

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 670 003**

51 Int. Cl.:

C08F 8/28 (2006.01)

C08F 26/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.12.2012 PCT/IB2012/002813**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.06.2013 WO13084062**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.12.2012 E 12820893 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.02.2018 EP 2788392**

54 Título: **Preparación de aductos de polivinilamida reactivos con celulosa**

30 Prioridad:
06.12.2011 US 201161567421 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.05.2018

73 Titular/es:
**BASF SE (100.0%)
Carl Bosch Strasse 38
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:
WRIGHT, MATTHEW, D.

74 Agente/Representante:
CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 670 003 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

Preparación de aductos de polivinilamida reactivos con celulosa

Campo

5 La presente divulgación se dirige a un método para preparar un aducto de polivinilamida reactivo con celulosa, al aducto resultante, a métodos para usar el aducto y a productos que comprenden el aducto.

Antecedentes

10 El uso de polímeros solubles en agua sintéticos como aditivos de extremo húmedo para el fortalecimiento del papel y cartón se ha practicado ampliamente. También es común el uso de copolímeros de vinilamida solubles en agua reactivos con celulosa como agentes de fortalecimiento del papel. Una clase particular de adyuvantes de fortalecimiento con polímero de vinilamida incluye polímeros de vinilamida, que se modifican con gloxal o agentes reactivos con celulosa de tal manera que son termoestables.

Las mejoras en los métodos y productos del estado de la técnica serían de utilidad.

Sumario

15 Las siguientes realizaciones cumplen y se dirigen a estas necesidades. El siguiente sumario no es una visión general extensa. Se pretende sea identificar elementos clave o fundamentales de las distintas realizaciones, sea describir el alcance de los mismos.

20 Se proveen métodos para preparar un aducto de polivinilamida funcionalizado, reactivo con celulosa usando un proceso continuo. El método comprende la etapa de reaccionar una mezcla de reacción sustancialmente acuosa de un polímero de vinilamida y un agente reactivo con celulosa a una temperatura de aproximadamente 1 °C a aproximadamente 65 °C y un punto fijo del pH de la reacción de aproximadamente 8,5 a aproximadamente 12, durante aproximadamente 1 minuto hasta aproximadamente 300 minutos, en el que:

25 i) se mide la temperatura del agua entrante;
ii) el pH de la mezcla de reacción puede ser ajustado para mantener una velocidad de reacción constante basado en la siguiente ecuación:

$$pH = -0,0404T + 10,961 \quad \text{Ec. 1}$$

donde: pH = punto fijo del pH de la reacción
 T = temperatura de la reacción (°C);

30 iii) entre 10 % y 90 % del agente reactivo con celulosa se consume, y la relación molar entre la funcionalidad de la amida sobre el polímero de vinilamida y la relación molar del agente reactivo con celulosa es entre 10 a 1 y 1 a 1; y

iv) la concentración del polímero de vinilamida antes de y durante la formación del aducto es aproximadamente 0,25-15 % de la mezcla de reacción total, formando de esta manera el aducto.

35 El aducto del presente método se puede preparar a una temperatura de 2 °C a aproximadamente 60 °C y un pH de aproximadamente 8,5 a aproximadamente 11,5, y un tiempo de reacción de aproximadamente 2 a 200 minutos.

El aducto del presente método se puede preparar a una temperatura de aproximadamente 2 °C a aproximadamente 50 °C y un pH de aproximadamente 8,8 a aproximadamente 11,5, durante aproximadamente 2 a 150 minutos.

El aducto se puede preparar a una temperatura de aproximadamente 2 °C a aproximadamente 40 °C y un pH de aproximadamente 9,0 a aproximadamente 11,5, durante aproximadamente 5 a 60 minutos.

40 El aducto del presente método se puede preparar a una temperatura de aproximadamente 4 °C a aproximadamente 40 °C y un pH de aproximadamente 9,0 a aproximadamente 11,5, durante aproximadamente 2 a 120 minutos.

El aducto del presente método se puede preparar a una temperatura de aproximadamente 4 °C a aproximadamente 30 °C y un pH de aproximadamente 9,5 a aproximadamente 11,5, durante aproximadamente 2 a 90 minutos.

La concentración del polímero de vinilamida antes y durante la formación del aducto puede ser de aproximadamente

0,5 % a 6 %. La concentración del polímero de vinilamida antes y durante la formación del aducto puede también ser de aproximadamente 1,0 % a 3,0 %. Además, la concentración del polímero de vinilamida antes y durante la formación del aducto puede ser de aproximadamente 2 %.

