	50	15,9	398
3-7	2-2	99	13,7	195
3-8	2-3	50	15,5	300
3-9	2-3	99	13,4	182
3-10	2-4	50	15,9	345
3-11	2-4	99	13,7	198
3-12	2-5	50	16,1	280
3-13	2-5	99	13,9	135
3-14	2-6	30	16,6	335
3-15	2-6	65	14,7	268
3-16	2-6	99	13,4	228
3-17	2-7	50	15,5	296
3-18	2-7	99	13,4	163
3-19	2-8	50	15,9	250
3-20	2-8	99	13,6	120
3-21	2-9	50	16,6	195
3-22	2-9	99	14,3	143
3-23	2-10	30	17,3	420
3-24	2-10	65	15,1	190
3-25	2-10	99	13,4	146

La tabla 3 sugiere que las emulsiones de copolímero hidrolizado son menos viscosas en comparación con emulsiones de copolímero de VFA-estireno.

#### Ejemplo 4 - Evaluación de terpolímeros como aditivos de resistencia en seco en aplicaciones de fabricación de papel

Se compararon las resistencias en seco de papeles fabricados con los aditivos de terpolímero de vinilamina-vinilformamida-estireno de los ejemplos anteriores con las resistencias en seco de papel fabricado con una resina de polivinilamina con resistencia en seco de referencia (Hercobond® 6350, aditivo para mejorar las prestaciones de papel, disponible de Ashland Inc.).

Se fabricó cartón compacto para cajas usando una máquina de fabricación de papel. La pasta de papel era un medio reciclado al 100% con una dureza de 50 ppm, alcalinidad de 25 ppm, almidón oxidado GPC D15F al 2,5%, almidón catiónico Stalok 300 al 0,5% y una conductividad de 2000 µS/cm. El pH del sistema era de 7,0 y el refinado de la pasta era de 350-420 unidades de refinado de la norma canadiense (CSF) con la temperatura de pulpa en suspensión a 52°C. El gramaje era de 100 lb por 3000 ft<sup>2</sup>. Se añadieron aditivos de terpolímero de VAm-VFA-estireno preparados en los ejemplos anteriores como agentes de resistencia en seco a la sección húmeda de la máquina de fabricación de papel al nivel del 0,3% en peso de compuesto activo de polímero frente a pasta de papel seca. Se usaron pruebas de aplastamiento en anillos, estallido en seco de Mullen, tracción en seco y tracción en húmedo para medir los efectos de la resistencia en seco.

A continuación en la tabla 4 se muestran los resultados de la prueba de resistencia en seco. Las prestaciones de los aditivos de terpolímero de vinilamina-vinilformamida-estireno se expresan como porcentaje de la resistencia en seco de papel fabricado sin una resina de resistencia en seco.

Tabla 4: Pruebas de resistencia de cartón compacto para cajas fabricado usando aditivos de terpolímero de vinilamina-vinilformamida-estireno y almidón de sección húmeda

Ejemplo	Aditivo	Aplastamiento en anillos	Mullen en seco	Tracción en húmedo
4-1	-	100	100	100
4-2	3-1	104	103,5	447,8
4-3	3-2	104,1	104,7	409
4-4	3-3	104,9	107,4	403
4-5	3-4	101,9	103,9	306,9
4-6	3-5	101,4	100,3	263

5 Estos datos ilustran que la resistencia en seco del papel puede mejorarse usando copolímero de VAm-VFA-estireno como aditivo de resistencia en seco en la sección húmeda.

10 Se fabricó cartón compacto para cajas usando las condiciones de fabricación de papel mencionadas en el ejemplo 4 excepto porque no se usó Stalok 300. Se añadieron aditivos de terpolímero de VAm-VFA-estireno preparados en el ejemplo 3 como agentes de resistencia en seco a la sección húmeda de la máquina de fabricación de papel a un nivel del 0,3% en peso de compuesto activo de polímero frente a pasta de papel seca. Se usaron pruebas de aplastamiento en anillos, estallido en seco de Mullen, tracción en seco y tracción en húmedo para medir los efectos de la resistencia en seco.

15 A continuación en la tabla 5 se muestran los resultados de la prueba de resistencia en seco. Las prestaciones de los aditivos de terpolímero de vinilamina-vinilformamida-estireno se expresan como porcentaje de la resistencia en seco de papel fabricado sin una resina de resistencia en seco.

