

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 610 614**

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 11173866 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.10.2016 EP 2386580**

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 2 610 614 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 una composición de polímero termoestable de polivinilamida-glioxalada sustancialmente acuosa que comprende un producto de reacción de un polímero de vinilamida y glioxal, en la que el polímero de vinilamida tiene un peso molecular promedio de al menos aproximadamente 30.000 a al menos aproximadamente 5.000.000 en el que se ha consumido al menos un 40 % en peso del glioxal total y no contiene sustancialmente ningún líquido orgánico.

**Antecedentes de la invención**

10 Se practica ampliamente el uso de polímeros sintéticos solubles en agua como aditivos finales en húmedo para el fortalecimiento de papel y cartón. También es común el uso de copolímeros de vinilamida solubles en agua reactivos con celulosa como agentes de fortalecimiento de papel. Una clase particular de adyuvantes de fortalecimiento de polímero de vinilamida incluye polímeros de vinilamida que son modificados con glioxal o agentes reactivos con celulosa de tal manera que sean termoestables.

15 La patente estadounidense n.º 3.556.392 describe la síntesis de polímeros de vinilamida solubles en agua que han reaccionado con glioxal usados como agentes de fortalecimiento de papel. Los polímeros de vinilamida pueden contener comónmeros iónicos u otros comónmeros que confieren funcionalidades específicas a los polímeros para mejorar la afinidad por la celulosa. El armazón de polímero de vinilamida se hace reaccionar con glioxal suficiente para formar un aducto termoestable. La reacción se cataliza por el aumento del pH de la solución de  
20 reacción hasta aproximadamente 8 y cuando se observa un ligero aumento en la viscosidad de la solución, el pH se baja hasta aproximadamente 7 para ralentizar el proceso de la reacción. Cuando se alcanza un objetivo de viscosidad predeterminado, la reacción se interrumpe bajando el pH hasta aproximadamente 3,5 a 4. El grado de funcionalización del polímero de vinilamida con glioxal se controla mediante medición del aumento en la viscosidad de la solución de reacción usando los viscosímetros de burbuja de Gardner-Holdt. El documento U.S. 3.556.392  
25 enseña que tras 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 funciona como adyuvante de fortalecimiento.

La patente estadounidense n.º 3.556.392 enseña que el producto terminado de la técnica anterior formará un gel insoluble cuando madura durante 8 días a 23 °C y a una concentración de un 9 % de sólidos.

30 La patente estadounidense n.º 4.217.425 desvela un adyuvante de fortalecimiento hecho de una combinación acuosa de homopolímero de acrilamida, poliDADMAC (cloruro de polidialildimetil amonio) y glioxal. La mezcla de reacción se cataliza mediante la aplicación de condiciones ligeramente alcalinas y la viscosidad de la solución se controla hasta que se haya alcanzado un aumento predeterminado de la viscosidad; momento en el que la reacción "se destruye" bajando el pH hasta aproximadamente 4. En el Ejemplo 1 de la patente estadounidense n.º 4.217.425,  
35 el polímero de acrilamida, el polímero de DADMAC y el glioxal se mezclan en la solución en condiciones alcalinas. Después de 360 minutos, la viscosidad de la solución se mide como 17 cps, después de 400 minutos la viscosidad es 32 cps y después de 415 minutos la viscosidad es 55 cps. El aumento del peso molecular se mide como un aumento de la viscosidad en solución.

40 La patente estadounidense n.º 4.605.702 enseña un agente de fortalecimiento de papel hecho por glioxalación de un polímero de acrilamida catiónica con un peso molecular en el intervalo de 500 a 6000. Esta patente se basa en una pérdida de la resistencia en húmedo mejorada con el paso del tiempo en comparación con las divulgaciones anteriores. Un viscosímetro se usa para medir el aumento de la viscosidad en solución como los progresos de la reacción de glioxalación.

45 La publicación estadounidense n.º 20050187356 enseña una polivinilamida-glioxalada que se basa en tener una estabilidad de almacenamiento potenciada resultante de adiciones múltiples de glioxal y la adición de un eliminador de aldehído. El armazón de polímero está glioxalado a un pH de 8 hasta que la viscosidad alcanza 12 cps, momento en el que el pH de la reacción se baja hasta 7,1 a 7,2. La reacción continúa a una velocidad moderada hasta que se ha alcanzado una viscosidad de 54 cps, momento en el que la reacción se interrumpe por adición de ácido sulfúrico para bajar el pH hasta aproximadamente 3,5.

50 La solicitud PCT publicada n.º 2006/016906 describe un polímero reticulado catiónico de vinilamida que se trata con un agente reactivo con celulosa, tal como glioxal para conferir fuerza al papel.

55 La patente estadounidense n.º 4.954.538, 5.041.503 y 5.320.711 enseñan micropartículas de polivinilamida-glioxalada reticuable preparadas por polimerización de microemulsión de fase inversa y describen la adición de glioxal al polímero de microemulsión para formar un polímero glioxalado. El documento GB 1 148 005 A se refiere a polímeros de vinilamida termoestables hidrofílicos iónicos funcionalizados con glioxal, y al papel de fuerza en húmedo mejorada. Los pesos moleculares de los polímeros que forman el armazón pueden ser, en general, de

hasta 100.000.

5 Los procedimientos y productos descritos anteriormente tienen claras desventajas. La formación de aducto de polivinilamida-glioxalada acuosa descrita en la técnica conocida se controla mediante el seguimiento del aumento de la viscosidad en la solución como progresos de reacción. Si se deja que la reacción avance sin impedimentos, se formará finalmente un gel insoluble en agua. Las microemulsiones glioxaladas (en las patentes estadounidenses n.º 4.954.538, 5.041.503 y 5.320.711) contienen aceites portadores orgánicos importantes que son costosos y dan compuestos orgánicos volátiles (VOC) elevados. Existen numerosas solicitudes en las que cantidades altas de VOC restringen el uso.

10 Los diversos aductos de polivinilamida-glioxalada comercialmente disponibles en la actualidad se conoce comúnmente que tienen un intervalo aproximado de vida útil de almacenamiento 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 funciona como adyuvante de fortalecimiento.

15 El inventor ha descubierto que los aductos mejorados inesperadamente se forman por la reacción acuosa del glioxal y polímero de vinilamida cuando la concentración del polímero de vinilamida durante la reacción está próxima a una Concentración Crítica que determina un(unos) punto(s) de inflexión definidos a continuación.

20 Además, los aductos formados por el método descrito no están limitados por las restricciones de estabilidad de almacenamiento pobre, no corren el riesgo de gelificación, contienen menos glioxal sin consumir que los productos de procesos anteriores y esencialmente no contienen aceites. Además, las vinilamidas glioxaladas de la presente invención confieren una eficacia mejorada de fortalecimiento en húmedo y en seco al papel y al cartón, cuando se comparan con los aductos desvelados en la técnica descrita anteriormente.

### **Sumario de la invención**

25 La presente invención se refiere a una composición de polímero termoestable de polivinilamida-glioxalada sustancialmente acuosa que comprende un producto de reacción de un polímero de vinilamida y glioxal, en la que el polímero de vinilamida tiene un peso molecular promedio de al menos aproximadamente 30.000 a al menos aproximadamente 5.000.000 en el que se ha consumido al menos un 40 % en peso del glioxal total, en la que la proporción molar de la funcionalidad amida sobre el polímero de vinilamida y glioxal es entre 2 a 1 y 12 a 1, y en la que el producto de reacción se obtiene por reacción de una mezcla de reacción sustancialmente acuosa del polímero de vinilamida y glioxal para formar el aducto, en la que la concentración del polímero de vinilamida es menos del 4 por ciento en peso de la mezcla de reacción en cualquier etapa durante la reacción de aducto.

Los polímeros pueden obtenerse por un procedimiento novedoso para preparar aducto de polivinilamida reactiva con celulosa termoestable, tal como:

35 Un procedimiento para preparar un aducto de polivinilamida funcionalizada reactiva con celulosa que comprende la reacción de una mezcla de reacción sustancialmente acuosa de un polímero de vinilamida y un agente reactivo con celulosa para formar el aducto.

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

40 la concentración del polímero de vinilamida es inferior, igual o no más de 1 punto porcentual (1 %) por encima de una Concentración Crítica de la mezcla de reacción. En concentraciones por encima de la Concentración Crítica, la viscosidad de la mezcla de reacción aumenta con el avance de la formación de aducto, y a concentraciones por debajo de la Concentración Crítica, la viscosidad de la mezcla de reacción disminuye con el avance de la formación de aducto.

45 En resumen, el texto desvela un procedimiento para preparar un aducto de polivinilamida funcionalizada reactiva con celulosa que comprende la reacción de una mezcla de reacción sustancialmente acuosa de un polímero de vinilamida y un agente reactivo con celulosa para formar el aducto, en el que la concentración del polímero de vinilamida es inferior, igual o no más de un 1 % por encima de una Concentración Crítica y la Concentración Crítica se define como la concentración del polímero de vinilamida por encima de la cual la Concentración Crítica aumenta la viscosidad para la mezcla de reacción resultante del avance de la formación del aducto, y por debajo de la cual la Concentración Crítica, disminuye la viscosidad para la mezcla de reacción resultante del avance de la formación del aducto.

