

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 610 612**

51 Int. Cl.:

**C08F 8/28** (2006.01)

**C08F 220/54** (2006.01)

**D21H 17/37** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.08.2007 E 11173863 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.10.2016 EP 2386579**

54 Título: **Glioxalación de polímero de vinilamida**

30 Prioridad:

**07.09.2006 US 843156 P**

**12.10.2006 US 851188 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**28.04.2017**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)**  
**Carl-Bosch-Strasse 38**  
**67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**WRIGHT, MATTHEW**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 610 612 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

Glioxalación de polímero de vinilamida

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un aducto reactivo a la celulosa de polivinilamida y a un tablero de papel que es resultado del procedimiento.

El aducto reactivo a la celulosa de polivinilamida obtenido mediante el procedimiento de la invención se utiliza como adyuvante de resistencia en seco y en húmedo para papel o cartón y puede aplicarse a la celulosa en la parte húmeda o aplicarse directamente a una tira húmeda de papel o cartón.

**Antecedentes de la invención**

10 El uso de polímeros sintéticos hidrosolubles como aditivos de la parte húmeda para el refuerzo del papel y el cartón se practica ampliamente. El uso de copolímeros de vinilamida hidrosolubles, reactivos a la celulosa, como agentes de refuerzo del papel es también frecuente. Una clase particular de adyuvantes de resistencia de polímero de vinilamida incluye polímeros vinilamida que están modificados con glioxal o agentes reactivos a la celulosa de manera que sean termoendurecibles.

15 La Patente de los EE.UU. N.º 3.556.932 describe la síntesis de polímeros de vinilamida hidrosolubles, hechos reaccionar con glioxal, utilizados como agentes de resistencia del papel. Los polímeros de vinilamida pueden contener comonomeros iónicos u otros comonomeros que transmitan funcionalidades específicas a los polímeros para mejorar la afinidad por la celulosa. El polímero de vinilamida de cadena principal se hace reaccionar con suficiente glioxal para formar un aducto termoendurecible. La reacción se cataliza subiendo el pH de la solución de reacción a aproximadamente 8 y, cuando se observa un ligero aumento en la viscosidad de la solución, el pH se disminuye a aproximadamente 7 para ralentizar el progreso de la reacción. Cuando se alcanza un objetivo de viscosidad predeterminada, la reacción se interrumpe rápidamente bajando el pH a aproximadamente de 3,5 a 4. El grado de funcionalización del polímero de vinilamida con glioxal se controla midiendo el incremento de viscosidad en la solución de reacción utilizando viscosímetros de burbuja Gardner-Holdt. El documento US 3.556.932 describe que después la interrupción con ácido final, cuando se ha alcanzado el grado deseado de reacción, aproximadamente la mitad del glioxal original permanece sin reaccionar en el producto terminado y no actúa como un adyuvante de resistencia.

20

25

La Patente de los EE.UU. N.º 3.556.932 describe que el producto terminado de la técnica anterior formará un gel insoluble cuando se envejece durante 8 días a 23 °C (73 °F) y a una concentración del 9 por ciento de sólidos.

30 La Patente de los EE.UU. N.º 4.217.425 desvela un adyuvante de resistencia fabricado a partir de una mezcla acuosa de homopolímero de acrilamida, poliDADMAC (cloruro de polidialildimetil amonio) y glioxal. La mezcla de reacción se cataliza recurriendo a condiciones levemente alcalinas y la viscosidad de la solución se controla hasta que se ha alcanzado un aumento predeterminado de la viscosidad; momento en el que la reacción se "mata" disminuyendo el pH a aproximadamente 4. En el ejemplo 1 de la Patente de los EE.UU. N.º 4.217.425, se mezclan polímero de acrilamida, polímero DADMAC y glioxal en solución en condiciones alcalinas. Después de 360 minutos, se mide la viscosidad de la solución como 17 cps, después de 400 minutos la viscosidad es de 32 cps y después de 415 minutos la viscosidad es de 55 cps. El incremento de peso molecular se mide como un incremento de la viscosidad de la solución.

35

40 En la Patente de los EE.UU. N.º 4.605.702 se describe un agente de refuerzo del papel preparado por glioxalación de un polímero catiónico de acrilamida con un peso molecular en el intervalo de 500 a 6.000. Esta patente alega una pérdida de la resistencia en húmedo en el transcurso del tiempo mejorada en comparación con las divulgaciones anteriores. Se utiliza un viscosímetro para medir el aumento en la viscosidad de la solución a medida que progresa la reacción de glioxalación.

45 En la Publicación de los EE.UU. N.º 20050187356 se describe una polivinilamida glioxalada que se alega que tiene una estabilidad en almacenamiento potenciada como resultado de múltiples adiciones de glioxal y de la adición de un eliminador de aldehídos. El polímero de cadena principal se glioxila a un pH de 8 hasta que la viscosidad alcanza 12 cps, momento en el que se disminuye el pH de la reacción a un valor de 7,1 a 7,2. La reacción continúa a una velocidad moderada hasta que se alcanza una viscosidad de 54 cps, momento en el que la reacción se interrumpe rápidamente por adición de ácido sulfúrico para disminuir el pH a aproximadamente 3,5.

50 La Solicitud Publicada PCT N.º 2006/016906 describe un polímero catiónico reticulado de vinilamida que se trata con un agente reactivo a la celulosa tal como glioxal para transmitir resistencia al papel.

55 Las Patentes de los EE.UU. N.º 4.954.538, 5.041.503 y 5.320.711 describen micropartículas de polivinilamida glioxalada reticulable preparada por polimerización en microemulsión en fase inversa y se describe la adición de glioxal al polímero en microemulsión para formar un polímero glioxalado. El documento US 4 603 176 A desvela polímeros a base de acrilamida, que se hacen reaccionar con glioxal para formar resinas de resistencia en húmedo

temporales para productos de papel.

Los procedimientos y productos descritos anteriormente tienen claros inconvenientes. La formación del aducto acuoso de polivinilamida glioxalada descrito en la técnica conocida se controla siguiendo el aumento en la viscosidad de la solución a medida que progresa la reacción. Si la reacción se deja que proceda sin impedimento alguno, en última instancia se formará un gel insoluble en agua. Las microemulsiones glioxaladas (Patentes de los EE.UU. N.º 4.954.538, 5.041.503 y 5.320.711) contienen cantidades importantes de aceites orgánicos vehículo que son costosos y proporcionan compuestos orgánicos altamente volátiles (COV). Existen numerosas aplicaciones en las que las altas cantidades de COV están restringidas.

Los diversos aductos de polivinilamida glioxaladas disponibles en el mercado en la actualidad son conocidos habitualmente por tener un intervalo aproximado de período de validez de aproximadamente cuatro a seis semanas, dependiendo del pH, de la concentración de la solución de polímero de aducto y de la temperatura en el momento del almacenamiento.

Cuando se alcanza el grado deseado de glioxalación, aproximadamente la mitad del glioxal original permanece sin reaccionar en el producto terminado y no actúa como un adyuvante de resistencia.

El inventor ha descubierto que, de manera inesperada, se forman aductos mejorados mediante la reacción acuosa de glioxal y polímero de vinilamida cuando la concentración del polímero de vinilamida durante la reacción está próxima a una Concentración Crítica que determina el punto o puntos de inflexión que se definen a continuación.

Además, los aductos formados por el procedimiento de la invención no están limitados por los inconvenientes de mala estabilidad en almacenamiento, no corren el riesgo de gelificación, contienen menos glioxal sin consumir que los productos de los procedimientos anteriores y esencialmente no contienen aceites. Adicionalmente, las vinilamidas glioxaladas de la presente invención transmiten una eficiencia de refuerzo mejorada en húmedo y en seco al papel y el cartón, en comparación con los aductos desvelados en la técnica descrita anteriormente.

### **Sumario de la invención**

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para preparar un aducto de polivinilamida reactivo a la celulosa termoendurecible. Específicamente, la invención abarca:

Un procedimiento para preparar un aducto de polivinilamida funcionalizado reactivo a la celulosa que comprende hacer reaccionar una mezcla de reacción sustancialmente acuosa de un polímero de vinilamida y un agente reactivo a la celulosa para formar el aducto, en el que.

La concentración del polímero de vinilamida para la mezcla de reacción anterior se define de diversas maneras como a continuación:

la concentración del polímero de vinilamida es inferior a, igual a o está no más de 1 punto porcentual (1 %) por encima de una Concentración Crítica de la mezcla de reacción. A concentraciones por encima de la Concentración Crítica, la viscosidad de la mezcla de reacción aumenta con el progreso hacia delante de la formación de aducto y, a concentraciones inferiores a la Concentración Crítica, la viscosidad de la mezcla de reacción disminuye con el progreso hacia delante de la formación de aducto.

En resumen, la invención se refiere en una realización a un procedimiento para la preparación de un aducto de polivinilamida funcionalizado reactivo a la celulosa que comprende hacer reaccionar una mezcla de reacción sustancialmente acuosa de un polímero de vinilamida y un agente reactivo a la celulosa para formar el aducto, en el que la concentración del polímero de vinilamida es inferior a, igual a o está no más del 1 % por encima de una Concentración Crítica y la Concentración Crítica se define como la concentración del polímero de vinilamida por encima de cuya Concentración Crítica la viscosidad aumenta para la mezcla de reacción que es resultado del progreso hacia adelante de la formación de aducto y por debajo de cuya Concentración Crítica, la viscosidad disminuye para la mezcla de reacción que es resultado del progreso hacia adelante de la formación de aducto.

Para mayor claridad, lo que se entiende por el 1 % de la mezcla de reacción por encima de una Concentración Crítica es, por ejemplo, si la Concentración Crítica es del 5 % en peso, entonces el 1 % por encima significaría el 6 % en peso.

En segundo lugar, la concentración del polímero de vinilamida puede definirse como menos de aproximadamente el 5 % en peso de la mezcla de reacción en cualquier etapa durante la reacción de aducto catalizada.