- 5 Aproximadamente del 12 % al 85% del agente reactivo con celulosa se puede consumir durante el desarrollo del presente método. Además, aproximadamente del 20 % al 75% del agente reactivo con celulosa se puede consumir durante el desarrollo del presente método.

El aducto del presente método se puede añadir a una suspensión celulósica acuosa.

El aducto del presente método se puede añadir a papel o cartón.

El aducto del presente método se puede añadir a papel o cartón como una película o revestimiento.

- 10 El aducto de polivinilamida funcionalizado, reactivo con celulosa obtenido por el presente método puede ser una resina termoestable soluble en agua.

El aducto de polivinilamida funcionalizado, reactivo con celulosa obtenido por el presente método puede contener más de una funcionalidad de aldehído.

- 15 El agente reactivo con celulosa puede ser glioxal, glutaraldehído, furano dialdehído, 2-hidroxiadipaldehído, succinaldehído, almidón dialdehído, compuestos diepoxi o combinaciones de los mismos.

- 20 El polímero de vinilamida puede ser un homopolímero o copolímero formado a partir de (met)acrilamida o una (met)acrilamida sustituida. El polímero de vinilamida puede ser también no iónico, catiónico, potencialmente catiónico, aniónico, potencialmente aniónico o anfotérico o combinaciones de los mismos. Además, el polímero de vinilamida puede estar formado a partir de un monómero de (met)acrilamida o un monómero de (met)acrilamida y un monómero catiónico seleccionado del grupo que consiste en sales de dialildialquil amonio, sales cuaternarias o de adición de ácidos de (dialquilamino)alquil (met)acrilatos, sales cuaternarias o de adición de ácidos de 2-vinilpiridinas, sales cuaternarias o de adición de ácidos de dialquilamino alquil(met)acrilamidas, cloruro de (p-vinilfenil)-trimetilamonio, y 1-metacriloil-4-metil piperazina, y sales de amonio cuaternarias o de adición de ácidos de los mismos. El polímero de vinilamida puede estar formado de aproximadamente 20 a aproximadamente 99 por ciento en peso del monómero de (met)acrilamida o monómero de (met)acrilamida sustituido.

- 30 El polímero de vinilamida o el aducto de polivinilamida es lineal, reticulado, transferido en cadena o reticulado y transferido en cadena. El polímero de vinilamida o el aducto de polivinilamida pueden ser reticulados usando al menos un monómero bifuncional 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-vinilacrilamida, divinilbenceno, tetra(etilenglicol) diacrilato, cloruro de dimetilalilaminoetilacrilato de amonio, sal sódica de ácido dialiloxiacético, dialiloctilamida, triacrilato de trimetilpropano etoxilado, N-alilacrilamida, N-metilalilacrilamida, pentaeritritol triacrilato y combinaciones de los mismos.

El polímero de vinilamida puede ser un copolímero de (met)acrilamida y haluro de dialildimetilamonio.

- 35 El polímero de vinilamida puede tener un peso molecular promedio de aproximadamente 500 a aproximadamente 5.000.000 Daltons, o 2500 a aproximadamente 5.000.000 Daltons. El polímero de vinilamida puede también tener un peso molecular promedio de al menos aproximadamente 10.000 a aproximadamente 1.000.000 Daltons; al menos aproximadamente entre 30.000 a aproximadamente 750.000 Daltons; al menos aproximadamente entre 50.000 a aproximadamente 750.000 Daltons; o al menos aproximadamente entre 75.000 a aproximadamente 600.000 Daltons.

- 40 La formación del aducto se puede controlar midiendo un cambio en la turbidez o viscosidad de la reacción acuosa, en donde el cambio en la turbidez o viscosidad es la diferencia en la turbidez o viscosidad de la reacción acuosa al principio de la reacción y en un parámetro predeterminado.

- 45 La concentración de polímero de vinilamida puede ser inferior a aproximadamente 4 % en peso de la mezcla de reacción total, y el polímero de vinilamida puede tener un peso molecular promedio de aproximadamente 30.000 a aproximadamente 1.000.000 Dalton. La concentración de polímero de vinilamida puede también ser inferior a aproximadamente 2,5 % en peso de la mezcla de reacción total, y el polímero de vinilamida puede tener un peso molecular promedio de aproximadamente 100.000 a aproximadamente 1.500.000 Daltons.