50 Por claridad, lo que significa aproximadamente un 1 % de la mezcla de reacción por encima de una Concentración Crítica es, por ejemplo, si la Concentración Crítica es de un 5 % en peso, entonces el 1 % anterior significaría un 6 % en peso.

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

5 Por ejemplo, la concentración del polímero de vinilamida puede definirse como menos de aproximadamente un 5 % en peso de la mezcla de reacción al completarse un 10, 20, 30, 40 o 50 % la reacción de glioxalación. Por ejemplo, la concentración del polímero de vinilamida puede ser aproximadamente de un 10 % en peso al inicio, después se diluye hasta menos de un 4 % en peso al completarse un 10 % la reacción de glioxalación.

Se prefiere que la concentración sea de menos de aproximadamente un 4 % en peso al inicio de la funcionalización del polímero de vinilamida.

10 Por lo tanto, el texto también describe un procedimiento para preparar un aducto de polivinilamida funcionalizada reactiva con celulosa que comprende la reacción de una mezcla de reacción sustancialmente acuosa que comprende un polímero de vinilamida y un agente reactivo con celulosa para formar el aducto, en el que la concentración del polímero de vinilamida es menos de aproximadamente un 4 por ciento en peso de la mezcla de reacción en cualquier etapa durante la reacción de aducto. Puede ser preferible si el agente reactivo con celulosa comprende más de una funcionalidad aldehído. También puede ser preferible si el agente reactivo con celulosa es glioxal, glutaraldehído, dialdehído de furano, 2-hidroxiadipaldehído, succinaldehído, almidón de dialdehído, compuesto diepoxi y combinaciones de los mismos. Además del polímero de vinilamida, la mezcla de reacción puede también contener 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 según la presente invención, el glioxal se puede añadir antes de la reacción, puede catalizarse o añadirse como dos o más adiciones separadas antes, durante o después de la reacción catalizada. La reacción puede realizar en modo continuo o por lotes. En la reacción descrita anteriormente en el presente documento, el peso molecular promedio del polímero de vinilamida puede ser de 500 a aproximadamente 5.000.000.

25 Según otra realización preferida, la formación de aducto en el procedimiento para preparar un aducto de polivinilamida funcionalizada reactiva con celulosa que comprende la reacción de una mezcla de reacción sustancialmente acuosa que comprende un polímero de vinilamida y un agente reactivo con celulosa para formar el aducto, en el que la concentración del polímero de vinilamida es menos de aproximadamente un 4 por ciento en peso de la mezcla de reacción de cualquier etapa durante la reacción de aducto puede determinarse por la medición de un cambio en la turbidez o viscosidad de la reacción acuosa y el cambio en la turbidez o viscosidad es la diferencia en la turbidez o viscosidad de la reacción acusa al inicio de la reacción y un punto final predeterminado. En el procedimiento descrito, la concentración de vinilamida puede ser menos de aproximadamente un 4 por ciento en peso de la mezcla total de reacción y el peso molecular promedio del polímero de vinilamida inicial puede ser entre 1.000 y 30.000.

35 En otra realización preferida del procedimiento para preparar un aducto de polivinilamida funcionalizada reactiva con celulosa que comprende la reacción de una mezcla de reacción sustancialmente acuosa que comprende un polímero de vinilamida y un agente reactivo con celulosa para formar el aducto, en el que la concentración del polímero de vinilamida es menos de aproximadamente un 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, transferido por cadena, o reticulado y transferido por cadena (estructurado). En este caso, el polímero de vinilamida o el aducto de polivinilamida se reticula usando al menos un monómero difuncional seleccionado del grupo que consiste en metileno-bis(met)acrilamida; cloruro de trialilamonio; cloruro de tetraalil amonio; diacrilato de polietilenglicol; dimetacrilato de polietilenglicol; N-vinil acrilamida; divinilbenceno; diacrilato de tetra (etilenglicol); cloruro de dimetilalilaminoetilacrilato amonio; sal de Na de ácido dialiloxiacético; dialiloctilamida; triacrilato de etoxilato de trimetilpropano; N-alilacrilamida; N-metilalilacrilamida; triacrilato de pentaeritritol y combinaciones de los mismos.

45 En otra realización del procedimiento para preparar un aducto de polivinilamida funcionalizada reactiva con celulosa que comprende la reacción de una mezcla de reacción sustancialmente acuosa que comprende un polímero de vinilamida y un agente reactivo con celulosa para formar el aducto, en el que la concentración del polímero de vinilamida es menos de aproximadamente un 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. Según una realización adicional, el polímero de vinilamida es no iónico, catiónico, potencialmente catiónico, aniónico, potencialmente aniónico y/o anfótero. En este caso, el polímero de vinilamida puede ser preferentemente catiónico y puede formarse a partir de un monómero o un monómero potencialmente catiónico, pudiendo seleccionarse el monómero catiónico del grupo que consiste en dialildialquil aminas, (met)acrilatos de (dialquilamino)alquilo, 2-vinilpiridinas, dialquilamino alquil(met)acrilamidas, cloruro de (p-vinilfenil)trimetilamonio y 1-metacrilato-4-metil pierazina incluyendo sales de adición de ácido y de amonio cuaternario de los mismos. Cuando el polímero de vinilamida está formado a partir de (met)acrilamida o un monómero de (met)acrilamida sustituida, este monómero preferentemente ha formado parte en la formación en una cantidad de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 40 por ciento en peso.

60

El texto también describe una resina termoestable de polivinilamida-glioxalada soluble en agua obtenida por reacción de una mezcla de reacción sustancialmente acuosa que comprende un polímero de vinilamida y un agente reactivo con celulosa para formar el aducto, en la que la concentración del polímero de vinilamida es menos de aproximadamente un 4 por ciento en peso de la mezcla de reacción en cualquier etapa durante la reacción de aducto.

Por lo tanto, una composición de polímero termoestable de polivinilamida-glioxalada sustancialmente acuosa que comprende un producto de reacción de 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 mayor. En general, al menos un 40 % en peso del glioxal total, y preferentemente más de un 50 % del glioxal se ha consumido durante la reacción y la reacción no contiene sustancialmente ningún líquido orgánico. La proporción molar de la funcionalidad amida sobre el polímero de vinilamida y el glioxal durante la reacción puede ser entre 2 a 1 y 12 a 1, y la reacción puede catalizarse hasta un punto en el que al menos se consume un 40 % del agente reactivo con celulosa en la reacción. Preferentemente, la proporción molar de polímero de vinilamida al agente reactivo con celulosa puede ser entre 3 a 1 y 8 a 1, y puede consumirse al menos un 50 % del agente reactivo con celulosa en la reacción catalizada.

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

El texto también desvela un método para aumentar la fuerza en húmedo o en seco del papel o cartón que comprende las etapas de:

- a) proporcionar una suspensión de fibras celulósicas;
- b) añadir el aducto obtenido por el procedimiento según la presente invención a la solución acuosa;
- c) formar una red a partir de la solución acuosa formada en la etapa b); y
- d) secar la red.

Un procedimiento para aumentar la fuerza en húmedo o en seco del papel o el cartón puede también conseguirse por medios distintos de la adición del aducto a la solución celulósica, tal como la incorporación en el papel o el cartón, por ejemplo, que comprende las etapas de:

- a) pulverizar, recubrir o aplicar de otra manera el aducto obtenido según el procedimiento de la presente invención en una red húmeda, papel o cartón;
- y
- b) secar la red húmeda, el papel o el cartón recubiertos.

Las realizaciones composicionales incluyen:

- un papel o cartón que incorpora el aducto obtenido por los procedimientos anteriores;
- una resina termoestable de polivinilamida-glioxilada obtenida por los procedimientos anteriores.

La invención se refiere a una composición de polímero termoestable de polivinilamida-glioxalada sustancialmente acuosa que comprende un producto de reacción de un polímero de vinilamida y glioxal en la que el polímero de vinilamida tiene un peso molecular promedio ( $M_w$ ) de al menos 25.000, preferentemente al menos 30.000, más preferentemente al menos 70.000 y la cantidad de glioxal consumida en la reacción catalizada es al menos aproximadamente un 40 % en peso, y preferentemente más de un 50 % en peso del glioxal total cargado. La proporción molar de glioxal a amida está en el intervalo de 2:1 a 12:1, y preferentemente en el intervalo de 2,5 a 8:1. Además, la composición acuosa no contiene sustancialmente ningún líquido orgánico. También puede ser preferible, si la composición de polímero comprende un polímero segundo, además de la polivinilamida-glioxalada.