Por ejemplo, la concentración del polímero de vinilamida puede definirse como menos de aproximadamente el 4 % en peso de la mezcla de reacción en el 10, 20, 30, 40 o 50 % de finalización de la reacción de glioxalación. Por ejemplo, la concentración del polímero de vinilamida puede ser de aproximadamente el 10 % en peso en el comienzo, después puede diluirse a menos del 4 % en peso en el 10 % de finalización de la reacción de glioxalación.

Se prefiere que la concentración sea menos de aproximadamente el 4 % en peso en el comienzo de la funcionalización del polímero de vinilamida.

Por tanto, en una realización adicional la invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un aducto de polivinilamida funcionalizado reactivo a la celulosa que comprende hacer reaccionar una mezcla de reacción sustancialmente acuosa que comprende un polímero de vinilamida y un agente reactivo a la celulosa para formar el aducto, en el que la concentración del polímero de vinilamida es menos de aproximadamente el 4 por ciento en peso de la mezcla de reacción en cualquier etapa durante la reacción de aducto. Puede preferirse si el agente reactivo a la celulosa comprende más de una funcionalidad aldehído. También puede preferirse, si el agente reactivo a la celulosa es glioxal, glutaraldehído, furano dialdehído, 2-hidroxiadipaldehído, succinaldehído, almidón de dialdehído, compuestos de diepoxi y combinaciones de los mismos. Además del polímero de vinilamida, la mezcla de reacción puede contener adicionalmente un polímero catiónico. En otra realización preferida, la vinilamida presente en la mezcla de reacción puede hidrolizarse parcialmente o convertirse parcialmente en una base de Mannich. El polímero de vinilamida puede ser un copolímero de (met)acrilamida y haluro de dialildimetilamonio. En el procedimiento de acuerdo con la invención, el glioxal puede añadirse antes de la reacción pueda ser catalizada o puede añadirse como dos o más adiciones separadas antes, durante o después de la reacción catalizada. La reacción puede realizarse de forma continua o en modo discontinuo. En la reacción descrita en el presente documento anteriormente, el peso molecular promedio del polímero de vinilamida puede ser de 500 a aproximadamente 5.000.000.

De acuerdo con otra realización preferida, la formación de aducto en el procedimiento para la preparación de un aducto de polivinilamida funcionalizado reactivo a la celulosa que comprende hacer reaccionar una mezcla de reacción sustancialmente acuosa que comprende un polímero de vinilamida y un agente reactivo a la celulosa para formar el aducto, en el que la concentración del polímero de vinilamida es de menos de aproximadamente el 4 por ciento en peso de la mezcla de reacción en cualquier etapa durante la reacción de aducto, puede determinarse midiendo un cambio en la turbidez o la viscosidad de la reacción acuosa y el cambio en la turbidez o la viscosidad es la diferencia en la turbidez o la viscosidad de la reacción acuosa al inicio de la reacción y en un punto final predeterminado. En el procedimiento descrito, la concentración de vinilamida puede ser menos de aproximadamente el 4 por ciento en peso de la mezcla de reacción total y el peso molecular promedio en peso del polímero de vinilamida de partida puede ser de entre 1.000 y 30.000.

En otra realización preferida del procedimiento para la preparación de un aducto de polivinilamida funcionalizado reactivo a la celulosa que comprende hacer reaccionar una mezcla de reacción sustancialmente acuosa que comprende un polímero de vinilamida y un agente reactivo a la celulosa para formar el aducto, en el que la concentración del polímero de vinilamida es de menos de aproximadamente el 4 por ciento en peso de la mezcla de reacción en cualquier etapa durante la reacción de aducto, el polímero de vinilamida o el aducto de polivinilamida es lineal, reticulado, de cadena transferida o reticulado y de cadena transferida (estructurado). En este caso, el polímero de vinilamida o el aducto de polivinilamida se reticula utilizando al menos un monómero difuncional seleccionado entre el grupo que consiste en bis(met)acrilamida de metileno; cloruro de trialilamonio; cloruro de tetraalilamonio; diacrilato de polietilenglicol; dimetacrilato de polietilenglicol; N-vinil acrilamida; divinilbenceno; diacrilato de tetra(etilenglicol); cloruro de dimetilalilaminoetilacrilato de amonio; sal de Na de ácido dialiloxiacético; dialilocetilamida; triacrilato de etoxilato de trimetilolpropano; N-alilacrilamida; N-metilalilacrilamida; triacrilato de pentaeritritol y combinaciones de los mismos.

En otra realización del procedimiento para la preparación de un aducto de polivinilamida funcionalizado reactivo a la celulosa que comprende hacer reaccionar una mezcla de reacción sustancialmente acuosa que comprende un polímero de vinilamida y un agente reactivo a la celulosa para formar el aducto, en el que la concentración del polímero de vinilamida es de menos de aproximadamente el 4 por ciento en peso de la mezcla de reacción en cualquier etapa durante la reacción de aducto, el polímero de vinilamida es un homopolímero o copolímero formado a partir de (met)acrilamida o una (met)acrilamida sustituida. De acuerdo con una realización adicional, el polímero de vinilamida es no iónico, catiónico, potencialmente catiónico, aniónico, potencialmente aniónico y/o anfótero. En el presente documento, el polímero de vinilamida puede ser preferentemente catiónico y puede formarse a partir de un monómero o un monómero potencialmente catiónico, monómero catiónico que puede seleccionarse entre el grupo que consiste en dialildialquilaminas, (met)acrilatos de (dialquilamino)alquilo, 2-vinilpiridinas, (dialquilamino)alquil(met)acrilamidas, cloruro de (p-vinilfenil)trimetilamonio y 1-metacriloil-4-metil piperazina incluyendo las sales de adición de ácido y de amonio cuaternario de los mismos. Cuando el polímero de vinilamida se forma a partir de un monómero de (met)acrilamida o de (met)acrilamida sustituida, este monómero ha tomado preferentemente parte en la formación en una cantidad de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 40 por ciento en peso.

La invención también se refiere a una resina termoendurecible de polivinilamida glioxalada hidrosoluble obtenida haciendo reaccionar una mezcla de reacción sustancialmente acuosa que comprende un polímero de vinilamida y un agente reactivo a la celulosa para formar el aducto, en el que la concentración del polímero de vinilamida es menos de aproximadamente el 4 por ciento en peso de la mezcla de reacción en cualquier etapa durante la reacción de aducto.

Por tanto, una composición de polímero termoendurecible de polivinilamida glioxalada sustancialmente acuosa comprende un producto de reacción de un polímero de vinilamida y glioxal en el que el polímero de vinilamida tiene un peso molecular promedio de al menos aproximadamente 30.000 a al menos aproximadamente 500.000 o incluso un peso molecular tan alto como 5.000.000. Por ejemplo, el peso molecular puede ser de al menos aproximadamente 50.000, 70.000, 100.000 o superior. En general, al menos el 40 % en peso del glioxal total y

5 preferentemente más del 50 % del glioxal se ha consumido durante la reacción y la reacción no contiene sustancialmente ningún líquido orgánico. La relación molar de la funcionalidad amida en el polímero de vinilamida y glioxal durante la reacción puede estar entre 2 a 1 y 12 a 1 y la reacción puede catalizarse a un punto donde al menos el 40 % del agente reactivo a la celulosa se consume en la reacción. Preferentemente, la relación molar del polímero de vinilamida al agente reactivo a la celulosa puede estar entre 3 a 1 y 8 a 1 y al menos el 50 % del agente reactivo a la celulosa puede consumirse en la reacción catalizada.

10 Como alternativa, la mezcla de reacción tiene una viscosidad anterior a la reacción y una segunda viscosidad que se mide una vez que la reacción ha progresado hasta un punto en el que al menos el 50 % en peso del agente reactivo a la celulosa total se ha consumido y la diferencia entre la viscosidad anterior a la reacción y la segunda se caracteriza por una disminución de la viscosidad, ningún cambio en la viscosidad o un aumento de menos de aproximadamente el 50 % de la viscosidad anterior a la reacción. Por ejemplo, si la viscosidad anterior a la reacción (viscosidad de volumen) es de 20 centipoises, la segunda viscosidad será de no más de 30 centipoises.

El texto describe adicionalmente un procedimiento para el aumento de la resistencia en húmedo o en seco del papel o el cartón que comprende las etapas de:

- 15 a) proporcionar una suspensión acuosa de fibras celulósicas;  
 b) añadir el aducto obtenido por el procedimiento de acuerdo con la invención a la suspensión acuosa;  
 c) formar una tira a partir de la suspensión acuosa formada en la etapa b);  
 y  
 d) secar la tira.

20 Un procedimiento para el aumento de la resistencia en húmedo o en seco del papel o el cartón puede lograrse también por medios distintos de la adición de aducto a la suspensión celulósica tales como la incorporación en el papel o cartón, por ejemplo, que comprende las etapas de:

- 25 a) pulverizar, recubrir o aplicar de otra manera el aducto obtenido de acuerdo con el procedimiento de la invención sobre una tira húmeda, papel o cartón;  
 y  
 b) secar la tira húmeda, el papel o el cartón recubiertos.

Las realizaciones de composición incluyen:

- un papel o cartón que incorpora el aducto obtenido por los procedimientos anteriores;  
 una resina termoendurecible de polivinilamida glioxilada obtenida por los procedimientos anteriores;  
 30 una composición de polímero termoendurecible de polivinilamida glioxalada, sustancialmente acuosa, que comprende un producto de reacción de un polímero de vinilamida y glioxal en el que el polímero de vinilamida tiene un peso molecular promedio en peso (Pm) de al menos 25.000, preferentemente al menos 30.000, mucho más preferentemente al menos 70.000 y la cantidad de glioxal que se consume en la reacción catalizada es de al menos aproximadamente el 40 % en peso y preferentemente más del 50 % en peso del glioxal total cargado. La  
 35 relación molar de la amida al glioxal está en el intervalo de 2:1 a 12:1 y preferentemente en el intervalo de 2,5 a 8:1. Adicionalmente, la composición acuosa no contiene sustancialmente ningún líquido orgánico. También puede preferirse, si la composición de polímero comprende un segundo polímero además de la polivinilamida glioxalada.