El aducto se puede caracterizar por una turbidez de 0,5 hasta 500 NTU (unidades nefelométricas).

El aducto se puede caracterizar por una turbidez de 0,5 hasta 200 NTU (unidades nefelométricas).

La presente divulgación se dirige también a un aducto de polivinilamida funcionalizado, reactivo con celulosa obtenido mediante el proceso de acuerdo con el presente método.

5 La presente divulgación se dirige además a un papel o cartón que comprende un aducto de polivinilamida funcionalizado, reactivo con celulosa obtenido por el presente método.

Breve descripción de las figuras

Con el fin de ilustrar los métodos divulgados en el presente documento, en los dibujos se representan ciertas realizaciones. Sin embargo, los métodos y productos relacionados no se limitan a las disposiciones precisas e instrumentos de las realizaciones representadas en los dibujos.

10 **FIG. 1** es un gráfico de barras que ilustra una relación lineal entre el punto fijo del pH de la reacción y la temperatura de la reacción. La figura se basa en los datos obtenidos a partir de los experimentos descritos en el Ejemplo 2.

FIG. 2 es un gráfico de barras que ilustra el índice de estallido de Mullen en seco como una función del porcentaje de glioxal consumido durante la formación del aducto de polivinilamida reactivo con celulosa. La figura se basa en los datos obtenidos a partir de experimentos descritos en los Ejemplos 2 y 3.

15 **FIG. 3** es un gráfico de barras que ilustra el índice de estallido de Mullen en seco como una función del porcentaje de glioxal consumido durante la formación del aducto de polivinilamida reactivo con celulosa. La figura se basa en los datos obtenidos a partir de experimentos descritos en los Ejemplos 2 y 3.

Descripción detallada

Definiciones de Términos Básicos

20 Los artículos "un" y "una" se usan en el presente documento para hacer referencia a uno o más de uno (es decir, al menos uno) del objeto gramatical del artículo. A modo de ejemplo, "un elemento" significa un elemento o más de un elemento.

25 El término "aproximadamente" se entenderá por un experto en la técnica y variará hasta cierto punto dependiendo del contexto en el que se utilice. Tal como se usa en el presente documento, "aproximadamente" pretende comprender variaciones de $\pm 5\%$, $\pm 1\%$ y $\pm 0,1\%$.

Se entiende que cualquiera y todos los números enteros y parciales entre cualquiera de los intervalos expresados en el presente documento se contemplan con el intervalo expresado.

30 Para los fines de esta divulgación, el producto de los métodos para preparar un aducto de polivinilamida funcionalizado, reactivo con celulosa que comprende reaccionar una mezcla de reacción sustancialmente acuosa de polímero de vinilamida y un agente reactivo con celulosa se denomina de manera intercambiable "aducto", "aducto formado", o "aducto de polivinilamida funcionalizado, reactivo con celulosa."

35 Además, la reacción de los grupos amida pendientes de polímeros de vinilamida con glioxal (un tipo de agente reactivo con celulosa) se denomina "reacción de glioxalación" o simplemente "glioxalación". El producto de la reacción de glioxalación se denomina de manera intercambiable "polivinilamida glioxalada" o "aducto de polivinilamida glioxalada".

El término "vinilamida" se refiere a cualquier monómero de vinilo que contiene una funcionalidad de amida que incluye pero sin limitación acrilamida, metacrilamida, N-metil acrilamida o cualquier otra acrilamida sustituida.

El término "copolímero" se refiere a un polímero formado a partir de dos o más monómeros.

40 La expresión "polímero de vinilamida de partida" o "polímero de vinilamida de la cadena principal" se refiere a un polímero de monómeros de vinilo (también conocido como "polímero de vinilamida") que se usa en la preparación de un aducto de polivinilamida funcionalizado, reactivo con celulosa.

45 El polímero de vinilamida de partida puede ser un homopolímero, copolímero o terpolímero. El polímero de vinilamida de partida puede ser catiónico, potencialmente catiónico, aniónico, potencialmente aniónico, no iónico o anfotérico. El polímero de vinilamida de partida puede también ser una mezcla de polímero de vinilamida y otro polímero sin vinilamida miscible en agua.

La expresión "formación de aducto" se refiere al aducto que resulta de reaccionar una mezcla de reacción sustancialmente acuosa de polímero de vinilamida y un agente reactivo con celulosa.