El texto también desvela un procedimiento para preparar un aducto de polivinilamida funcionalizada reactiva con celulosa que comprende la reacción de una mezcla de reacción sustancialmente acuosa que comprende un polímero de vinilamida y un agente reactivo con celulosa para formar el aducto, en el que la proporción molar de amida al agente reactivo con celulosa está en el intervalo de aproximadamente 2, : 1 a aproximadamente 12: 1, en el que la mezcla de reacción tiene una viscosidad de pre-reacción y una segunda viscosidad y la segunda viscosidad se mide una vez que la reacción ha progresado hasta un punto en el que se ha consumido al menos un 50 % en peso del agente reactivo con celulosa total, y la diferencia entre las viscosidades de pre-reacción y segunda se caracteriza por una disminución de la viscosidad, ningún cambio en la viscosidad, o un aumento de menos de

aproximadamente un 50 % de la viscosidad de pre-reacción.

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

El texto también describe un papel o cartón que incorpora el aducto obtenido por el procedimiento para preparar un aducto de polivinilamida funcionalizada reactiva con celulosa que comprende la reacción de una mezcla de reacción sustancialmente acuosa que comprende un polímero de vinilamida y un agente reactivo con celulosa para formar el aducto, en el que la concentración del polímero de vinilamida es menos de aproximadamente un 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

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

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

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

El término "reacción de glioxalación catalizada" se refiere a una reacción de glioxalación llevada a cabo en un entorno tal que las condiciones físicas o químicas hacen que la reacción progrese a una velocidad de moderada a acelerada, en la 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 mediante la adición de una base o un tampón básico.

El término "mezcla de reacción sustancialmente acuosa" para los fines de la presente invención significa que la formación de aducto se lleva a cabo sustancialmente en ausencia de aceites orgánicos. Por ejemplo, se conoce la glioxalación de 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, fuelóleo, queroseno, alcoholes minerales inodoros, o mezclas de similares. El peso de aceite en estos procedimientos de la técnica anterior excede el peso de polímero formado. Por lo tanto, para los fines de la presente invención, la formación de aducto se lleva a cabo en una "mezcla de reacción sustancialmente acuosa" en la que la presencia de aceites orgánicos no excede el peso del polímero de vinilamida, preferentemente el peso de aceite no excede el 50 % en peso del polímero de vinilamida y más preferentemente no hay una cantidad significativa de aceite presente durante la formación de aducto. Sustancialmente acuosa significa que el aceite constituye menos de aproximadamente un 20 % en peso del polímero de vinilamida y preferentemente menos de un 10 o menos de aproximadamente un 5 % en peso o menos de aproximadamente un 1 % en peso.

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

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

El peso molecular para los fines de la invención significa el peso molecular promedio en peso (Mw).

El peso molecular se determina mediante los procedimientos convencionales tales como CPG. Por ejemplo, el peso molecular promedio puede determinarse mediante técnicas de calibración convencionales usando un tampón de acetato y las siguientes columnas: TSK PWWL (Guard + G6000+G3000). Pueden usarse patrones de óxido de polietileno y de polietilenglicol para calibrar el conjunto de columnas.

Otros materiales que son solubles o miscibles en agua pueden adicionalmente estar presentes en la mezcla de reacción. Pueden estar presentes en la mezcla agentes quelantes, electrolitos tales como cloruro de sodio, tensioactivo y solventes polares tales como metanol. Polímeros catiónicos de bajo peso molecular también pueden estar presentes en la mezcla de reacción, por ejemplo, polisacáridos, cloruro de polidialildimetilamonio (poliDADMAC) y poliaminas. También pueden estar presentes floculantes catiónicos inorgánicos también pueden estar presentes, tales como cloruro férrico, sulfato de amonio, cloruro de polialuminio y clorhidrato de aluminio, etc.

El polímero de vinilamida o el aducto formado también puede combinarse 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 epíclorhidrina de poliaminopoliamida (PAE).

5 Por ejemplo, el segundo polímero puede ser catiónico y formado a partir de monómeros catiónicos o potencialmente catiónicos descritos en la presente memoria. El segundo polímero puede ser una base de Mannich, poliamina, polietilenimina, poliamidoamina/epíclorhidrinas, productos de epíclorhidrinas de poliamina, polímeros de diciandiamida que incluyen polímeros de poliamina-diciandiamida y de formaldehído polidiciandiamida, o almidón catiónico. Ejemplos adicionales pueden ser resinas de poliamina-epihalohidrina, tales como resinas de poliaminopoliamida-epihalohidrina que también son materiales termoestables catiónicos usados para aumentar la fuerza en húmedo de papeles.

#### Vinilamida

El término vinilamida se refiere a cualquier monómero de vinilo que contiene una funcionalidad de amida que incluye pero no está limitada a acrilamida, metacrilamida, N-metil acrilamida o cualquier otra acrilamida sustituida.

#### Síntesis del Armazón de Polímero de Vinilamida

15 El armazón de polímeros de vinilamida, que posteriormente se glioxalan mediante el procedimiento de la invención, puede sintetizarse mediante polimerización por radicales libres o de catálisis de reducción-oxidación de un monómero de vinilamida, y opcionalmente uno o más comómero(s) iónico(s) o comómeros no iónicos. Los agentes reticulantes con múltiples funcionalidades de vinilo polimerizable también pueden incluirse en las formulaciones para conferir estructura al armazón de polímero. Un agente de transferencia de cadena, tal como hipofosfito de sodio, puede usarse para controlar el peso molecular de las moléculas de polímero, así como para introducir la ramificación.

20 El polímero de vinilamida soluble en agua puede formarse mediante cualquier procedimiento de polimerización adecuado. Los polímeros pueden prepararse, por ejemplo, como polímeros de gel mediante la polimerización en solución, polimerización en suspensión de agua en aceite o mediante polimerización en emulsión de agua en aceite. Los polímeros pueden producirse como perlas mediante polimerización en suspensión o como una emulsión de agua en aceite o dispersión mediante polimerización de emulsión de agua en aceite, por ejemplo, según un procedimiento definido por los documentos EP-A-150933, EP-A-102760 o EP-A- 126528.

25 Como alternativa, el polímero soluble en agua puede proporcionarse como una dispersión en un medio acuoso. Por ejemplo, esto puede ser una dispersión de partículas de polímero de al menos 20 micrómetros en un medio acuoso que contiene un agente de equilibrado, tal como se proporciona en el documento EP-A-170394. Por ejemplo, esto también puede incluir dispersiones acuosas de partículas de polímero preparadas mediante la polimerización de monómeros acuosos en presencia de un medio acuoso que contiene polímeros de viscosidad intrínseca baja disueltos tales como cloruro de poli dialil dimetil amonio y, opcionalmente, otros materiales disueltos, por ejemplo, compuestos de electrolito y/o multi-hidroxi, por ejemplo, polialquilenglicoles, tal como se proporcionan en los documentos WO-A-9831749 o WO-A-9831748.

#### Peso molecular, Estructura y Composición de Polímero de Vinilamida

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

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

35 El polímero de vinilamida inicial tiene un peso molecular promedio de al menos 500, aunque 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 presente 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 de peso molecular promedio preferentes 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.

40 Monómeros de vinilamida adecuados son (met)acrilamida, (met)acrilamidas monostituidas C1-4, tales como N-metil (met)acrilamida, N-etil(met)acrilamida. Los monómeros de vinilo más preferidos son acrilamida y metacrilamida.

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

El contenido de vinilamida de los polímeros de la presente invención proporciona los sitios a los que se unen el agente reactivo con celulosa o los sustituyentes de glioxal. La proporción mínima de unidades de vinilamida que debería estar presente debería ser suficiente de tal forma que el polímero glioxalado se termoestabilice, de modo

que el polímero glioxalado forme una película insoluble en agua cuando se dispone desde la solución de agua en una placa de vidrio y se calienta durante 5 minutos a aproximadamente 105 °C.

5 De este modo, el polímero de vinilamida (antes de la glioxalación) debería formarse a partir de al menos aproximadamente un 10 % en peso de monómeros de vinilamida. Preferentemente, el polímero de vinilamida se forma a partir de al menos aproximadamente un 20 a aproximadamente un 100 % en peso de monómeros de vinilamida. Por ejemplo, el polímero de vinilamida se forma al menos a partir de aproximadamente un 20 a aproximadamente un 99 % en peso, al menos aproximadamente de un 25 a aproximadamente un 90 % en peso de monómeros de vinilamida, o al menos aproximadamente un 50 % en peso y más preferentemente al menos aproximadamente un 70 % en peso de monómeros de vinilamida. El % 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, llegan a ser unidades incorporadas en el polímero.

De este modo, puede haber unidades en los polímeros de la presente invención que puedan conferir propiedades iónicas al polímero, o aquellas que actúen como diluyentes o espaciadores, o que confieran propiedades especiales, por ejemplo, solubilidad en agua mejorada o disminuida.