40 El texto desvela adicionalmente un procedimiento para la preparación de un aducto de polivinilamida funcionalizado reactivo a la celulosa que comprende hacer reaccionar una mezcla de reacción sustancialmente acuosa que comprende un polímero de vinilamida y un agente reactivo a la celulosa para formar el aducto, en el que la relación molar de la amida al agente reactivo a la celulosa está en el intervalo de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 12:1, en el que la mezcla de reacción tiene una viscosidad anterior a la reacción y una segunda viscosidad y la  
 45 segunda viscosidad se mide una vez que la reacción ha progresado hasta un punto en el que al menos el 50 % en peso del agente reactivo a la celulosa total se ha consumido y la diferencia entre la viscosidad anterior a la reacción y la segunda se caracteriza por una disminución de la viscosidad, ningún cambio en la viscosidad o un aumento de menos de aproximadamente el 50 % de la viscosidad anterior a la reacción.

50 El texto desvela adicionalmente una composición de polímero termoendurecible de polivinilamida glioxalada, sustancialmente acuosa, que comprende un producto de reacción de un polímero de vinilamida y glioxal, en el que al menos el 50 % en peso del glioxal total se ha consumido y no contiene sustancialmente ningún líquido orgánico. La composición de polímero puede incluir adicionalmente un segundo polímero además de la polivinilamida glioxalada.

La invención también se refiere a un papel o cartón que incorpora el aducto obtenido por el procedimiento para la preparación de un aducto de polivinilamida funcionalizado reactivo a la celulosa que comprende hacer reaccionar una mezcla de reacción sustancialmente acuosa que comprende un polímero de vinilamida y un agente reactivo a la

celulosa para formar el aducto, en el que la concentración del polímero de vinilamida es inferior a aproximadamente el 4 por ciento en peso de la mezcla de reacción en cualquier etapa durante la reacción de aducto.

### **Descripción detallada de la invención**

Definición de términos básicos

5 Para los fines de la invención, la reacción de los grupos amida colgantes de los polímeros vinilamida con glioxal se denominará "reacción de glioxalación" o simplemente "glioxalación", en la presente solicitud. El producto de dicha reacción de glioxalación se denominará polivinilamida glioxalada o aducto de polivinilamida glioxalada o solo aducto o aductos simplemente.

10 El término "polímero de vinilamida" se refiere al polímero de partida antes de la glioxalación. Puede ser un homopolímero, copolímero o terpolímero. El polímero de vinilamida de partida o el aducto de polímero de vinilamida formado puede ser catiónico, potencialmente catiónico, aniónico, potencialmente aniónico, no iónico o anfótero. El polímero de vinilamida de partida puede ser una mezcla de polímero de vinilamida y otro polímero miscible que no sea de vinilamida.

Un copolímero para los fines de la invención es un polímero formado a partir de dos o más monómeros.

15 La expresión "reacción de glioxalación catalizada" se refiere a una reacción de glioxalación realizada en un ambiente de manera que las condiciones físicas o químicas provocan que la reacción progrese a una velocidad de moderada a acelerada, en el que la reacción deseada se obtiene en menos de aproximadamente 12 horas o más preferentemente en menos de 6 horas, menos de 3 horas o incluso menos de aproximadamente 1 hora. Preferentemente, la glioxalación se efectúa en condiciones alcalinas o por adición de una base o tampón básico.

20 La expresión "mezcla de reacción sustancialmente acuosa" para los fines de la invención significa que la formación del aducto se realiza sustancialmente en ausencia de aceites orgánicos. Por ejemplo, se sabe glioxalar un polímero de vinilamida en una microemulsión inversa que comprende tanto una fase oleosa como una fase acuosa. La fase oleosa comprende al menos un hidrocarburo. Normalmente, la fase oleosa será aceite mineral, tolueno, fueloil, queroseno, disolventes derivados del petróleo inodoros o mezclas de similares. El peso de aceite en estos procedimientos de la técnica anterior suele superar el peso del polímero formado. Por tanto, para los fines de la invención, la formación del aducto se realiza en una "mezcla de reacción sustancialmente acuosa" en la que la presencia de aceites orgánicos no supera el peso del polímero de vinilamida, preferentemente el peso de aceite no supera el 50 % en peso del polímero de vinilamida y mucho más preferentemente no existe ninguna cantidad significativa de aceite presente durante la formación del aducto. Sustancialmente acuosa significa que el aceite constituye menos del 20 % en peso del polímero de vinilamida y preferentemente menos del 10 o menos del 5 o menos del 1 % en peso.

El % en peso del polímero de vinilamida se basa en el peso total de la mezcla de reacción.

El % en peso del glioxal consumido se basa en el peso total de glioxal cargado.

Peso molecular para los fines de la invención significa peso molecular promedio en peso (Pm).

35 El peso molecular se determina por procedimientos convencionales tales como CEM. Por ejemplo, el peso molecular promedio puede determinarse mediante técnicas de calibración convencionales utilizando un tampón de acetato y las siguientes columnas: TSK PWXL (Guard + G6000 + G3000). Pueden utilizarse patrones de óxido de polietileno y de polietilenglicol para calibrar el conjunto de la columna.

40 En la mezcla de reacción pueden adicionalmente estar presentes otros materiales que son solubles o miscibles en agua. En la mezcla de reacción pueden estar presentes agentes quelantes, electrolitos tales como cloruro de sodio, tensoactivo y disolventes polares. En la mezcla de reacción pueden también estar presentes polímeros catiónicos de bajo peso molecular, por ejemplo polisacáridos, cloruro de polidialildimetilamonio (poliDADMAC) y poliaminas. También pueden estar presentes floculantes catiónicos inorgánicos, tales como cloruro férrico, sulfato de aluminio, cloruro de polialuminio y clorohidrato de aluminio, etc.

45 El polímero de vinilamida o el aducto formado pueden combinarse adicionalmente con un segundo polímero (diferente del polímero de vinilamida) que puede ser catiónico, aniónico, no iónico o anfótero. Por ejemplo, el polímero de polivinilamida glioxalada puede combinarse con una poliamina o poliaminopoliamida epiclorohidrina (PAE).

50 Por ejemplo, el segundo polímero puede ser catiónico y puede formarse a partir de monómeros catiónicos o potencialmente catiónicos descritos en el presente documento. El segundo polímero puede ser una base de Mannich, poliamina, polietilenimina, poliamidoamina/epiclorohidrina, productos de poliamina epiclorohidrina, polímeros

de dicianodiamida incluyendo poliamina-dicianodiamida y polímeros de polidicianodiamida formaldehído o almidón catiónico. Ejemplos adicionales podrían ser resinas de poliamida-epihalohidrina, tales como resinas de poliaminopoliamida-epihalohidrina que también son materiales catiónicos termoendurecibles utilizados para aumentar la resistencia en húmedo de los papeles.

## 5 Vinilamida

El término vinilamida se refiere a cualquier monómero de vinilo que contenga una funcionalidad amida incluyendo, pero no limitada a acrilamida, metacrilamida, N-metilacrilamida o cualquier otra acrilamida sustituida.

Síntesis de polímero de vinilamida de cadena principal

10 Los polímeros de vinilamida de cadena principal, que posteriormente se glioxalan por el procedimiento de la invención, pueden sintetizarse mediante polimerización por radicales libres o catálisis redox de un monómero de vinilamida y opcionalmente uno o más comonómeros iónicos o comonómeros no iónicos. También pueden incluirse en las formulaciones agentes reticulantes con múltiples funcionalidades vinilo polimerizables, para transmitir estructura al polímero de cadena principal. Puede utilizarse un agente de transferencia de cadenas, tal como hipofosfito de sodio, para controlar el peso molecular de las moléculas de polímero, así como para introducir ramificaciones.

15 El polímero de vinilamida hidrosoluble puede formarse por cualquier procedimiento de polimerización adecuado. Los polímeros pueden prepararse, por ejemplo, como polímeros en gel por polimerización en solución, polimerización en suspensión de agua-en-aceite o por polimerización en emulsión de agua-en-aceite. Los polímeros pueden producirse en forma de perlas por polimerización en suspensión o como una emulsión o dispersión de agua-en-aceite por polimerización en emulsión de agua-en-aceite, por ejemplo de acuerdo con un procedimiento definido por el documento EP-A-150933, el documento EP-A-102760 o el documento EP-A-126528.

20 Como alternativa, el polímero hidrosoluble puede proporcionarse como una dispersión en un medio acuoso. Ésta puede ser, por ejemplo, una dispersión de partículas de polímero de al menos 20 micrómetros en un medio acuoso que contenga un agente equilibrante como se proporciona en el documento EP-A-170394. Ésta también puede incluir, por ejemplo, dispersiones acuosas de partículas de polímero preparadas por polimerización de monómeros acuosos en presencia de un medio acuoso que contenga polímeros de baja viscosidad intrínseca disueltos tal como cloruro de poli dialil dimetil amonio y opcionalmente otros materiales disueltos, por ejemplo, electrolito y/o multi-hidroxi compuestos, por ejemplo polialquilenglicoles, como se proporciona en el documento WO-A-9831749 o el documento WO-A-9831748.

## 30 Peso molecular, estructura y composición del polímero de vinilamida

Los polímeros de vinilamida que se glioxalan por el procedimiento de la invención pueden ser de cualquier peso molecular obtenibles por procedimientos de síntesis de polímeros conocidos para los expertos en la materia. El polímero de vinilamida puede ser no iónico, catiónico, aniónico o anfótero. El polímero de vinilamida puede estar reticulado o estructurado.

35 El peso molecular promedio del polímero de vinilamida puede variar de 500 a aproximadamente 5.000.000 o incluso 10.000.000 Dalton.