5 El término "formación de aducto catalizado" se refiere a la formación de aducto llevada a cabo en un medio de manera que las condiciones físicas o químicas causen que la reacción progrese a una velocidad moderada a acelerada, en la que se obtiene la reacción deseada en menos de aproximadamente 12 horas, en menos de 6 horas, menos de 3 horas, menos de aproximadamente 1 hora o menos de 10 minutos. La formación del aducto puede ocurrir en condiciones alcalinas o por adición de una base o tampón básico.

10 La expresión "mezcla de reacción sustancialmente acuosa" se refiere a una formación de aducto realizada en condiciones donde la presencia de aceites orgánicos no supera el peso de polímero de vinilamida. Por ejemplo, la formación del aducto se puede realizar en condiciones en las que el peso total de los aceites orgánicos es inferior al 50 % en peso del polímero de vinilamida, es inferior aproximadamente al 20 % en peso del polímero de vinilamida, inferior al 10 % en peso del polímero de vinilamida, inferior aproximadamente al 5 % en peso del polímero de vinilamida, o inferior aproximadamente al 1 % en peso del polímero de vinilamida. Como alternativa, la formación del aducto se puede realizar en condiciones en las que no hay ninguna cantidad de aceite añadida durante la formación del aducto.

15 El "% en peso del polímero de vinilamida" se define de la siguiente manera:

$$\% \text{ en peso del polímero de vinilamida} = \frac{\text{masa del polímero de vinilamida}}{\text{masa de la mezcla de reacción (incluyendo disolventes)}} \text{ Ec. 2}$$

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

20 "Peso molecular" se refiere al peso molecular promedio en peso (PM). El peso molecular se puede determinar por métodos estándar tales como GPC. Por ejemplo, el peso molecular promedio se puede determinar por técnicas de calibración convencionales usando tampón acetato y las siguientes columnas: TSK PWXL (Guard+G6000+G3000). Óxido de polietileno y polietilenglicol estándar se pueden usar para calibrar la columna preparada.

25 La expresión "la concentración de polímero de vinilamida" se refiere a la concentración del polímero de partida antes de la reacción con el agente reactivo con celulosa o la formación del aducto.

La expresión "agua entrante" se refiere al agua que se utiliza como disolvente y/o medio de reacción durante la formación del aducto.

La expresión "punto fijo de pH de la reacción" se refiere al pH de la solución de reacción acuosa durante la reacción entre el polímero de vinilamida y el agente reactivo con celulosa.

30 La expresión "agente reactivo con celulosa" se refiere a un compuesto que contiene dos o más grupos funcionales capaces de formar enlaces covalentes con celulosa, por ejemplo, dialdehídos y, más específicamente, glioxal o gluteraldehído.

Tal como se usa en el presente documento, el término (met)acrilamidas incluye acrilamida y metacrilamida.

35 El término "auto-sustantivo" se refiere a la propiedad de tener afinidad para las fibras de celulosa. Por ejemplo, un copolímero de vinilamida que es auto-sustantivo tiene afinidad natural para las fibras de celulosa. Cuando estos copolímeros se ponen en solución acuosa con fibras, se producirá una atracción electrostática entre el polímero catiónico y las fibras de celulosa aniónicas, que darán como resultado una "retención" de las cadenas poliméricas en las fibras.

40 La expresión "velocidad de reacción constante" se refiere a la velocidad de reacción de una reacción de glioxalación entre una polivinilamida y un agente reactivo con celulosa cuando se lleva a cabo de manera continua. La velocidad de reacción es una función del tiempo de reacción y extensión de la reacción, donde la extensión de la reacción se define como la proporción del agente reactivo con celulosa consumido durante la reacción, es decir, 50 % por ejemplo. Una "velocidad de reacción constante" se ha establecido cuando el tiempo de reacción y la extensión de la reacción permanecen sin variar durante un periodo dado de tiempo.

45 Se pueden encontrar otras definiciones en la siguiente descripción.

DESCRIPCIÓN

Se proporciona un método para funcionalizar polímeros de polivinilamida con dialdehídos en solución acuosa diluida en un proceso continuo. Ciertos parámetros de control han sido descubiertos que permiten que el proceso de esta divulgación produzca un producto final constante y consistente mientras que ciertos parámetros de la reacción, tales como la temperatura de la solución, el pH de la solución y el tiempo y/o volumen de reacción varían de acuerdo con las condiciones ambientales prevalecientes y la demanda de volumen instantánea para el aducto final. Como se demuestra en el presente documento para un polímero de polivinilamida particular con un dialdehído particular, se ha estudiado la cinética de la reacción y se ha descubierto que se ajusta a una fórmula matemática que define la velocidad de la reacción. El descubrimiento permite de manera ventajosa la producción del aducto de polivinilamida glicoxalado final en cantidades variables instantáneamente sin la necesidad de usar un tanque de almacenamiento con tampón para retener un exceso de cantidad del aducto final.