15 Los comonómeros iónicos, que pueden usarse en conjunción con los monómeros de vinilamida, pueden ser catiónicos, potencialmente catiónicos, aniónicos, potencialmente aniónicos o anfóteros. Cuando se usan comonómeros catiónicos, se puede usar uno o más monómeros catiónicos, y la cantidad total de monómeros catiónicos debería ser tal que un aducto de glioxal del copolímero de vinilamida sea autosustantivo para las fibras de celulosa en suspensión acuosa.

20 Los comonómeros catiónicos son especialmente preferidos como la carga catiónica que da sustentividad a la fibra de celulosa.

25 Los monómeros catiónicos adecuados o los monómeros potencialmente catiónicos incluyen dialildiaquil aminas, 2-vinilpiridina, (met)acrilatos de 2-(di-alquilamino) alquilo, dialquilamino alquil (met)acrilamidas, incluyendo sales de adición de ácido y de amonio cuaternario de los mismos. Ejemplos específicos de tales monómeros catiónicos o monómeros potencialmente catiónicos son cloruro de dialildimetil amonio, cloruro de (met)acriloloxi etil trimetilamonio (dimetil amino etilo, sal cuaternaria de cloruro de metilo), cloruro de 2-vinil-N-metilpiridinio, cloruro de (p-vinilfenil)-trimetilamonio, cloruro de metacrilato 2-etiltrimetilamonio, 1-metacrilolil-4-metil piperazina, poli(acrilamidas de Mannich, es decir, la poli(acrilamida reacciona con dimetil amina formaldehído para dar el cloruro de N-(dimetil amino metilo) y (met)acrilamido propiltrimetil amonio.

30 Los monómeros potencialmente catiónicos pueden ser, por ejemplo, monómeros que dan una carga catiónica en condiciones ácidas, tales como cuando una funcionalidad amina está protonada sobre el monómero potencialmente catiónico.

35 La cantidad de monómeros catiónicos puede oscilar de aproximadamente un 0 % a aproximadamente un 90 % en peso, de aproximadamente un 0,1 a aproximadamente un 50 % en peso, de aproximadamente un 0,1 a aproximadamente un 40, de aproximadamente un 0,1 a aproximadamente un 30, de aproximadamente un 0,1 a aproximadamente un 25 % en peso o de aproximadamente 0,1 a aproximadamente un 15 o aproximadamente un 10 por ciento en peso. El % en peso se basa en el peso total de monómero(s) cargado(s) para formar el polímero de vinilamida.

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

45 Los monómeros aniónicos adecuados pueden seleccionarse a partir de material ácido de vinilo tal 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 metal alcalino y sales de amonio, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y sus sales, estireno sulfonato de sodio y similares. Como alternativa, si el polímero de vinilamida inicial es poli(acrilamida, puede hidrolizarse parcialmente para conseguir cierto carácter aniónico y después se funcionaliza con el agente reactivo con celulosa.

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

55 Como se afirma 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 aniónicos como catiónicos o, como alternativa, a partir de monómeros zwitteriónicos. Los diversos monómeros

(aniónicos, catiónicos y/o zwitteriónicos) pueden reaccionar en cualquier proporción en peso para formar el polímero anfótero de vinilamida. Se prefiere que la carga predominante sobre el polímero de vinilamida anfótero formado sea catiónica. Por lo tanto, el % en moles del monómero catiónico predomina frente al % en moles de monómero aniónico incorporado en el polímero de vinilamida anfótero.

5 Los monómeros no iónicos adecuados, aparte de la vinilamida, pueden seleccionarse del 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-alkil acrilamidas, N-octil (met)acrilamida, N-terc-butil acrilamida, N-vinilpirrolidona, N,N-dialquil (met)acrilamidas tales como N,N'-dimetil acrilamida; estireno, vinil acetato, acrilatos de hidroxil alquilo y metacrilato tal como acrilato de 2-hidroxi etilo y acrilonitrilo.

10 El polímero de vinilamida inicial o el aducto de polímero de vinilamida formado puede ser reticulado, ramificado o de otra manera estructurado o lineal. Por ejemplo, el polímero de vinilamida inicial o el aducto de polímero de vinilamida formado puede ser lineal, reticulado, transferido por cadena, o reticulado y transferido por cadena (estructurado).

Los agentes reticulantes son normalmente agentes reticulantes polietilénicamente insaturados. Los ejemplos son metileno-bis(met)acrilamida, cloruro de trialilamonio; cloruro de tetraalil amonio, diacrilato de polietilenglicol; 15 dimetacrilato de polietilenglicol; N-vinil acrilamida; divinilbenceno; diacrilato de tetra (etilenglicol); cloruro de dimetilalilaminoetil-acrilato amonio; ácido dialiloxiacético, sal de Na; dialiloctilamida; triacrilato de etoxilato de trimetilpropano; N-alilacrilamida N-metilalilacrilamida, triacrilato de pentaeritritol y combinaciones de los mismos. Pueden usarse otros sistemas de reticulación en lugar de o además de este. Por ejemplo, puede conseguirse la reticulación covalente a través de grupos colgantes, por ejemplo, mediante el uso de monómeros de silano o epoxi 20 etilénicamente insaturados, o mediante el uso de agentes reticulantes polifuncionales tales como silanos, epoxis, compuestos de metal polivalentes u otros sistemas de reticulación conocidos.

Los agentes de transferencia por cadena pueden usarse para sintetizar el polímero de vinilamida inicial. Agentes de transferencia por cadena adecuados son 2-mercaptoetanol; ácidos orgánicos con bajo peso molecular tales como ácido láctico, ácido fórmico, ácido málico o ácido butírico; alcohol isopropílico; tioácidos y hipofosfitos.

25 Agente Reactivo con Celulosa

El agente reactivo con celulosa comprenderá más de una funcionalidad aldehído.

Los agentes reactivos con celulosa se seleccionan del grupo que consiste en glioxal, glutaraldehído, furandialdehído, 2-hiroxiadipaldehído, succinaldehído, almidón de dialdehído, compuestos diepoxi, y combinaciones de los mismos.

El glioxal es el agente reactivo con celulosa preferido.

30 La proporción molar de amida (sobre el polímero de vinilamida) al agente reactivo con celulosa varía 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.

El contenido molar de amida en el polímero de vinilamida puede determinarse experimentalmente mediante procedimientos bien conocidos de la técnica o calculados a partir de la composición de monómeros conocida.

35 Condiciones de Reacción

Adición de base

La adición de base o el cambio de pH por encima de 7 es el procedimiento más común de catalizar la reacción de glioxalación. Preferentemente, un intervalo de pH de 7 a 13 se considera generalmente como un entorno catalítico para la reacción. Por ejemplo, un intervalo de pH de 8 a 12 es especialmente apropiado.

40 Como alternativa, una solución tamponadora concentrada de pH puede añadirse para mantener el pH.

Concentración del Polímero de Vinilamida

Para los fines de la presente invención, la concentración de polímero de vinilamida se refiere a la vinilamida polimérica antes de la reacción con el agente reactivo con celulosa o antes de la glioxalación.

El polímero de vinilamida puede formarse antes de la glioxalación.

45 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 se deriva del procedimiento de la presente invención es que los aductos reactivos con celulosa pueden formarse a partir de los polímeros de vinilamida iniciales de un Mw significativamente superior de aquellos 50 permitidos por los procedimientos para la fabricación de aductos reactivos con celulosa desvelados en la técnica anterior.

Además, una Concentración Crítica existe para cualquier polímero de vinilamida dado, y la Concentración Crítica de un polímero de vinilamida coincide con un punto de inflexión en el comportamiento reológico de una solución de dicho polímero de vinilamida durante la reacción de glioxalación. El punto de inflexión reológico puede definirse como el punto sobre un gráfico de concentración de polímero de vinilamida frente al cambio de la viscosidad de la mezcla de reacción resultante 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 gráfico invierte la dirección.

La Concentración Crítica para la glioxalación de un polímero de vinilamida particular se determina a través de los estudios empíricos que implican la glioxalación de polímero de vinilamida. Deberían llevarse a cabo múltiples glioxalaciones de polímeros de vinilamida en una serie de soluciones de reacción independientes, en las que cada solución tenga una concentración de polímero de vinilamida conocida y diferente que se exprese como un % en peso de la mezcla total de reacción. El comportamiento reológico o el cambio en la viscosidad de una mezcla de reacción se mide como los procedimientos de reacción de glioxalación, y este cambio en la viscosidad puede ser un aumento continuado de la viscosidad o una disminución continuada de la viscosidad como los procedimientos de reacción, o incluso ningún cambio significativo de la viscosidad a medida que avanza la reacción. Si la tendencia de la viscosidad aumenta a medida que avanza la reacción, entonces se dice que la concentración del polímero de vinilamida en la mezcla de reacción está por encima de la Concentración Crítica para ese polímero de vinilamida. Si la tendencia de viscosidad disminuye a medida que avanza la reacción, entonces 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 significativo en la viscosidad a medida que avanza la reacción, entonces la concentración del 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 empíricamente derivado de la Concentración Crítica de un polímero de vinilamida particular, es útil para un experimentador comprender que la magnitud del cambio de viscosidad frente a la extensión de diversas mezclas de reacción disminuye a medida que las concentraciones del polímero de vinilamida real 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 es, por tanto, específico para los polímeros de vinilamida con pesos moleculares específicos, y con otras características equivalentes. Otros factores que incluyen pero no están limitados a la reticulación, ramificación u otra estructuración, composición de monómero, ionicidad de polímero y fuerza iónica de la solución de reacción también afectan a la Concentración Crítica. Sin embargo, el peso molecular tiene el mayor impacto profundo sobre el valor de la Concentración Crítica. Cuando se considera una composición del polímero de vinilamida específica con todas las variables mantenidas constantes, excepto el peso molecular, el gráfico de la mezcla de reacción del polímero de vinilamida frente al peso molecular representa una relación inversamente proporcional entre el peso molecular y la Concentración Crítica. A medida que aumenta el peso molecular de los polímeros de vinilamida, el valor de la Concentración Crítica disminuye.