20 Tabla 5: Pruebas de resistencia de cartón compacto para cajas fabricado usando aditivos de terpolímero de vinilamina-vinilformamida-estireno y sin almidón de sección húmeda

Ejemplo	Aditivo	Aplastamiento en anillos	Mullen en seco	Tracción en seco	Tracción en húmedo
5-1	-	100,0	100,0	100,0	100,0
5-2	Hercobond® 6350	108,2	106,8	103,3	509,0
5-3	3-6	109,4	121,2	103,8	330,4
5-4	3-7	107,5	109,1	102,1	390,6
5-5	3-8	108,8	110,1	107,2	267,1
5-6	3-9	111,2	106,8	96,1	319,7
5-7	3-10	108,9	118,4	103,6	318,2
5-8	3-11	107,8	107,7	98,9	386,8
5-9	3-12	108,6	116,9	103,9	296,9
5-10	3-13	110,9	116,5	106,5	384,0
5-11	3-14	112,1	124,3	111,9	320,1
5-12	3-15	111,5	110,3	104,7	403,1
5-13	3-16	108,1	117,6	107,2	488,2
5-14	3-17	111,0	113,6	109,5	325,0
5-15	3-18	110,1	109,5	103,6	381,0
5-16	3-19	109,5	110,3	109,5	290,0
5-17	3-20	109,4	111,2	105,3	354,4
5-18	3-21	111,1	114,6	108,3	294,2
5-19	3-22	104,5	115,3	104,5	357,8
5-20	3-24	110,9	118,1	113,7	359,5
5-21	3-25	105,6	103,7	104,7	413,0
5-22	3-26	112,1	104,4	103,6	487,1

25 Estos datos ilustran que los copolímeros de VFA-estireno parcialmente hidrolizados tienen mejores prestaciones en comparación con Hercobond® 6350. A niveles de adición iguales, los copolímeros de VFA-estireno hidrolizados ofrecen un aditivo de menor coste y también proporcionan resistencia en seco mejorada en comparación con polivinilamina. Se esperaba que la tracción en húmedo de papel fabricado con micropartículas de copolímero de VFA-estireno hidrolizado fuera inferior en comparación con polivinilamina.

30 El aditivo de terpolímero de vinilamina-vinilformamida-estireno de la presente invención se añade a la sección húmeda del sistema de fabricación de papel para mejorar los procedimientos de fabricación de papel y la resistencia en húmedo y en seco del papel, y puede aplicarse en un papel ya formado para mejorar propiedades de acabado del papel. Por tanto, la presente invención proporciona un producto de papel que comprende un segundo producto de polímero preparado mediante el procedimiento de la presente invención, o un producto de papel que comprende el

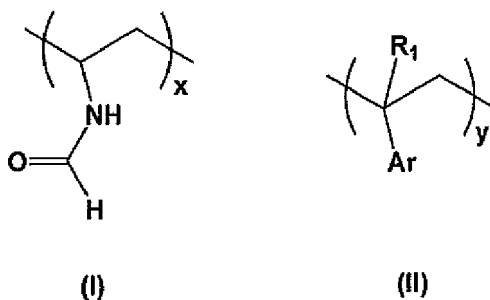
aditivo de terpolímero de vinilamina-vinilformamida-estireno de la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para fabricar aditivos de terpolímero de vinilamina-vinilformamida-estireno que comprende:

5 a) hacer reaccionar vinilformamida con estireno o estireno sustituido en condiciones de reacción de polimerización en emulsión por radicales libres;

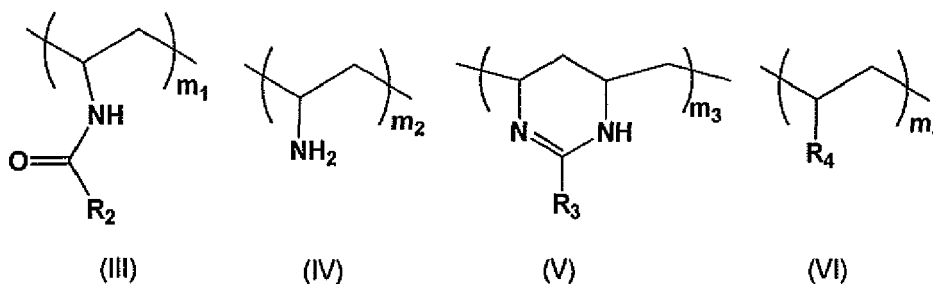
10 b) producir un primer producto de polímero que comprende unidades de repetición distribuidas al azar de las fórmulas (I) y (II):



15 en la que Ar es un grupo aromático seleccionado del grupo que consiste en fenilo y fenilo sustituido con alquilo, alcoxilo, sulfonato, halo y piridina o piridina sustituida; R<sub>1</sub> es hidrógeno o alquilo; x e y son números mayores que el cero por ciento en moles, y la suma de x e y es del 100 por ciento en moles, la razón de x:y está en el intervalo de desde 99:1 hasta 50:50;

c) hidrolizar el primer producto de polímero usando un tratamiento con ácido o base;

20 d) producir un segundo producto de polímero que comprende unidades de monómero de repetición distribuidas al azar que tienen al menos dos de las fórmulas (III), (IV), (V) y (VI):



25 en las que,

R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son H;

30 R<sub>4</sub> es H o alquilo;

m<sub>1</sub> y m<sub>2</sub> tienen independientemente un porcentaje en moles positivo, y m<sub>3</sub> y m<sub>4</sub> pueden ser independientemente del 0 al 99 por ciento en moles, y la suma de m<sub>1</sub>, m<sub>2</sub>, m<sub>3</sub> y m<sub>4</sub> es igual a o menor que el x por ciento en moles de fórmula (I).