40 El polímero de vinilamida de partida tiene un peso molecular promedio de al menos 500, pero preferentemente de al menos aproximadamente 10.000 a aproximadamente 5.000.000. Por ejemplo, se prevén de 50.000 a 2.000.000, de 70.000 a 1.000.000. El procedimiento de la invención permite la glioxalación de polímeros de vinilamida de aproximadamente 50.000 o más, aproximadamente 70.000 o más e incluso aproximadamente 85.000 o 100.000 o más. Los intervalos preferidos de peso molecular promedio son, por ejemplo, de 5.000 a aproximadamente 150.000, de 10.000 a aproximadamente 150.000 o de 25.000 a aproximadamente 150.000.

45 Son monómeros de vinilamida adecuados (met)acrilamida, (met)acrilamidas mono sustituidas C1-4 tales como N-metil (met)acrilamida, N-etil(met)acrilamida. Los monómeros de vinilamida más preferidos son acrilamida y metacrilamida.

El término (met)acrilamidas incluye tanto acrilamida como metacrilamida.

50 El contenido en vinilamida de los polímeros de la presente invención proporciona los sitios a los que se unen el agente reactivo a la celulosa o los sustituyentes de glioxal. La proporción mínima de unidades vinilamida que deberían estar presentes deberían ser suficientes de manera que el polímero glioxalado sea termoendurecible, de manera que el polímero glioxalado forme una película insoluble en agua cuando se deposite a partir de la solución acuosa sobre una placa de vidrio y se calienta durante 5 minutos a aproximadamente 105 °C.

Por tanto, el polímero de vinilamida (antes de la glicoxalación) debería estar formado por al menos aproximadamente el 10 % en peso de monómeros de vinilamida. Preferentemente, el polímero de vinilamida está formado por al menos aproximadamente el 20 a aproximadamente el 100 % en peso de monómeros de vinilamida. Por ejemplo, el polímero de vinilamida está al menos formado por aproximadamente el 20 a aproximadamente el 99 % en peso, al menos aproximadamente el 25 a aproximadamente el 90 % en peso de monómeros de vinilamida o al menos aproximadamente el 50 % en peso y mucho más preferentemente al menos aproximadamente el 70 % en peso de monómeros de vinilamida. El porcentaje en peso se basa en el peso del peso total de monómeros cargados para formar el polímero de vinilamida.

Una vez que los monómeros se polimerizan, se convierten en unidades incorporadas en el polímero.

Por tanto, pueden existir unidades en los polímeros de la presente invención que pueden conferir propiedades iónicas al polímero o los que actúan como diluyentes o espaciadores, o que confieren propiedades especiales, por ejemplo, una solubilidad en agua mejorada o reducida.

Los comonómeros iónicos, que pueden utilizarse junto con monómeros de vinilamida, pueden ser catiónicos, potencialmente catiónicos, aniónicos, potencialmente aniónicos o anfóteros. Cuando se utilizan comonómeros catiónicos, pueden utilizarse uno o más monómeros catiónicos y la cantidad total de monómero catiónico debería ser de manera que un aducto de glicoxal del copolímero de vinilamida sea auto-sustantivo a las fibras de celulosa en suspensión acuosa.

Se prefieren especialmente los comonómeros catiónicos ya que la carga catiónica proporciona sustantividad a la fibra de celulosa.

Los monómeros catiónicos o monómeros potencialmente catiónicos adecuados incluyen dialildialquilaminas, 2-vinilpiridina, (met)acrilatos de 2-(dialquilamino)alquilo, dialquilaminoalquil(met)acrilamidas, incluyendo las sales de adición de ácido y de amonio cuaternario de los mismos. Son ejemplos específicos de dichos monómeros catiónicos o monómeros potencialmente catiónicos cloruro de dialildimetilamonio, cloruro de (met)acrilolixietiltrimetilamonio (met)acrilato de dimetilaminoetilo, sal cuaternaria de cloruro de metilo, cloruro de 2-vinil-N-metilpiridinio, cloruro de (p-vinilfenil)-trimetilamonio, cloruro de (met)acrilato de 2-etiltrimetilamonio, 1-metacrilolil-4-metilpiperazina, poli(acrilamidas de Mannich, es decir, poli(acrilamida hecha reaccionar con aducto de dimetilamida formaldehído para proporcionar el cloruro de N-(dimetilaminometil) y (met)acrilamido propiltrimetil amonio.

Los monómeros potencialmente catiónicos pueden ser, por ejemplo, monómeros que proporcionar una carga catiónica en condiciones ácidas, tal como cuando se protona una funcionalidad amina sobre el monómero potencialmente catiónico.

La cantidad de comonómero catiónico puede variar de aproximadamente el 0 % a aproximadamente el 90 % en peso, de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 50 % en peso, de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 40, de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 30, de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 25 % en peso o de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 15 o aproximadamente el 10 % en peso. El porcentaje en peso se basa en el peso total de monómero o monómeros cargados para formar el polímero de vinilamida.

Además, los monómeros de vinilamida pueden copolimerizarse con vinil aminas terciarias tal como acrilato de dimetilaminoetilo o vinilpiridina. Los grupos amina terciaria pueden convertirse después en grupos amonio cuaternario por reacción con cloruro de metilo, sulfato de dimetilo o cloruro de bencilo para producir un polímero catiónico. Además, la poli(acrilamida puede volverse parcialmente catiónica por reacción con cloruro de glicidil dimetil amonio.

Pueden seleccionarse monómeros aniónicos adecuados entre materiales vinílicos ácidos, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido alil sulfónico, ácido vinil sulfónico, ácido itacónico, ácido fumárico, monómeros potencialmente aniónicos tales como anhídrido maleico y anhídrido itacónico y sus sales de metales alcalinos y de amonio, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y sus sales, estireno sulfonato de sodio y similares. Como alternativa, si el polímero de vinilamida de partida es poli(acrilamida, esta puede hidrolizarse parcialmente para conseguir cierto carácter aniónico y después funcionalizarse con el agente reactivo a la celulosa.

Pueden ser monómeros potencialmente aniónicos, por ejemplo, acrilamida, que cuando se hidroliza parcialmente forma un ácido que puede proporcionar carácter aniónico al polímero en condiciones básicas. Como alternativa, los monómeros potencialmente aniónicos pueden ser, por ejemplo, un monómero anhídrido, tal como anhídrido maleico o anhídrido itacónico, que puede hidrolizarse para formar el ácido correspondiente.

Como se ha indicado anteriormente, el polímero de vinilamida puede ser anfótero, es decir, el polímero puede incluir funcionalidad aniónica y catiónica. El polímero de vinilamida anfótero puede formarse a partir de monómeros tanto

- 5 aniónicos como catiónicos o, como alternativa, a partir de monómeros zwitteriónicos. Los diversos monómeros (aniónicos, catiónicos y/o zwitteriónicos) pueden hacerse reaccionar en cualquier relación de peso para formar el polímero de vinilamida anfótero. Es preferible que la carga predominante sobre el polímero de vinilamida anfótero formado sea catiónica. Por tanto, el % en moles de monómero catiónico domina sobre el % en moles de monómero aniónico incorporado en el polímero de vinilamida anfótero.
- 10 Pueden seleccionarse monómeros no iónicos adecuados, distintos de la vinilamida, entre el grupo que consiste en ésteres (met)acrílicos tales como (met)acrilato de octadecilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, metacrilato de metilo, (met)acrilato de hidroxietilo y acrilato de 2-etilhexilo; N-alquilacrilamidas, N-octil(met)acrilamida, N-terc-butil acrilamida, N-vinilpirrolidona, N,N-dialquil (met)acrilamidas tal como N,N'-dimetil acrilamida; estireno, acetato de vinilo, acrilatos y metacrilatos de hidroxialquilo tales como acrilato de 2-hidroxietilo y acrilonitrilo.
- 15 El polímero de vinilamida de partida o el aducto de polímero de vinilamida formado pueden estar reticulados, ramificados o estructurados de cualquier otro modo, o pueden ser lineales. Por ejemplo, el polímero de vinilamida de partida o el aducto de polímero de vinilamida formado pueden ser lineales, estar reticulados, transferidos de cadena o reticulados y transferidos de cadena (estructurados).
- 20 Los agentes reticulantes son normalmente agentes reticulantes polietilénicamente insaturados. Son ejemplos metilbis(met)acrilamida, cloruro de trialilamonio; cloruro de tetraalilamonio, diacrilato de polietilenglicol; dimetacrilato de polietilenglicol; N-vinilacrilamida; divinilbenceno; diacrilato de tetra(etilenglicol); cloruro de dimetilalilaminoetilacrilato de amonio; ácido dialiloxiacético, sal de Na; dialiloctilamida; triacrilato de etoxilato de trimetilpropano; N-alilacrilamida N-metilalilacrilamida, triacrilato de pentaeritrol y combinaciones de los mismos.
- 25 Pueden utilizarse otros sistemas para la reticulación en lugar de o además de los anteriores. Por ejemplo, puede conseguirse una reticulación covalente a través de grupos colgantes, por ejemplo mediante el uso de monómeros de epoxi o silano etilénicamente insaturados o mediante el uso de agentes reticulantes polifuncionales tales silanos, epoxis, compuestos de metales polivalentes u otros sistemas de reticulación conocidos.
- 30 Pueden utilizarse agentes de transferencia de cadenas para sintetizar el polímero de vinilamida de partida. Son agentes de transferencia de cadenas adecuados 2-mercaptoetanol; ácidos orgánicos de bajo peso molecular tales como ácido láctico, ácido fórmico, ácido málico o ácido butírico; alcohol isopropílico; tioácidos e hipofosfitos.
- Agente reactivo a la celulosa
- El agente reactivo a la celulosa comprenderá más de una funcionalidad aldehído.
- 35 Los agentes reactivos a la celulosa se seleccionan entre el grupo que consiste en glioxal, glutaraldehído, furano dialdehído, 2-hidroxidialdehído, succinaldehído, almidón de dialdehído, compuestos de diepoxi y combinaciones de los mismos.
- El glioxal es el agente reactivo a la celulosa preferido.
- La relación molar de la amida (en el polímero de vinilamida) al agente reactivo a la celulosa variará de aproximadamente 12:1 a aproximadamente 2:1, por ejemplo, de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 2,5:1, de aproximadamente 6:1 a aproximadamente 2,5:1 y de aproximadamente 6:1 a aproximadamente 3:1.
- 40 El contenido molar de amida en el polímero de vinilamida puede determinarse experimentalmente por procedimientos bien conocidos en la técnica o calcularse a partir de la composición de monómeros conocida.
- Condiciones de reacción
- Adición de base
- 45 La adición de base o el cambio de pH a más de 7 es el procedimiento más común de catálisis de la reacción de glioxalación. Preferentemente, se considera en general que un intervalo de pH de 7 a 13 es un ambiente catalítico para la reacción. Por ejemplo, un intervalo de pH de 8 a 12 es especialmente apropiado.
- Como alternativa, puede añadirse una solución concentrada de tampón de pH para mantener el pH.
- Concentración del polímero de vinilamida
- 45 Para los fines de la invención, la concentración de polímero de vinilamida se refiere a la vinilamida polimérica antes de la reacción con el agente reactivo a la celulosa o antes de la glioxalación.