La Concentración Crítica puede, por tanto, variar considerablemente entre los polímeros de vinilamida de diferentes pesos moleculares promedio. Por ejemplo, la Concentración Crítica puede variar de un 0,2 % a aproximadamente un 4,5 % en peso del polímero de vinilamida, de aproximadamente un 0,3 % en peso a menos de un 4,0 % en peso, de aproximadamente un 0,5 a aproximadamente un 3,5 o un 1,0 a aproximadamente un 3,0 o aproximadamente un 1,5 a aproximadamente un 2,5 % en peso del polímero de vinilamida. Se ha descubierto que los polímeros de vinilamida con la eficacia más alta para desarrollar la fuerza en papel tienen Concentraciones Críticas en el intervalo de aproximadamente un 1,0 % a aproximadamente un 3,0 %.

Como ejemplo de cómo varía la Concentración Crítica varía con el peso molecular promedio de los polímeros de vinilamida, y teniendo en consideración que los polímeros de vinilamida específicos están compuestos de un 90 por ciento en peso de acrilamida y un 10 por ciento en peso de cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC), y no habiendo en la mezcla de reacción compuestos distintos del polímero de vinilamida, glioxal, agua desionizada y una cantidad catalítica de hidróxido de sodio; un polímero con un Mw de aproximadamente 4.000.000 tiene una Concentración Crítica de aproximadamente un 0,35 % en peso de la mezcla de reacción, y un polímero con un Mw de aproximadamente 13.000 tiene una Concentración Crítica de aproximadamente un 3,5 % en peso de la mezcla de reacción.

Se han hallado ventajas relacionadas con la composición y el procedimiento cuando los procedimientos de glioxalación funcionan a o por debajo de la Concentración Crítica. También es posible apreciar las ventajas del procedimiento cuando la concentración del polímero de vinilamida está ligeramente por encima de la Concentración Crítica. Por ejemplo, la concentración puede ser de aproximadamente 1 punto porcentual por encima de la Concentración Crítica y el aducto de polivinilamidas glioxaladas producido se beneficiará de un consumo más eficiente del reactivo glioxal y un mejor rendimiento en papel, cuando se compara con los aductos producidos en mayores concentraciones conocidas previamente (normalmente de un 8 a un 12 % en peso).

Una de las ventajas del procedimiento de la presente invención es la habilidad para glioxalar el polímero de vinilamida de peso molecular promedio relativamente alto sin la gelificación prematura del aducto glioxalado. Por

ejemplo, la mayor parte de la bibliografía ejemplifica las reacciones de glioxalación en las que el polímero de vinilo amida inicial tiene un peso molecular promedio que varía de 5.000 a aproximadamente 10.000 en concentraciones de polímero de vinilamida que varían de un 8 a un 12 % en peso. En estas concentraciones (8-12), la reacción de glioxalación de un peso molecular relativamente alto del polímero de vinilamida inicial ( $\Rightarrow$  25.000) se gelificará prematuramente provocando una glioxalación incompleta del polímero inicial y generando un gel insoluble. Mediante el uso del procedimiento de la presente invención, ya está disponible un medio para glioxalar una polivinilamida inicial de peso molecular relativamente alto ( $\Rightarrow$  25.000), que a su vez ofrece mejor rendimiento sobre papel o cartón.

El tratamiento de diversas muestras de poli(acrilamida) glioxalada en condiciones que rompan los enlaces de aldehído-amida permite determinar el Mw del polímero inicial o "armazón" de polímero. Esto se puede hacer mediante el tratamiento de polímeros de vinilamida glioxalada en condiciones básicas durante un período de tiempo.

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

Además, se ha descubierto que la Concentración Crítica del polímero de vinilamida es generalmente de o menos de un 5,0 por ciento en peso del polímero de vinilamida basado en el peso total de la solución de reacción de glioxalación cuando el peso molecular está por encima de 2000.

Los ejemplos también ilustrarán la relación entre la Concentración Crítica del polímero de vinilamida frente al peso molecular promedio.

Un polímero de vinilamida de un peso molecular que varía de aproximadamente 1.000.000 a aproximadamente 4.000.000 mostrará una Concentración Crítica que variará de un 1,0 a aproximadamente un 0,2 % en peso; un peso molecular que varía de aproximadamente 25.000 a aproximadamente 175.000 mostrará una Concentración Crítica que variará de aproximadamente un 2,5 a aproximadamente un 1,1 % en peso; un peso molecular que varía de aproximadamente 2.000 a aproximadamente 15.000 variará de aproximadamente un 5,0 a aproximadamente un 3,5 % en peso.

#### Porcentaje de Glioxal Consumido

Los procedimientos anteriores que se realizan en entornos sustancialmente acuosos no han sido capaces de lograr un uso eficiente del reactivo glioxal, y normalmente consumen solo aproximadamente un 50 % en peso del glioxal total cargado.

El glioxal consumido se determina mediante la medición del glioxal residual (glioxal no unido) que queda en la mezcla de reacción de glioxalación. La reacción se continúa hasta que se haya consumido al menos aproximadamente un 50 % del glioxal total, y la reacción también puede continuarse útilmente hasta que se consuma en la reacción hasta un 90 % o más en peso. El procedimiento de análisis se describe en la sección de Ejemplos.

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

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

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

El glioxal se puede cargar en cualquier número de incrementos antes o durante la reacción.

#### Control de Formación de Aducto

En los procedimientos de la técnica anterior, la formación de aducto entre el polímero de vinilamida y el glioxal se controla mediante la medición de la viscosidad de la reacción con el paso del tiempo. Una vez que se alcanza un cierto aumento de viscosidad para un polímero de vinilamida particular, la reacción se interrumpe por dilución y/o adición de ácido.

Sin embargo, el procedimiento descrito muestra solo un aumento moderado de la viscosidad, una ligera disminución de la viscosidad, o ningún aumento de ningún tipo. El inventor ha observado que a medida que avanza la glioxalación del polímero de vinilamida durante el procedimiento descrito, la turbidez de la solución de reacción aumenta. De este modo, el procedimiento descrito puede seguir la reacción de glioxalación con un turbidímetro o un viscosímetro.

Por lo tanto, la formación de aducto puede determinarse mediante la medición del cambio en la turbidez o viscosidad de la reacción acuosa al inicio de la reacción o  $T_0$  y en un punto final predeterminado  $T$  e  $(T - T_0)$ .