35 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que Ar es fenilo y R<sub>1</sub> es H.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el primer producto de polímero es copolímero de vinilformamida-estireno.

40 4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la reacción de polimerización de emulsión se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de desde aproximadamente 25°C hasta aproximadamente 125°C, puede llevarse a cabo a una temperatura en el intervalo de desde aproximadamente 30°C hasta aproximadamente 90°C, y puede llevarse a cabo a una temperatura en el intervalo de desde aproximadamente 60°C hasta aproximadamente 85°C.

45 5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la razón de x:y está en el intervalo de desde 80:20 hasta 51:49, y puede estar en el intervalo de desde 80:20 hasta 70:30.

6. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que aproximadamente del 10% al 99% de los grupos formamida del primer producto de polímero se hidrolizan posteriormente en la etapa c) para introducir la funcionalidad catiónica del segundo producto de polímero de la etapa d).

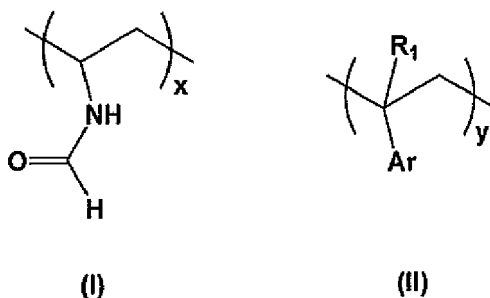
7. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que aproximadamente del 20% al 80% de los grupos formamida del primer producto de polímero se hidrolizan posteriormente en la etapa c) para introducir la funcionalidad catiónica del segundo producto de polímero de la etapa d), y puede que del 30% al 70% de los grupos formamida del primer producto de polímero se hidrolizan posteriormente en la etapa c) para introducir la funcionalidad catiónica del segundo producto de polímero de la etapa d).

8. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el segundo producto de polímero es un polímero catiónico y dispersable en agua.

9. Dispersión acuosa que comprende el producto de polímero resultante a partir de un procedimiento que comprende:

a) hacer reaccionar vinilformamida con estireno o estireno sustituido en condiciones de reacción de polimerización en emulsión por radicales libres;

b) producir un producto de polímero que comprende unidades de repetición distribuidas al azar de las fórmulas (I) y (II):



en las que Ar es un grupo aromático seleccionado del grupo que consiste en fenilo y fenilo sustituido con alquilo, alcoxilo, sulfonato, halo y piridina o piridina sustituida; R<sub>1</sub> es hidrógeno o alquilo; x e y son números mayores que el cero por ciento en moles, y la suma de x e y es del 100 por ciento en moles, la razón de x:y está en el intervalo de desde 99:1 hasta 50:50;

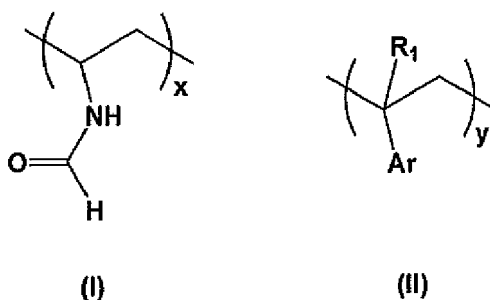
en la que, el producto de polímero en dicha dispersión acuosa está en forma de micropartículas, y el tamaño de partícula del producto de polímero está en el intervalo de desde 30 nanómetros hasta 2000 nanómetros.

10. Dispersión acuosa según la reivindicación 9, en la que el tamaño de partícula del producto de polímero está en el intervalo de desde 50 nm hasta 1000 nanómetros, y puede estar en el intervalo de desde 70 nanómetros hasta 200 nanómetros.