El polímero de vinilamida puede formarse antes de la glioxalación.

El procedimiento de la presente invención se ha desarrollado para incorporar y aprovechar el comportamiento reológico inesperado observado en las reacciones de glioxalación de vinilamida cuando las concentraciones de polímero de vinilamida de las mezclas de reacción catalizadas están dentro de intervalos particulares. Una ventaja importante que es resultado de este procedimiento es que los aductos reactivos a la celulosa pueden formarse utilizando polímeros de vinilamida de partida de un Pm significativamente más alto que los permitidos por los procedimientos para la fabricación de aductos reactivos a la celulosa desvelados en la técnica anterior.

Además, existe una Concentración Crítica para cualquier polímero de vinilamida dado y la Concentración Crítica de un polímero de vinilamida coincide con el punto de inflexión en el comportamiento reológico de una solución de ese polímero de vinilamida durante la reacción de glioxalación. El punto de inflexión reológico puede definirse como el punto en una representación de la concentración de polímero de vinilamida frente al cambio en la viscosidad de la mezcla de reacción que es resultado de la glioxalación. El punto de inflexión y, por tanto, la Concentración Crítica, es el punto teórico en el que la pendiente de la línea de la representación invierte su dirección.

La Concentración Crítica para la glioxalación de un polímero de vinilamida particular se determina por medio de estudios empíricos que implican la glioxalación del polímero de vinilamida. Deberían realizarse múltiples glioxalaciones del polímero de vinilamida en un número de soluciones de reacción independientes, en las que cada solución tiene una concentración de polímero de vinilamida conocida y diferente que se expresa como un % en peso de la mezcla de reacción total. El comportamiento reológico o cambio en la viscosidad de una mezcla de reacción se mide a medida que transcurre la reacción de glioxalación y este cambio en la viscosidad puede ser ya sea un aumento continuo de la viscosidad o bien una disminución continua de la viscosidad a medida que transcurre la reacción o, incluso, ningún cambio importante en la viscosidad a medida que transcurre la reacción. Si la viscosidad tiende a aumentar a medida que transcurre la reacción, entonces se dice que la concentración de polímero de vinilamida en la mezcla de reacción está por encima de la Concentración Crítica para ese polímero de vinilamida. Si la viscosidad tiende a disminuir a medida que transcurre la reacción, entonces se dice que la concentración del polímero de vinilamida en la mezcla de reacción está por debajo de la Concentración Crítica para ese polímero de vinilamida. Si no se mide ningún cambio importante en la viscosidad a medida que transcurre la reacción, entonces la concentración de polímero de vinilamida en la solución de reacción está en o muy cerca de la Concentración Crítica de ese polímero de vinilamida.

Cuando se intenta determinar un valor derivado empíricamente de la Concentración Crítica de un polímero de vinilamida particular, es útil para un experimentador entender que la magnitud del cambio de viscosidad frente al grado de reacción de diversas mezclas de reacción disminuye a medida que las concentraciones reales del polímero de vinilamida se vuelven más próximas a la Concentración Crítica teórica para ese polímero de vinilamida particular.

La Concentración Crítica de un polímero de vinilamida particular está fuertemente influenciada por el peso molecular del polímero de vinilamida y, por tanto, es específica para polímeros de vinilamida con pesos moleculares específicos y con otras características equivalentes. También afectan a la Concentración Crítica otros factores incluyendo, pero no limitados a factores tales como la reticulación, ramificación u otra estructuración, la composición de monómeros, la ionicidad del polímero y la concentración iónica de la solución de reacción. Sin embargo, el peso molecular tiene, con diferencia, el impacto más profundo sobre el valor de la Concentración Crítica. Al considerar una composición específica de polímeros de vinilamida con todas las variables mantenidas constantes excepto el peso molecular, la representación de la concentración de polímero de vinilamida en la mezcla de reacción frente al peso molecular presenta una relación inversamente proporcional entre el peso molecular y la Concentración Crítica. A medida que aumenta el peso molecular de los polímeros de vinilamida, disminuye el valor de la Concentración Crítica.

Por tanto, la Concentración Crítica varía considerablemente entre polímeros de vinilamida de diferentes pesos moleculares medios. Por ejemplo, la Concentración Crítica puede variar de aproximadamente el 0,2 % a aproximadamente el 4,5 % en peso del polímero de vinilamida, de aproximadamente el 0,3 % a menos de aproximadamente el 4,0 % en peso, de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 3,5 o de aproximadamente el 1,0 a aproximadamente el 3,0 o de aproximadamente el 1,5 a aproximadamente el 2,5 % en peso del polímero de vinilamida. Se ha descubierto que los polímeros de vinilamida con la mayor eficiencia para el desarrollo de resistencia en papel tienen Concentraciones Críticas en el intervalo de aproximadamente el 1,0 % a aproximadamente el 3,0 %.

Como un ejemplo de cómo la Concentración Crítica varía con el peso molecular promedio en peso de los polímeros de vinilamida y considerando polímeros de vinilamida específicos constituidos por el 90 % en peso de acrilamida y el 10 % en peso de cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC) y sin que esté presente ningún compuesto en la mezcla de reacción distintos del polímero de vinilamida, glioxal, agua desionizada y una cantidad catalítica de hidróxido de sodio; un polímero con un Pm de aproximadamente 4.000.000 tiene una Concentración Crítica de aproximadamente el 0,35 % en peso de la mezcla de reacción y un polímero con un Pm de aproximadamente 13.000 tiene una Concentración Crítica de aproximadamente el 3,5 % de la mezcla de reacción.

5 Se han descubierto ventajas relacionadas con la composición y con el procedimiento cuando se operan procedimientos de glioxalación a o por debajo de la Concentración Crítica. También es posible conseguir las ventajas del procedimiento cuando la concentración de polímero de vinilamida está ligeramente por encima de la Concentración Crítica. Por ejemplo, la concentración puede estar aproximadamente 1 punto porcentual por encima de la Concentración Crítica y el aducto de polivinilamida glioxalada producido se beneficiará de un consumo más eficiente del glioxal reactante y de un mejor rendimiento sobre el papel, en comparación con los aductos producidos a concentraciones más altas conocidos anteriormente (normalmente del 8 al 12 % en peso).

10 Una de las ventajas del procedimiento de la invención es la capacidad de glioxalar un polímero de vinilamida de peso molecular promedio relativamente elevado sin gelificación prematura del aducto glioxalado. Por ejemplo, la mayor parte de la bibliografía ejemplifica reacciones de glioxalación en las que el polímero de vinilamida de partida tiene un peso molecular promedio que varía de 5.000 a aproximadamente 10.000 a concentraciones de polímero de vinilamida que varían del 8 al 12 % en peso. A estas concentraciones (8-12), la reacción de glioxalación de un polímero de vinilamida de partida de peso molecular relativamente elevado ( $\Rightarrow$  25.000) gelificará prematuramente provocando una glioxalación incompleta del polímero de partida y generando un gel insoluble. Mediante el uso del procedimiento de la invención, está disponible ahora un medio para glioxalar una polivinilamida de partida de peso molecular relativamente elevado ( $\Rightarrow$  25.000) lo que, a su vez, proporciona un mejor rendimiento sobre papel o cartón.

20 Someter diversas muestras de poliacrilamida glioxalada a condiciones que rompen los enlaces aldehído-amida permite determinar el Pm del polímero de partida o de "cadena principal". Esto puede hacerse sometiendo el polímero de vinilamida glioxalada a condiciones básicas durante un periodo de tiempo.

25 Dentro del ámbito de la invención, la concentración del polímero de vinilamida puede variar considerablemente, por ejemplo, menos del 4 % en peso, de aproximadamente el 0,1 a menos del 4, menos del 3,5, del 0,5 a aproximadamente el 3,5 % en peso del polímero de vinilamida, de aproximadamente el 1,0 a aproximadamente el 3,5 o de aproximadamente el 1,0 a aproximadamente el 3,0 o de aproximadamente el 1,5 a aproximadamente el 3,0 % en peso del polímero de vinilamida.

Además, la Concentración Crítica del polímero de vinilamida está generalmente en o por debajo del 5,0 por ciento en peso del polímero de vinilamida sobre la base del peso total de la solución de reacción de glioxalación cuando el peso molecular está por encima de 2000.

30 Ejemplos adicionales ilustrarán la relación entre la Concentración Crítica de polímero de vinilamida frente al peso molecular promedio en peso.