- El punto final predeterminado es, por ejemplo, un aumento deseado en la turbidez (medición de glioxalación) para un polímero de vinilamida particular. De este modo, por ejemplo, un polímero de vinilamida de peso molecular promedio 100.000 puede dar una turbidez de 0 a 5 NTU (unidades nefelométricas) al comienzo de la reacción (To) y un cambio de turbidez de entre 2 a 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 se puede interrumpir para evitar una reacción adicional.
- Las mediciones de turbidez son especialmente importantes cuando la reacción se produce en 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 la medición de la turbidez en fluidos. El diseño del instrumento se basa en el principio nefelométrico, donde la luz dispersada por partículas suspendidas en el fluido se mide para determinar la cantidad relativa de materia particulada en el fluido.
- En los procedimientos mencionados descritos en el presente documento donde se produce un cambio de la viscosidad (aumento o disminución), el alcance de reacción puede controlarse mediante el cambio de la viscosidad.
- La viscosidad se mide normalmente durante la reacción usando el adaptador UL para un viscosímetro de la serie BROOKFIELD LV. El adaptador UL no tiene ningún número de huso. Solo es posible un ajuste. La base del vaso adaptador se retira y el conjunto se coloca directamente en la mezcla de reacción. Las mediciones de viscosidad se registran automáticamente cada segundo durante el transcurso de la reacción catalizada. El viscosímetro se ajusta a una velocidad de 60 rpm y la temperatura de la mezcla de reacción se mantiene a 25 °C.
- Modo por Lotes o Continuo
- Los polímeros de polivinilamida reactivos con celulosa pueden sintetizarse en un modo por lotes o continuo. El procedimiento descrito es particularmente favorable para su implementación en un reactor continuo con capacidad de medición de pH en el sitio de fabricación de papel.
- El reactor continuo puede ser un reactor tubular.
- Otras variables que afectan a la tasa de glioxalación, incluyen, pero no están limitadas a, el pH, la temperatura, el peso molecular del polímero de vinilamida, la concentración de la mezcla de reacción, la proporción molar entre el polímero de vinilamida y glioxal, la 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 llevarse a cabo mediante el procedimiento de la presente invención a lo largo de un amplio rango de temperatura.
- La duración de la reacción variará en función de la concentración, la temperatura y el pH, así como otros factores.
- Los agentes quelantes son otros aditivos convencionales que pueden añadirse a la reacción de glioxalación para retirar los inhibidores de polimerización, ajustadores de pH, iniciadores, tampones, tensioactivos y otros aditivos convencionales.
- Aplicación del Aducto de Polímero de Vinilamida
- Los polímeros hechos mediante el procedimiento de la presente invención pueden usarse en la fabricación de papel como soluciones acuosas de dilución. Las soluciones acuosas pueden aplicarse al papel preformado mediante el procedimiento de impregnación o de tina, o añadiendo las soluciones directamente a suspensiones fibrosas para fabricación de papel en cualquier punto del proceso de fabricación de papel en el que se aplican normalmente las resinas de fuerza en húmedo y en seco.
- Los aductos de polivinilamida reactivos con celulosa de la presente invención pueden aplicarse o incorporarse en el extremo húmedo del procedimiento de fabricación de papel o aplicarse al papel húmedo.
- El aducto glioxalado puede añadirse en la mezcla madre densa o fina. Cuando se añade al material fino, puede añadirse antes de la bomba del ventilador.
- Se confiere una cantidad sustancial de fuerza en húmedo o en seco cuando se añade al material una cantidad tan pequeña como aproximadamente 0,05 % en peso de la polivinilamida glioxalada, basada en el peso de la fibra seca del material.
- Por ejemplo, se prevén dosificaciones de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 20 (0,05-10 kg/toneladas métricas) libras de polímero seco por tonelada de material seco, de aproximadamente 1 a aproximadamente 12 (0,5-6 kg/toneladas métricas), de aproximadamente 1 a aproximadamente 9 (0,5-4,5 kg/toneladas métricas), de aproximadamente 1 a aproximadamente 8 (0,5-4 kg/toneladas métricas) libras de polímero seco por tonelada de material seco. Se prevén intervalos más normalmente de 1,5 a aproximadamente 6 (1,0-3 kg/toneladas métricas)

libras de polímero seco por tonelada de material seco.

La aplicación del aducto al papel o cartón seco puede conseguirse por cualquier medio convencional. Los ejemplos incluyen pero no están limitados a la prensa de colado, almohadillado, pulverización, inmersión, impresión o recubrimiento de cortina.

- 5 Los polímeros de la presente invención son absorbidos por las fibras de fabricación de papel a valores de pH que varían de aproximadamente 3,5 a aproximadamente 8.

Los siguientes ejemplos describen determinadas realizaciones de la presente invención, pero la invención no está limitada a los mismos.

**Ejemplos**

- 10 Determinación de la Concentración Crítica para Polivinilamidas de Mw Variable

Un conjunto de siete polímeros de vinilamida composicionalmente equivalentes se sintetizan con pesos moleculares promedio variables. Los siete polímeros son todos copolímeros de un 90 por ciento en peso de acrilamida y un 10 por ciento en peso de DADMAC. Los pesos moleculares promedio de estos siete polímeros se muestran en la tabla a continuación.

- 15 Las muestras A, B, C y D están sintetizadas mediante polimerización en suspensión heterogénea, y las muestras E, F y G están sintetizadas mediante polimerización en solución acuosa.

El peso molecular promedio se determina para las muestras A y B usando un detector de dispersión de luz de ángulo múltiple DAWN en combinación con un detector de índice de refracción diferencial. En el experimento de dispersión de luz, la cantidad de luz dispersada en un ángulo dado es directamente proporcional a la masa molar promedio en peso y a la concentración. Se usa un gráfico de Zimm de segundo orden para generar datos de masa molar con un valor dn/dc (incremento del índice de refracción específico) de 0,1800 (ángulos 4-15).

Para las muestras C a G el peso molecular promedio se determina mediante técnicas de calibración convencionales usando un tampón de acetato y las siguientes columnas: TSK PWXL (Guard + G6000+G3000). Se usan patrones de óxido de polietileno y de polietilenglicol para calibrar el conjunto de columnas.

- 25 TABLA 1

Mw del Polímero de Vinilamida							
Muestra	A	B	C	D	E	F	G
Mw	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

Tres mezclas de reacción acuosa separadas de cada uno de los tres polímeros de vinilamida, "B", "E" y "G" se preparan a concentraciones muy próximas a la Concentración Crítica anticipada para cada uno de los polímeros. Se añade suficiente glioxal a cada una de las nueve soluciones de polímero de modo que se establece una proporción molar de amida:glioxal de 4:1 para cada una. Para cada solución de polímero, se añade un 5 % en peso de solución acuosa de hidróxido de sodio gota a gota y se continúa hasta que el pH de la solución alcance 9,2. Se administran pequeñas adiciones de hidróxido de sodio según sea necesario para mantener un pH casi constante de 9,2 durante 30 minutos. Se recogen muestras de 20 ml de los vasos de precipitados de reacción y se interrumpen inmediatamente reduciendo el pH a 4,0 con ácido sulfúrico diluido, a intervalos de 5 minutos durante el tiempo de reacción de 30 minutos, incluyendo el tiempo cero. En total, se recogen siete muestras para cada mezcla de reacción de polímero. La viscosidad de las siete muestras de la mezcla de reacción se mide usando un viscosímetro de nivel suspendido SCHOTT tipo 2, y se indica en centistokes.

En el caso de los tres polímeros, los resultados de la Tabla 2 muestran que la Concentración Crítica se encuentra entre dos y 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	2,14

(continuación)

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 %
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 del 1,6 %, la mezcla de reacción de la Muestra B gelifica antes de que una muestra pueda recogerse e interrumpirse.

La Concentración Crítica para:

- 5 La Muestra B se encuentra entre un 0,6 y un 0,8 %;  
 La Muestra E se encuentra entre un 1,50 y un 1,75 %;  
 La Muestra G se encuentra entre la concentración de polímero de vinilamida de un 3,20 y un 3,6 % basada en el peso total de la mezcla de reacción.

10 Las Muestras de los polímeros de vinilamida glioxalada "B", "E" y "G", que están glioxaladas por el procedimiento anteriormente descrito de la presente invención, a concentraciones acuosas de polímero de vinilamida de un 0,6 %, un 1,25 % y un 3,2 % (todas por debajo de la Concentración Crítica) respectivamente, se sometieron a ensayo para determinar la eficiencia de fortalecimiento en seco. Un producto de polivinilamida glioxalada disponible comercialmente disponible se incluye en el análisis como punto de referencia. Los resultados de la Tabla 3 muestran la eficiencia de fortalecimiento en seco de cada aducto cuando se añade a una tasa de 6 libras en seco de aducto por tonelada seca de papel (3 kg/tonelada métrica).

15 El sustrato de celulosa usado para el ensayo se obtiene a partir de una máquina de papel liner con una inyección en corriente posconsumo de un 100 %. Para este ensayo se preparan hojas de 140 gramos por metro cuadrado de peso.

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 Mw de aproximadamente 10.000 y una proporción molar de glioxal a amida de aproximadamente 1 a aproximadamente 2,5.

20 Ejemplos de Comparación

25 Se sigue el procedimiento de glioxalación del Ejemplo 1 de la patente estadounidense n.º 3.556.932. El polímero de vinilamida tiene un Mw de 10.000. El armazón de polímero tiene un 91 % en peso de acrilamida y un 9 % en peso de cloruro de dialildimetilamonio. Una muestra etiquetada como "1" se retira de la mezcla de reacción después de que la viscosidad alcance un nivel de "C" (una viscosidad Gardner-Holdt de C) como un 11 % en peso de la solución a 30 °C en la escala del viscosímetro de burbuja, y el pH de la muestra se reduce a 3,5 para equilibrar la reacción. La mezcla de reacción se deja reaccionar más hasta que se produce la gelificación. Una muestra de material gelificado, etiquetada como "2" se procesa en una mezcladora de laboratorio para licuar la muestra, y la muestra se interrumpe a un pH de 3,5. La muestra etiquetada como "1" se considera una muestra hecha con la tecnología de la técnica anterior, y la muestra etiquetada como "2" se considera el límite absoluto de la reacción de glioxal práctico alcanzable por la técnica de la técnica anterior, ya que esta muestra ha conseguido el punto de gelificación.