11. Aditivo de terpolímero de vinilamina-vinilformamida-estireno que comprende el segundo producto de polímero resultante a partir de un procedimiento que comprende:

a) hacer reaccionar vinilformamida con estireno o estireno sustituido en condiciones de reacción de polimerización en emulsión por radicales libres;

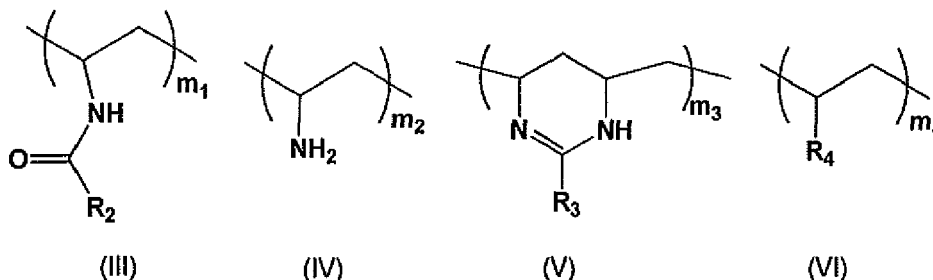
b) producir un primer producto de polímero que comprende unidades de repetición distribuidas al azar de las fórmulas (I) y (II):



5 en las que Ar es un grupo aromático seleccionado del grupo que consiste en fenilo y fenilo sustituido con alquilo, alcoxilo, sulfonato, halo y piridina o piridina sustituida; R<sub>1</sub> es hidrógeno o alquilo; x e y son números mayores que el cero por ciento en moles, y la suma de x e y es del 100 por ciento en moles, la razón de x:y está en el intervalo de desde 99:1 hasta 50:50;

c) hidrolizar el primer producto de polímero usando un tratamiento con ácido o base;

10 d) producir un segundo producto de polímero que comprende unidades de monómero de repetición distribuidas al azar que tienen al menos dos de las fórmulas (III), (IV), (V) y (VI):



15 en las que,

R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son H;

20 R<sub>4</sub> es H o alquilo;

m<sub>1</sub> y m<sub>2</sub> tienen independientemente un porcentaje en moles positivo, y m<sub>3</sub> y m<sub>4</sub> pueden ser independientemente del 0 al 99 por ciento en moles, y la suma de m<sub>1</sub>, m<sub>2</sub>, m<sub>3</sub> y m<sub>4</sub> es igual a o menor que el x por ciento en moles de fórmula (I),

25 en el que el primer producto de polímero está en forma de micropartículas, y el tamaño de partícula del primer producto de polímero está en el intervalo de desde 30 nanómetros hasta 2000 nanómetros, y el segundo producto de polímero es terpolímero de vinilamina-vinilformamida-estireno,

30 y en el que dicho aditivo de terpolímero de vinilamina-vinilformamida-estireno está en forma de micropartículas en dispersión acuosa, y la viscosidad medida a temperatura ambiental (de aproximadamente 20°C a aproximadamente 25°C) de sólidos activos en el intervalo de desde el 13,0% hasta el 18,0% de terpolímero de vinilamina-vinilformamida-estireno está en el intervalo de desde 100 hasta 500 cP.

35 12. Aditivo de terpolímero de vinilamina-vinilformamida-estireno según la reivindicación 11, en el que el tamaño de partícula del primer producto de polímero está en el intervalo de desde 50 nm hasta 1000 nanómetros, y puede estar en el intervalo de desde 70 nanómetros hasta 200 nanómetros.

40 13. Aditivo de terpolímero de vinilamina-vinilformamida-estireno según la reivindicación 11, en el que aproximadamente del 10% al 99% de los grupos formamida del primer producto de polímero se hidrolizan posteriormente en la etapa c) para introducir la funcionalidad catiónica del segundo producto de polímero de la etapa d).

45 14. Aditivo de terpolímero de vinilamina-vinilformamida-estireno según la reivindicación 11, en el que aproximadamente del 20% al 80% de los grupos formamida del primer producto de polímero se hidrolizan posteriormente en la etapa c) para introducir la funcionalidad catiónica del segundo producto de polímero de la etapa d), y puede que aproximadamente del 30% al 70% de los grupos formamida del primer producto de

polímero se hidrolizan posteriormente en la etapa c) para introducir la funcionalidad catiónica del segundo producto de polímero de la etapa d).

- 5 15. Aditivo de terpolímero de vinilamina-vinilformamida-estireno según la reivindicación 11, en el que el aditivo de terpolímero de vinilamina-vinilformamida-estireno se añade a la sección húmeda del sistema de fabricación de papel para mejorar el procedimiento de fabricación de papel y la resistencia en húmedo y en seco del papel.
- 10 16. Aditivo de terpolímero de vinilamina-vinilformamida-estireno según la reivindicación 11, en el que el aditivo de terpolímero de vinilamina-vinilformamida-estireno se aplica sobre papel ya formado para mejorar las propiedades de acabado del papel.
17. Producto de papel que comprende el segundo producto de polímero según la reivindicación 1.
- 15 18. Producto de papel que comprende el aditivo de terpolímero de vinilamina-vinilformamida-estireno según la reivindicación 11.