35 Un polímero de vinilamida de un peso molecular que varía de aproximadamente 1.000.000 a aproximadamente 4.000.000 proporcionará una Concentración Crítica que variará de aproximadamente el 1,0 a aproximadamente el 0,2 % en peso; un peso molecular que varía entre aproximadamente 25.000 y aproximadamente 175.000 mostrará una Concentración Crítica que variará de aproximadamente el 2,5 a aproximadamente el 1,1 % en peso; y un peso molecular que varía de aproximadamente 2.000 a aproximadamente 15.000 variará de aproximadamente el 5,0 a aproximadamente el 35 % en peso.

#### Porcentaje de glioxal consumido

40 Los procedimientos anteriores que se realizan en ambientes sustancialmente acuosos no han sido capaces de conseguir un uso eficiente del glioxal reactante y, normalmente, consumen solo aproximadamente el 50 % en peso del total de glioxal cargado.

El glioxal consumido se determina midiendo el glioxal residual (glioxal no unido) que permanece en la mezcla de reacción de glioxalación. La reacción continúa hasta que al menos el 50 % del glioxal total se ha consumido, y la reacción puede también continuar de forma útil hasta que tanto como el 90 % o más del glioxal total se consume en la reacción. El procedimiento de análisis se describe en la sección de Ejemplos.

45 Además, un procedimiento para determinar la cantidad de glioxal unido en el aducto de polímero de vinilamida glioxalada se describe en *Analytical Biochemistry*, Vol. 81, páginas. 47-56.

El consumo de glioxal es de al menos aproximadamente el 40 % en peso o incluso de al menos el 60, el 65, el 75, el 85 o el 90 % en peso del glioxal reactante durante el evento de la reacción catalizada.

El glioxal reactante es la cantidad de glioxal total cargado antes, durante o después de la reacción catalizada.

50 El glioxal puede cargarse en cualquier número de aumentos antes o durante la reacción.

Control de la formación del aducto

5 En procedimientos de la técnica anterior, la formación del aducto entre el polímero de vinilamida y el glioxal se controla midiendo la viscosidad de la reacción en el transcurso del tiempo. Una vez que se consigue un cierto aumento de la viscosidad para un polímero de vinilamida particular, la reacción se interrumpe rápidamente por dilución y/o adición de ácido.

10 Sin embargo, el procedimiento de acuerdo con la presente invención solo muestra un aumento muy moderado de viscosidad, un ligero descenso de viscosidad o ningún aumento en absoluto. El inventor ha observado que a medida que transcurre la glioxalación del polímero de vinilamida durante el procedimiento de la invención, la turbidez de la solución de reacción aumenta. Por tanto, el presente procedimiento de la invención puede seguir la reacción de glioxalación con un turbidímetro o un viscosímetro.

Por tanto, la formación del aducto puede determinarse midiendo el cambio de turbidez o viscosidad de la reacción acuosa al inicio de la reacción o  $T_0$  y en un punto final predeterminado  $T_f$  ( $T_f - T_0$ ).

15 El punto final predeterminado es, por ejemplo, un aumento deseado de turbidez (medida de la glioxalación) para un polímero de vinilamida particular. Por tanto, por ejemplo, un polímero de vinilamida con un peso molecular promedio de 100.000 puede proporcionar una turbidez de 0 a 5 NTU (unidades nefelométricas) al principio de la reacción ( $T_0$ ) y un cambio de turbidez de entre 2 y 1000 NTU en el punto final predeterminado. Una vez que la turbidez de la mezcla de reacción ha aumentado en aproximadamente 2 a 1000 NTU, la reacción puede interrumpirse rápidamente para impedir la reacción adicional.

20 Las mediciones de turbidez son especialmente importantes cuando la reacción tiene lugar a o por debajo de la Concentración Crítica.

Los viscosímetros y turbidímetros son bien conocidos en la técnica. Por ejemplo, el turbidímetro SURFACE SCATTER 7SC es un instrumento de control continuo diseñado para medir la turbidez en fluidos. El diseño del instrumento se basa en el principio nefelométrico, donde se mide la luz dispersada por las partículas suspendidas en el fluido para determinar la cantidad relativa de materia en partículas en el fluido.

25 En los procedimientos de la invención donde se produce un cambio de viscosidad (aumento o disminución), el grado de la reacción puede controlarse mediante el cambio de viscosidad.

30 La viscosidad se mide normalmente durante la reacción utilizando el adaptador UL para un viscosímetro de la serie BROOKFIELD LV. El adaptador UL no tiene número de huso. Solo es posible un ajuste. La base de la cubeta del adaptador se retira y el conjunto se coloca directamente en la mezcla de reacción. Las mediciones de viscosidad se registran automáticamente cada segundo durante la duración de la reacción catalizada. El viscosímetro se regula a una velocidad de 60 rpm y la temperatura de la mezcla de reacción se mantiene a 25 °C.

Modo discontinuo o continuo

35 Los polímeros de polivinilamida reactivos a la celulosa pueden sintetizarse de un modo discontinuo o continuo. El procedimiento de la invención es particularmente favorable para su implementación en un reactor continuo con capacidad de medición del pH en el sitio de fabricación del papel.

El reactor continuo puede ser un reactor tubular.

40 Otras variables que afectan a la velocidad de glioxalación incluyen, pero no se limitan a, pH, temperatura, peso molecular del polímero de vinilamida, concentración de la mezcla de reacción, relación molar entre el polímero de vinilamida y glioxal, constitución molar de amida del polímero de vinilamida y la presencia de sustancias que interfieren con la reacción.

La reacción se realiza normalmente a temperatura ambiente. Sin embargo, la reacción puede realizarse por el procedimiento de la invención en un amplio intervalo de temperaturas.

La duración de la reacción variará dependiendo de la concentración, la temperatura y el pH, así como de otros factores.

45 Otros aditivos convencionales que pueden añadirse a la reacción de glioxalación son agentes quelantes para retirar inhibidores de la polimerización, ajustadores del pH, iniciadores, tampones, tensioactivos y otros aditivos convencionales.

Aplicación del aducto de polímero de vinilamida

5 Los polímeros preparados por el procedimiento de la invención pueden utilizarse en la fabricación de papel como soluciones acuosas diluidas. Las soluciones acuosas pueden aplicarse a papel preformado mediante el procedimiento de la cuba o de impregnación o añadiendo las soluciones directamente a las suspensiones fibrosas para la fabricación de papel en cualquier punto del procedimiento de fabricación de papel en el que se apliquen habitualmente resinas resistencia tanto en húmedo como en seco.

Los aductos de polivinilamida reactivos a la celulosa de la invención pueden aplicarse o incorporarse en la parte húmeda del procedimiento de fabricación de papel o pueden aplicarse al papel húmedo.

10 El aducto glioxalado puede añadirse en la materia prima gruesa o delgada. Cuando se añade a la materia prima delgada puede añadirse antes de la bomba de alimentación.

Se transmite una cantidad sustancial de resistencia en húmedo y en seco cuando al material del papel se le aplica una cantidad tan pequeña como aproximadamente el 0,05 % en peso de la polivinilamida glioxalada, en base al peso de fibra en seco del material de papel.

15 Por ejemplo, se prevé el uso de dosificaciones de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 20 libras (0,05-10 kg/tonelada métrica) de polímero seco por tonelada de material de papel seco, de aproximadamente 1 a aproximadamente 12 libras (0,5-6 kg/tonelada métrica), de aproximadamente 1 a aproximadamente 9 libras (0,5-4,5 kg/tonelada métrica), de aproximadamente 1 a aproximadamente 8 libras (0,5-4 kg/tonelada métrica) de polímero seco por tonelada de material de papel seco. Más normalmente, se prevén intervalos de 1,5 a aproximadamente 6 libras (1,0-3 kg/tonelada métrica) de polímero en seco por tonelada de material de papel seco. La aplicación del aducto al papel o cartón seco puede lograrse por cualquier medio convencional. Los ejemplos incluyen, pero no se limitan a, el recubrimiento por prensa de encolado, almohadillado, pulverización, inmersión, impresión o en cortina.

Los polímeros descritos son absorbidos por las fibras para la fabricación del papel a valores pH que varían de aproximadamente 3,5 a aproximadamente 8.

25 Los siguientes ejemplos describen ciertas realizaciones de la presente invención, pero la invención no se limita a ellos.

**Ejemplos**

Determinación de la Concentración Crítica para polivinilamidas de Pm variable

30 Se sintetizó un conjunto de siete polímeros de vinilamida de composición equivalente con pesos moleculares promedio en peso variables. Los siete polímeros eran todos copolímeros del 90 % en peso de acrilamida y el 10 % en peso de DADMAC. Los pesos moleculares promedio en peso de estos siete polímeros se muestran en la tabla a continuación.

Las muestras A, B, C y D se sintetizaron mediante polimerización en suspensión heterogénea y las muestras E, F y G se sintetizaron mediante polimerización en solución acuosa.

35 El peso molecular promedio se determinó para las muestras A y B utilizando un detector de dispersión de luz de multi-ángulo DWAN en combinación con un detector del índice de refracción diferencial. En el experimento de dispersión de luz, la cantidad de luz dispersada en un ángulo dado era directamente proporcional a la masa molar promedio en peso y a la concentración. Se utilizó una representación de Zimm de segundo orden para generar datos de masa molar con un valor  $dn/dc$  (aumento de índice de refracción específico) de 0,1800 (ángulos 4-15).

40 Para las muestras C a G el peso molecular promedio se determinó por técnicas de calibración convencionales utilizando tampón acetato y las siguientes columnas: TSK PWXL (Guard + G6000 + G3000). Se utilizaron patrones de óxido de polietileno y de polietilenglicol para calibrar el conjunto de columnas.