El procedimiento de glioxalación de la presente invención se realiza a una concentración de un 2,0 % de sólidos sobre el mismo armazón de polímero usado en el ejemplo de comparación anterior.

35 A partir del procedimiento de glioxalación que da lugar a un polímero según la presente invención, se recoge una muestra etiquetada como "3" y se interrumpe a un pH de 3,5, después de haber reaccionado a un nivel de turbidez de 25 NTU.

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

Determinación del Porcentaje de Glioxal Consumido

Todas las muestras se ajustan a un 2,0 % de concentración antes del análisis del glioxal residual y, basándose en esto un 2 % de sólidos de cada muestra "1", "2" y "3" contiene una cantidad equivalente de glioxal antes del

comienzo de la reacción de glioxalación.

La polivinilamida glioxalada comercialmente disponible se incluye con las otras muestras para el análisis de glioxal residual. Como esta es una muestra comercial, los inventores no conocen la cantidad real de glioxal que se añade a este producto antes de la reacción de glioxalación. De este modo, no se puede determinar el % de glioxal reaccionado.

El porcentaje de glioxal residual se determina a partir de un 2 % en peso de soluciones acuosas de las polivinilamidas glioxaladas. El glioxal residual se retira del polímero glioxalado mediante diálisis a través de un tubo de membrana 3500 MWCO. Diez ml de muestra dializada se derivatizan añadiendo 2,0 ml de clorhidrato de O-(2,3,4,5,6 pentafluorobencil)-hidroxiamina (6,6 mg/ml) durante aproximadamente 2 horas. El glioxal se extrae después de la solución de diálisis usando hexano-éter de dietilo 1:1. El análisis del extracto se completa mediante cromatografía de gases sobre el instrumento HP 5890 GC n.º 6 usando una columna DB 5 15 M de 0,53 mm Ld 1,5 um df. Una vez que se determina el glioxal residual y se conoce la cantidad de glioxal de pre-reacción, el porcentaje de glioxal consumido puede calcularse como se indica a continuación en la Tabla 4.

TABLA 4

Etiqueta de Muestra	Glioxal Residual Detectado (% en peso)	Glioxal de Pre-reacción (% en peso)	Porcentaje de Glioxal Reactivo Consumido
"1"	0,176	0,31	43,2 %
"2"	0,203	0,31	34,5 %
"3"	0,059	0,31	84,0 %
Muestra Comercial	0,362	Desconocido	Desconocido

La Muestra "3" muestra casi el doble de porcentaje en peso de glioxal consumido que en la Muestra "1".

Los resultados de la Tabla 5 muestran la eficiencia de los aductos "1" y "3" cuando se añade a una tasa de 6 libras en seco de aducto por tonelada seca de papel (3 kg/tonelada métrica). El sustrato de celulosa usado para el ensayo se obtiene a partir de una máquina de papel liner con una inyección en corriente posconsumo de un 100 %. Para este ensayo se prepararon hojas de 140 gramos por metro cuadrado de peso.

TABLA 5

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

Comparaciones de Pruebas de Máquina de Papel

### Ejemplo 1

Un polímero de vinilamida de un Mw 100.000 formado a partir de acrilamida y cloruro de dialildimetilamonio en una proporción de peso 90/10 se glioxala según la presente invención. La reacción de glioxalación se realiza a un 2 % en peso de sólidos con la concentración de polímero de vinilamida a aproximadamente un 1,7 % en peso. La proporción molar amida:glioxal para la reacción de glioxalación es 4: 1. La viscosidad inicial antes de la glioxalación es de 4,05 cps. La viscosidad después de la glioxalación es de 4,75 cps. La reacción es seguida mediante control de turbidez. La turbidez inicial es de 4,4 NTU y la turbidez final es de 13,1 NTU.

### Ejemplo 2

El Ejemplo 2 es una polivinilamida glioxalada que se comercializa con el nombre BAYSTRENGTH 3000. Para demostrar la eficacia del producto glioxalado producido mediante el procedimiento de la presente invención (Ejemplo 5) con respecto al polímero de vinilamida glioxalada conocido (Ejemplo 6), ambos productos se aplican como agentes de fuerza en seco al material de papel y las propiedades resultantes del papel se examinan en la Tabla 6 a continuación.

El papel se produce sobre la máquina de criba larga de 2 capas con Bellbond (15 % capa superior: 85 % capa inferior) a una velocidad de molinete de 630 m/min. El material es un 80 % de fibra Kraft virgen y un 20 % de OCC, un 1 % de sólidos, una carga de material de -350 miliequivalentes por litro, una conductividad de 3000 microseimens y un pH en la caja de anclaje de 5,1.

5 Un polímero de vinilamida glioxalada formado mediante el procedimiento de la presente invención (Ejemplo 1) y un polímero de vinilamida glioxalada convencionalmente (Ejemplo 2 de comparación) se añaden por separado al material en la corriente fina antes de la bomba del ventilador. Las muestras del aducto glioxalado se aplican a 0,45 kg/ton y 1,36 kg/ton para cada uno (a base del peso en seco del material). El papel resultante se caracteriza por la resistencia a la tracción, resistencia a la compresión de anillo, mediciones de Concora y compresión de STFI. El Ejemplo 1 es una polivinilamida glioxalada. La polivinilamida de base antes de la glioxalación es - peso molecular promedio de 100.000 y se forma a partir de una acrilamida y un cloruro de dialildimetilamonio de 90/10 (% en peso basado en el peso total del polímero).

10 Los resultados de la Tabla 6 comparan las propiedades de papel usando el producto de la presente invención (Ejemplo 1) y un producto conocido (Ejemplo 2).

TABLA 6

Dosificación	Resistencia a la compresión de anillo <sup>1</sup>		Resistencia a la tracción MD <sup>2</sup>		STFI <sup>3</sup>		Concora <sup>4</sup>	
Blanco	1,173		1,247		37,569		1,592	
	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 1	Ej. 2
0,45 kg/ton*	1,246	1,209	1,379	1,331	39,611	38,501	1,756	1,679
1,36 kg/ton*	1,266	1,254	1,384	1,377	38,319	38,304	1,895	1,732
1. La resistencia a la compresión de anillo se determina usando un modelo K440 de MESSMER BOCHEL CRUSH TESTER según el procedimiento 822 de TAPPI T. La resistencia a la compresión de anillo es un examen físico de la fuerza del papel. (Superior es mejor) 2. La resistencia a la tracción MD se determina usando un Modelo 5565 de INSTRON según el procedimiento D34 de PATPAC. 3. La compresión de STFI se determina usando un modelo K455 de MESSMER-SOCHEL, según el procedimiento 826 de TAPPI T. 4. Concora se determina usando el Modelo Medio de Acanaladora n.º JKB según 809 de TAPPI T.								

El producto producido mediante el procedimiento de la presente invención ofrece un uso más eficiente de la poliacrilamida glioxalada.

15 **Ejemplo 3**

Técnica de Laboratorio para Determinar el Peso Molecular Inicial del Polímero de Polivinilamida

El siguiente experimento tiene por objeto el tratamiento de diversas muestras de poliacrilamida glioxalada en condiciones que rompan los enlaces de aldehído-amida y produzcan un polímero con el mismo Mw que el "armazón" de polímero inicial.

20 Mediante el procedimiento de la presente invención se usa un 91 % de acrilamida/9 % de polímero DADMAC (etiquetado como Muestra A) de un Mw = 100.561 para formar un aducto glioxalado. El polímero se diluye con agua y glioxal de tal modo que se consigue una proporción molar de 4 a 1 amidas para la proporción molar de glioxal, y los sólidos totales de la mezcla de reacción son de un 2,0 %. La reacción se cataliza mediante la adición de sodio diluido para elevar el pH de la solución a 9,5. Se controla la turbidez de la solución de reacción, y después de alcanzar un aumento neto de turbidez de 50 NTU, la reacción se interrumpe mediante la adición de suficiente ácido sulfúrico para bajar el pH de la solución hasta 3,5. Este aducto formado se etiqueta como Muestra B.

25 A la muestra B se añade suficiente hidróxido de sodio diluido para elevar el pH de la solución a 12,6 y se mantiene el pH a este nivel durante 30 minutos. Después de 30 minutos, El pH se ajusta a 3,5 mediante adición de ácido sulfúrico diluido, y esta solución se etiqueta como Muestra C. La Tabla 7 ofrece las determinaciones del Mw de las Muestras A a C.

TABLA 7

Muestra	A	B	C
Mw*	100.578	298.269	100.661
*Determinado por los procedimientos convencionales de GPC.			

Los resultados de las Muestras A, B y C anteriores indican que el mantenimiento del pH de un aducto glioxalado a 12,6 durante 30 minutos provoca que el Mw del aducto se revierta al del polímero inicial anterior a la formación del

aducto.