TABLA 1

Pm del polímero de vinilamida							
Muestra	A	B	C	D	E	F	G
Pm	3,93°MM	1,36°MM	585 M	331 M	140 M	64 M	13 M

Glioxalación a diferentes concentraciones para determinar la Concentración Crítica

Se prepararon tres mezclas de reacción acuosas separadas de cada uno de los tres polímeros de vinilamida, "B", "E" y "G", en concentraciones en estrecha proximidad a la Concentración Crítica anticipada para cada uno de los polímeros. Se añadió suficiente glioxal a cada una de las nueve soluciones de polímero de manera que se estableciera para cada una relación molar amida:glioxal de 4:1. Para cada solución de polímero, se añadió gota a gota solución acuosa al 5 % en peso de hidróxido de sodio y se continuó hasta que el pH de la solución alcanzó un valor de 9,2. Se administraron pequeñas adiciones de hidróxido de sodio según fuera necesario para mantener un pH casi constante de 9,2 durante 30 minutos. A intervalos de 5 minutos, durante el tiempo de reacción de 30 minutos, incluyendo el tiempo cero, se recogieron muestras de 20 ml de los vasos de precipitado de reacción y se inactivaron inmediatamente disminuyendo el pH a 4,0 con ácido sulfúrico diluido. En total, se recogieron siete muestras para cada mezcla de reacción de polímero. La viscosidad de las siete muestras de cada una de las mezclas de reacción se midió utilizando un viscosímetro de nivel suspendido SCHOTT de Tipo 2 y se registró en centistokes.

En el caso de la totalidad de los tres polímeros, los resultados de la Tabla 2 muestran que la Concentración Crítica se encontraba entre dos de las tres concentraciones ensayadas.

TABLA 2

Muestra n.º	Muestra B			Muestra E			Muestra G		
	0,60 %	0,80 %	1,60 %	1,25 %	1,50 %	1,75 %	3,2 %	3,6 %	4,0 %
1	3,25	5,12	Gelificada*	2,11	2,30	2,65	1,75	1,81	1,94
2	2,67	5,10	-	2,11	2,25	2,72	1,75	1,84	2,14
3	2,62	5,22	-	2,04	2,23	2,81	1,73	1,85	2,17
4	2,60	5,28	-	1,98	2,22	2,93	1,71	1,87	2,23
5	2,56	5,34	-	1,87	2,19	3,05	1,70	1,87	2,31
6	2,43	5,81	-	1,81	2,19	3,17	1,69	1,87	2,32
7	2,35	6,58	-	1,74	2,16	3,26	1,67	1,88	2,38

\* A una concentración de 1,6 % la mezcla de reacción de la muestra B gelificó antes de que pudiera recogerse e inactivarse una muestra

La Concentración Crítica para:

la Muestra B se encuentra entre el 0,6 y el 0,8 %;  
 la Muestra E se encuentra entre el 1,50 y el 1,75 %;  
 la Muestra G se encuentra entre el 3,20 y el 3,6 % de concentración de polímero de vinilamida sobre la base del peso total de la mezcla de reacción.

Se ensayaron muestras de los polímeros de vinilamida glioxaladas "B", "E" y "G", que se glioxalaron por el procedimiento descrito anteriormente, a concentraciones de polímero de vinilamida acuosas del 0,6 %, el 1,25 % y el 3,2 % (todas ellas por debajo de la Concentración Crítica) respectivamente, para determinar la eficiencia de refuerzo en seco. Como punto de referencia se incluyó en el análisis un producto de polivinilamida glioxalada disponible en el mercado. Los resultados de la tabla 3 muestran la eficiencia de refuerzo en seco de cada aducto cuando se añadió en una proporción de 6 libras en seco de aducto por tonelada en seco de papel (3 kg/tonelada métrica).

El sustrato de celulosa utilizado para el ensayo se obtuvo en una máquina para la fabricación de cartón protector con una corriente del 100 % de materia prima procedente del consumidor. Para este ensayo se prepararon hojas con un peso de 140 gramos por metro cuadrado.

TABLA 3

Aditivo	Ninguno	Aducto de "B"	Aducto de "E"	Aducto de "G"	Producto comercial *
Carga en kg	8,55	8,59	9,34	9,14	8,99

\* El producto comercial tiene un Pm de aproximadamente 10.000 y una relación molar de glioxal a amida de aproximadamente 1 a aproximadamente 2,5.

Ejemplos comparativos

5 Se siguió el procedimiento de glioxalación del ejemplo 1 de la Patente de los EE.UU. N.º 3.556.932. El polímero de vinilamida tenía un Pm de 10.000. El polímero de cadena principal tenía el 91 % en peso de acrilamida y el 9 % en peso de cloruro de dialildimetilamonio. Se retiró una muestra etiquetada como "1" de la mezcla de reacción una vez que la viscosidad había alcanzado un nivel de "C" (una viscosidad de Gardner-Holdt de C como una solución al 11 % en peso a 30 °C en la escala del viscosímetro de burbuja y el pH de la muestra se disminuyó a 3,5 para interrumpir rápidamente la reacción. La mezcla de reacción se dejó reaccionar adicionalmente hasta que se produjo gelificación. 10 Una muestra del material gelificado, etiquetada como "2" se procesó en un mezclador de laboratorio para licuar la muestra y la muestra se inactivó rápidamente a un pH de 3,5. La muestra etiquetada como "1" se consideró como una muestra producida mediante tecnología de la técnica anterior y la muestra etiquetada como "2" se consideró como el límite absoluto de reacción práctica de glioxal que podía conseguirse mediante la técnica de la técnica anterior, ya que esta muestra había alcanzado el punto de gelificación.

15 El procedimiento de glioxalación de la invención se realizó a una concentración del 2,0 % de sólidos en el mismo polímero de cadena principal utilizado en el ejemplo comparativo anterior.

De este procedimiento de glioxalación, se recogió una muestra etiquetada como "3" y se inactivó rápidamente a un pH de 3,5, después de que hubiera reaccionado a un nivel de turbidez de 25 NTU.

Las unidades NTU se determinan utilizando el turbidímetro HACH 21 OOP.

Determinación del porcentaje de glioxal consumido

20 Todas las muestras se ajustaron a una concentración del 2,0 % antes del análisis respecto al glioxal residual, y sobre la base de esta concentración del 2,0 % de sólidos, cada una de las muestras "1", "2" y "3" contenían una cantidad equivalente del glioxal antes del comienzo de la reacción de glioxalación.

25 La polivinilamida glioxalada disponible en el mercado se incluyó con las otras muestras para el análisis del glioxal residual. Como ésta era una muestra comercial, los inventores desconocían la cantidad real de glioxal añadido a este producto antes de la reacción de glioxalación. Por tanto, no pudo determinarse ningún porcentaje de glioxal reaccionado.

30 El porcentaje de glioxal residual se determinó a partir de soluciones acuosas al 2 % en peso de las polivinilamidas glioxaladas. El glioxal residual se retiró del polímero glioxalado por diálisis a través de un tubo de membrana 3500 PMCO. Se derivatizaron 10 ml de muestra dializada por adición de 2,0 ml de clorhidrato de O-(2,3,4,5,6-pentafluorbencil)-hidroxiamina (6,6 mg/ml) durante aproximadamente 2 horas. Después, el glioxal se extrajo de la solución de diálisis utilizando hexano-dietiléter 1:1. El análisis del extracto se completó mediante cromatografía de gases en un instrumento HP 5890 GC n.º 6 utilizando una columna DB 5 15 M de 0,53 mm de diámetro interior y 1,5 µm df. Una vez que se determinó el glioxal residual y una vez conocida la cantidad de glioxal anterior a la reacción, el porcentaje de glioxal consumido pudo calcularse como en la Tabla 4 a continuación.

35 TABLA 4

Etiqueta de la muestra	Glioxal residual detectado (% en peso)	Glioxal anterior a la reacción (% en peso)	Porcentaje de glioxal reactante consumido
"1"	0,176	0,31	43,2 %
"2"	0,203	0,31	34,5 %
"3"	0,059	0,31	81,0 %

(continuación)

Etiqueta de la muestra	Glioxal residual detectado (% en peso)	Glioxal anterior a la reacción (% en peso)	Porcentaje de glioxal reactante consumido
Muestra comercial	0,362	Desconocido	Desconocido
La muestra "3" mostró casi el doble de porcentaje en peso de glioxal consumido que la muestra "1".			

5 Los resultados de la Tabla 5 muestran la eficiencia de refuerzo en seco de los aductos "1" y "3" cuando se añadieron en una proporción de 6 libras en seco de aducto por tonelada en seco de papel (3 kg/tonelada métrica). El sustrato de celulosa utilizado para el ensayo se obtuvo en una máquina para la fabricación de cartón protector con una corriente del 100 % de materia prima procedente del consumidor. Para este ensayo se prepararon hojas con un peso de 140 gramos por metro cuadrado.

TABLA 5

Aditivo	Ninguno	Aducto de "1"	Aducto de "3"
Carga en kg	8,55	8,98	9,18

Comparaciones experimentales en la máquina de papel

Ejemplo 1

10 Un polímero de vinilamida de Pm 100.000 formado a partir de acrilamida y cloruro de dialildimetilamonio en una relación de peso de 90/10 se glioxiló de acuerdo con la invención. La reacción de glioxalación se realizó al 2 % en peso de sólidos con la concentración de polímero de vinilamida a aproximadamente el 1,7 % en peso. La relación molar amida:glioxal para la reacción de glioxalación era de 4:1. La viscosidad de partida antes de la glioxalación es  
 15 era 4,05 cps. La viscosidad después de la glioxalación era de 4,75 cps. La reacción se siguió mediante el control de la turbidez. La turbidez de partida era de 4,4 NTU y la turbidez final era de 13,1 NTU.

Ejemplo 2

20 El ejemplo 2 era una polivinilamida glioxalada comercializada con el nombre BAYSTRENGTH 3000. Para demostrar la efectividad del producto glioxalado producido por el procedimiento de la invención (ejemplo 5) con respecto a otros polímeros de vinilamida glioxaladas conocidos (ejemplo 6), ambos productos se aplicaron como agentes de resistencia en seco al material de papel y las propiedades resultantes del papel se examinan en la Tabla 6 a continuación.

25 El papel se produjo en una cinta fourdrinier de dos capas con Bellbond (15 % capa superior: 85 % capa inferior) a una velocidad del carrete de 2100 pies/min. El material de papel consistía en un 80 % de fibra Kraft virgen y un 20 % de OCC, un 1 % de sólidos, una carga de material de papel de -350 miliequivalentes por litro, una conductividad de 3000 microSeimens y un pH en la caja de cabeza de 5,1.

30 Un polímero de vinilamida glioxalada formado por el procedimiento de la invención (ejemplo 1) y un polímero de vinilamida glioxalada convencionalmente (comparación del ejemplo 2) se añadieron por separado al material de papel en la materia prima delgada antes de la bomba de alimentación. Las muestras de aducto glioxalado se aplicaron en proporciones de 1 libra/tonelada y 3 libra/tonelada para cada una (sobre la base del peso en seco del material de papel). El papel resultante se caracterizó por mediciones de resistencia a la tracción, aplastamiento de anillo, Concora y compresión STFI. El Ejemplo 1 era una polivinilamida glioxalada. La polivinilamida base antes de la glioxalación tenía un peso molecular promedio de -100.000 y estaba formada por 90/10 (porcentaje en peso sobre la base del peso total de polímero) de acrilamida y cloruro de dialildimetilamonio.

35 Los resultados de la Tabla 6 comparan las propiedades del papel utilizando el producto de la invención (ejemplo 1) y un producto conocido (ejemplo 2).

TABLA 6

Dosificación	Aplastamiento de anillo <sup>1</sup>		Tracción MD <sup>2</sup>		STFI <sup>3</sup>		Concora <sup>4</sup>	
Testigo	1,173		1,247		37,569		1,592	
	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 1	Ej. 2
1 lb/ton*	1,246	1,209	1,379	1,331	39,611	38,501	1,756	1,679
3 lb/ton*	1,266	1,254	1,384	1,377	38,319	38,304	1,895	1,732

1. El aplastamiento de anillo se determinó utilizando un MESSMER BUCHEL CRUSH TESTER modelo K440 de acuerdo con el procedimiento TAPPI T 822. El aplastamiento de anillo es un ensayo físico de la resistencia del papel. (Cuanto mayor sea mejor).

2. La Tracción MD se determinó utilizando un aparato INSTRON modelo 5565 de acuerdo con el procedimiento PATPAC D34.

3. La compresión STFI se determinó utilizando un aparato MESSMER-BÜCHEL modelo K455, de acuerdo con el procedimiento TAPPI T 826.

4. Concora se determinó utilizando un aparato Medium Flutter Modelo N.º JKB de acuerdo con el procedimiento TAPPI T 809.

El producto producido por el procedimiento de la invención proporcionó un uso más eficiente de la poliacrilamida glioxalada.

Ejemplo 3

5 Técnica de laboratorio para determinar el peso molecular de partida del polímero de polivinilamida

El siguiente experimento tenía por objetivo someter diversas muestras de poliacrilamida glioxalada a condiciones que rompieran enlaces aldehído-amida y proporcionaran un polímero con el mismo Pm que el polímero de partida o de "cadena principal".

10 Se utilizó un polímero del 91 % de acrilamida/9 % de DADMAC (etiquetado como Muestra A) de Pm = 100.561 para formar un aducto glioxalado por el procedimiento de la invención. El polímero se diluyó con agua y glioxal de manera que se consiguió una relación molar de amida a glioxal de 4 a 1 y el total de sólidos de la mezcla de reacción era del 2,0 %. La reacción se catalizó por adición de hidróxido de sodio diluido para subir el pH de la solución a 9,5. Se controló la turbidez de la solución de reacción y, después de conseguirse un aumento neto de la turbidez de 50 NTU,

15 Este aducto así formado se etiquetó como Muestra B.

A la Muestra B se le añadió suficiente hidróxido de sodio diluido para subir el pH de la solución a 12,6 y se mantuvo el pH en este nivel durante 30 minutos. Después de 30 minutos, el pH se devolvió a 3,5 por adición de ácido sulfúrico diluido y esta solución se etiquetó como Muestra C. La tabla 7 proporciona las determinaciones de Pm para las muestras A a C.

20

TABLA 7

Muestra	A	B	C
Pm*	100.578	298.269	100.661
* Determinado por procedimientos de CEM convencionales			

Los resultados para las Muestras A, B y C anteriores indican que mantener el pH de un aducto glioxalado en 12,6 durante 30 minutos hizo que el Pm del aducto se invirtiera de nuevo al del polímero de partida antes de la formación del aducto.

25 Una muestra de poliacrilamida glioxalada preparada por otro procedimiento de la técnica anterior y comercializada con el nombre comercial Raisabond Plus 7118, se etiquetó como muestra D. Una porción de la muestra D se mezcló con agua para formar una solución con un contenido en sólidos del 2 %. Se añadió hidróxido de sodio diluido a la solución para aumentar el pH a 12,6. El pH se mantuvo en 12,6 durante 30 minutos, después de lo cual se bajó el pH a 3,5 por adición de ácido sulfúrico diluido. Esta solución se etiquetó como muestra E.

TABLA 8

Muestra	D	E
Pm*	347.937	10.503
* Determinado por procedimientos CEM convencionales		

Los resultados para las muestras D y E indican que el Pm del polímero de partida, Raisabond Plus 7118, era de aproximadamente 10.000.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para la preparación de un aducto de polivinilamida funcionalizado reactivo a la celulosa, que comprende hacer reaccionar una mezcla de reacción sustancialmente acuosa de un polímero de vinilamida y un agente reactivo a la celulosa para formar el aducto, en donde la concentración del polímero de vinilamida es inferior, igual a o no superior al 1 % por encima de una Concentración Crítica y la Concentración Crítica se define como la concentración del polímero de vinilamida por encima de cuya Concentración Crítica la viscosidad aumenta para la mezcla de reacción que es resultado del progreso hacia adelante de la formación de aducto y por debajo de cuya Concentración Crítica, la viscosidad disminuye para la mezcla de reacción que es resultado del progreso hacia adelante de la formación de aducto.
- 10 2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 para la preparación de un aducto de polivinilamida funcionalizado reactivo a la celulosa, que comprende hacer reaccionar una mezcla de reacción sustancialmente acuosa que comprende un polímero de vinilamida y un agente reactivo a la celulosa para formar el aducto, en donde la concentración del polímero de vinilamida es inferior al 4 por ciento en peso de la mezcla de reacción en cualquier etapa durante la reacción de aducto.
- 15 3. Una resina termoendurecible de polivinilamida glioxalada hidrosoluble obtenida por el procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2.
4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2 en el que el agente reactivo a la celulosa comprende más de una funcionalidad aldehído
- 20 5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el agente reactivo a la celulosa es glioxal, glutaraldehído, furano dialdehído, 2-hidroxiadipaldehído, succinaldehído, almidón de dialdehído, compuestos de diepoxi y combinaciones de los mismos.
6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2 en el que el polímero de vinilamida es un homopolímero o un copolímero formados a partir de (met)acrilamida o una (met)acrilamida sustituida.
- 25 7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2 en el que el polímero de vinilamida es no iónico, catiónico, potencialmente catiónico, aniónico, potencialmente aniónico y/o anfótero.
8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el polímero de vinilamida es catiónico y se forma a partir de un monómero o un monómero potencialmente catiónico, monómero catiónico que se selecciona entre el grupo que consiste en dialildialquil aminas, (met)acrilatos de (dialquilamino)alquilo, 2-vinilpiridinas, (dialquilamino)alquil(met)acrilamidas, cloruro de (p-vinilfenil)trimetilamonio y 1-metacriloil-4-metil piperazina incluyendo las sales de adición de ácido y de amonio cuaternario de los mismos.
- 30 9. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el polímero de vinilamida se forma a partir del 0,1 al 40 por ciento en peso de la (met)acrilamida o de un monómero de (met)acrilamida sustituida.
10. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2 en el que el polímero de vinilamida o el aducto de polivinilamida son lineales, reticulados, transferidos de cadena o reticulados y transferidos de cadena (estructurados).
- 35 11. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el polímero de vinilamida o el aducto polivinilamida se reticulan usando al menos un monómero difuncional seleccionado entre el grupo que consiste en bis(met)acrilamida de metileno; cloruro de trialil amonio; cloruro de tetraalil amonio; diacrilato de polietilenglicol; dimetacrilato de polietilenglicol; N-vinil acrilamida; divinilbenceno; diacrilato de tetra (etilenglicol); cloruro de dimetilalilaminoetilacrilato de amonio; sal de Na de ácido dialiloxiacético; dialiloctilamida; triacrilato de etoxilato de trimetilolpropano; N-alilacrilamida; N-metilalilacrilamida; triacrilato de pentaeritritol y combinaciones de los mismos.
- 40 12. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, que contiene adicionalmente además del polímero de vinilamida, un polímero catiónico.
13. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2 en el que la vinilamida se hidroliza parcialmente o se convierte parcialmente en una base de Mannich.
- 45 14. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2 en el que el polímero de vinilamida es un copolímero de (met)acrilamida y haluro de dialildimetilamonio.
15. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2 en el que el glioxal puede añadirse antes de que se catalice la reacción o puede añadirse como dos o más adiciones separadas antes, durante o después de la reacción catalizada.
- 50 16. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2 en el que la reacción se realiza de forma continua o en modo discontinuo.

17. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2 en el que el peso molecular promedio del polímero de vinilamida es de 500 a 5.000.000.

5 18. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2 en el que la formación de aducto se determina midiendo un cambio en la turbidez o la viscosidad de la reacción acuosa y el cambio en la turbidez o la viscosidad es la diferencia en la turbidez o la viscosidad de la reacción acuosa en el inicio de la reacción y en un punto final predeterminado.

19. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2 en el que la concentración de vinilamida es inferior al 4 por ciento en peso de la mezcla de reacción total y el peso molecular promedio en peso del polímero de vinilamida de partida es de entre 1.000 y 30.000.

20. Un papel o un cartón que incorporan el aducto obtenido por el procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2.