5 Una muestra de poliacrilamida glioxalada fabricada mediante un procedimiento de la técnica anterior, y comercializado con el nombre comercial de Raisabond Plus 7118, se etiqueta como Muestra D. Una parte de la Muestra D se mezcla con agua para formar una solución con un 2 % de sólidos. El hidróxido de sodio diluido se añade a la solución para aumentar el pH hasta 12,6. El pH se mantiene a 12,6 durante 30 minutos, después de esto el pH se reduce a 3,5 mediante adición de ácido sulfúrico diluido. Esta solución se etiqueta como Muestra E.

TABLA 8

Muestra	D	E
Mw*	347.937	10.503
*Determinado por los procedimientos convencionales de GPC.		

10 Los resultados de las Muestras D y E indican que el Mw del polímero inicial de Raisabond Plus 7118 es de aproximadamente 10.000.

## REIVINDICACIONES

1. Una composición de polímero termoestable de polivinilamida-glioxalada sustancialmente acuosa que comprende un producto de reacción de un polímero de vinilamida y glioxal, en la que el polímero de vinilamida tiene un peso molecular promedio de al menos 30.000 a 1.000.000 en el que se ha consumido al menos un 40 % en peso del glioxal total, en la que la proporción molar de la funcionalidad amida entre el polímero de vinilamida y glioxal está en el intervalo de 2,5 a 8:1, y en la que el producto de reacción se obtiene por reacción de una mezcla de reacción sustancialmente acuosa del polímero de vinilamida y glioxal para formar el aducto, en la que la concentración del polímero de vinilamida es menos del 4 por ciento en peso de la mezcla de reacción en cualquier etapa durante la reacción de aducto.
2. La composición de polímero termoestable de polivinilamida-glioxalada sustancialmente acuosa según la reivindicación 1, que también incluye un segundo polímero además de la polivinilamida-glioxalada.
3. Una composición de polímero termoestable de polivinilamida-glioxalada sustancialmente acuosa según la reivindicación 1, en la que el producto de reacción se obtiene por reacción de una mezcla de reacción sustancialmente acuosa del polímero de vinilamida y glioxal para formar el aducto, en la que la concentración del polímero de vinilamida es inferior, igual o no más de un 1% por encima de una Concentración Crítica y la Concentración Crítica se define como la concentración del polímero de vinilamida por encima de la cual la Concentración Crítica aumenta la viscosidad para la mezcla de reacción resultante del avance de la formación de aducto, y por debajo de la cual la Concentración Crítica disminuye la viscosidad para la mezcla de reacción resultante del avance de la formación de aducto.
4. Una composición de polímero termoestable de polivinilamida-glioxalada sustancialmente acuosa según la reivindicación 1, en la que el producto de reacción se obtiene por reacción de una mezcla de reacción sustancialmente acuosa del polímero de vinilamida y glioxal para formar el aducto, en la que la mezcla de reacción tiene una viscosidad de pre-reacción y una segunda viscosidad y la segunda viscosidad se mide una vez que la reacción ha progresado hasta un punto en el que se ha consumido al menos un 50 % en peso del agente reactivo con celulosa total, y la diferencia entre las viscosidades de pre-reacción y segunda se **caracteriza por** una disminución de la viscosidad, ningún cambio en la viscosidad, o un aumento menor de un 50 % de la viscosidad de pre-reacción.
5. Una composición de polímero termoestable de polivinilamida-glioxalada sustancialmente acuosa según la reivindicación 1, en la que el producto de reacción se obtiene mediante reacción de una mezcla de reacción sustancialmente acuosa del polímero de vinilamida y glioxal para formar el aducto y en la que el polímero de vinilamida es un homopolímero o copolímero formado a partir de (met)acrilamida o una (met)acrilamida sustituida.
6. Una composición de polímero termoestable de polivinilamida-glioxalada sustancialmente acuosa según la reivindicación 1, en la que el producto de reacción se obtiene por reacción de una mezcla de reacción sustancialmente acuosa del polímero de vinilamida y glioxal para formar el aducto, y en la que el polímero de vinilamida es no iónico, catiónico, potencialmente catiónico, aniónico, potencialmente aniónico y/o anfótero.
7. Una composición de polímero termoestable de polivinilamida-glioxalada sustancialmente acuosa según la reivindicación 6, en la que el producto de reacción se obtiene mediante reacción de una mezcla de reacción sustancialmente acuosa del polímero de vinilamida y glioxal para formar el aducto y en la que el polímero de vinilamida es catiónico y se forma a partir de un monómero o un monómero potencialmente catiónico, en la que el monómero catiónico se selecciona del grupo que consiste en dialildiaquil aminas, (met)acrilatos de (dialquilamino)alquilo, 2-vinilpiridinas, dialquilamino alquilo (met)acrilamidas, cloruro de (p-vinilfenil)trimetilamonio y 1-metacriloil-4-metil pierazina incluyendo sales de adición de ácido y de amonio cuaternario de los mismos.
8. Una composición de polímero termoestable de polivinilamida-glioxalada sustancialmente acuosa que comprende un producto de reacción de un polímero de vinilamida y glioxal según la reivindicación 7, en la que el producto de reacción se obtiene por reacción de una mezcla de reacción sustancialmente acuosa del polímero de vinilamida y glioxal para formar el aducto, en la que el polímero de vinilamida está formado a partir de un 0,1 a un 40 por ciento en peso de (met)acrilamida o un monómero de (met)acrilamida sustituida.
9. Una composición de polímero termoestable de polivinilamida-glioxalada sustancialmente acuosa según la reivindicación 1, en la que el producto de reacción se obtiene mediante reacción de una mezcla de reacción sustancialmente acuosa del polímero de vinilamida y glioxal para formar el aducto y en la que el polímero de vinilamida o el aducto de polivinilamida es lineal, reticulado, transferido por cadena, o reticulado y transferido por cadena (estructurado).
10. Una composición de polímero termoestable de polivinilamida-glioxalada sustancialmente acuosa según la reivindicación 9, en la que el polímero de vinilamida o el aducto de polivinilamida se reticula usando al menos un monómero difuncional seleccionado del grupo que consiste en metileno-bis(met)acrilamida; cloruro de trialilamonio; cloruro de tetraalil amonio; diacrilato de polietilenglicol; dimetacrilato de polietilenglicol; N-vinil acrilamida; divinilbenceno; diacrilato de tetra(etilenglicol); cloruro de dimetilalilaminoetilacrilato amonio; ácido dialiloxiacético; sal de Na; dialiloctilamida; triacrilato de etoxilato de trimetilpropano; N-alilacrilamida; N-metilalilacrilamida; triacrilato de

pentaeritritol y combinaciones de los mismos.

- 5 11. Una composición de polímero termoestable de polivinilamida-glioxalada sustancialmente acuosa según la reivindicación 1, en la que el producto de reacción se obtiene mediante reacción de una mezcla de reacción sustancialmente acuosa del polímero de vinilamida y glioxal para formar el aducto y en la que la mezcla de reacción contiene además del polímero de vinilamida un polímero catiónico.
12. Una composición de polímero termoestable de polivinilamida-glioxalada sustancialmente acuosa según la reivindicación 1, en la que el producto de reacción se obtiene mediante reacción de una mezcla de reacción sustancialmente acuosa del polímero de vinilamida y glioxal para formar el aducto y en la que la vinilamida se hidroliza parcialmente o se convierte parcialmente en una base de Mannich.
- 10 13. Una composición de polímero termoestable de polivinilamida-glioxalada sustancialmente acuosa según la reivindicación 1, en la que el producto de reacción se obtiene mediante reacción de una mezcla de reacción sustancialmente acuosa del polímero de vinilamida y glioxal para formar el aducto y en la que el polímero de vinilamida es un copolímero de (met)acrilamida y haluro de dialildimetilamonio.
- 15 14. Una composición de polímero termoestable de polivinilamida-glioxalada sustancialmente acuosa según la reivindicación 1, en la que el producto de reacción se obtiene mediante reacción de una mezcla de reacción sustancialmente acuosa del polímero de vinilamida y glioxal para formar el aducto y en la que el glioxal puede añadirse antes de que se catalice la reacción o añadida como dos o más adiciones separadas antes, durante o después de la reacción catalizada.
- 20 15. Una composición de polímero termoestable de polivinilamida-glioxalada sustancialmente acuosa según la reivindicación 1, y en la que el producto de reacción se obtiene por reacción de una mezcla de reacción sustancialmente acuosa del polímero de vinilamida y glioxal para formar el aducto y en la que la reacción se realiza en modo continuo o por lotes.
- 25 16. Una composición de polímero termoestable de polivinilamida-glioxalada sustancialmente acuosa según la reivindicación 1, en la que el producto de reacción se obtiene por reacción de una mezcla de reacción sustancialmente acuosa del polímero de vinilamida y glioxal para formar el aducto y en la que la formación de aducto se determina por medición de un cambio en la turbidez o viscosidad de la reacción acuosa y el cambio en la turbidez o viscosidad es la diferencia en la turbidez o viscosidad de la reacción acuosa al inicio de la reacción y un punto final predeterminado.