El método divulgado ofrece las ventajas inesperadas sobre los procesos discontinuos y los procesos continuos convencionales. Por ejemplo, la temperatura de la solución de reacción y el tiempo de reacción requerido pueden medirse automáticamente y usarse para calcular el pH de la solución requerido para mantener una calidad constante del aducto final, usando la ecuación matemática divulgada, y de esta manera, producir una calidad constante del aducto final. Por el contrario, un proceso discontinuo o un proceso continuo convencional necesita ser detenido y recalibrado para recibir la temperatura variable de la alimentación de agua entrante (por ejemplo, donde se utiliza agua municipal). Las detenciones del proceso dan como resultado la pérdida de productividad y por lo tanto, costes aumentados para modificar el proceso para recibir un aumento o disminución de la temperatura del agua entrante.

Como se prevé en la presente divulgación con respecto a los métodos divulgados y composiciones de materia, en un aspecto, las realizaciones comprenden los componentes y/o etapas divulgadas en la presente invención. En otro aspecto, las realizaciones consisten esencialmente en los componentes y/o etapas divulgadas en la presente invención. En otro aspecto más, las realizaciones consisten en los componentes y/o etapas divulgadas en la presente invención.

I. REACTIVOS DEL PROCESO y COMPONENTES DE ADICIÓN OPCIONALES**IA. Polímero de vinilamida de partida*****Peso molecular, estructura y composición de polímero de vinilamida***

Los polímeros de vinilamida que se utilizan en la formación del aducto (tal como glicoxalación) pueden ser de cualquier peso molecular obtenible por métodos de síntesis de polímeros conocidos por los expertos en la técnica. El polímero de vinilamida puede ser no iónico, catiónico, aniónico o anfotérico. El polímero de vinilamida puede ser reticulado o estructurado.

El polímero de vinilamida de partida tiene un peso molecular promedio de al menos 500. El peso molecular promedio del polímero de vinilamida puede variar de al menos 500 a al menos 5.000.000 o incluso 10.000.000 Daltons. El polímero de vinilamida de partida puede ser al menos aproximadamente 10.000 hasta aproximadamente 5.000.000. Por ejemplo, se prevé un polímero de vinilamida de partida con un peso molecular promedio de aproximadamente 30.000 hasta 2.000.000, o aproximadamente 70.000 hasta 1.000.000. El proceso de la divulgación incluye la formación del aducto usando polímeros de vinilamida de aproximadamente 50.000 o superior, aproximadamente 70.000 o superior e incluso aproximadamente 85.000 o 100.000 o superior. Los intervalos de peso molecular promedio del polímero de vinilamida de partida incluyen entre 5.000 a aproximadamente 150.000; 10.000 a aproximadamente 150.000; o 25.000 a aproximadamente 150.000. El polímero de vinilamida puede también tener un peso molecular promedio de al menos aproximadamente 10.000 a aproximadamente 1.000.000 Daltons; al menos aproximadamente entre 30.000 a aproximadamente 750.000 Daltons; o al menos aproximadamente entre 50.000 a aproximadamente 750.000 Daltons; o al menos aproximadamente entre 75.000 a aproximadamente 600.000 Daltons; o al menos aproximadamente 50.000 a aproximadamente 1.000.000 Daltons.

Los monómeros de vinilamida adecuados incluyen (met)acrilamida, (met)acrilamida monosustituida C1-4, tal como N-metil(met)acrilamida y N-etil(met)acrilamida. En algunas realizaciones, los monómeros de vinilamida son acrilamida y metacrilamida.

El contenido de vinilamida de los polímeros de la presente divulgación provee los sitios a los que se unen los sustituyentes del agente reactivo con celulosa (por ejemplo, sustituyentes de glicoxal). La proporción mínima de unidades de vinilamida que deberían estar presentes en el polímero de vinilamida deberían ser suficientes de manera que el aducto resultante sea termoestable, de modo que el aducto forme una película insoluble en agua cuando se asienta a partir de la solución de agua sobre una placa de vidrio y se calienta durante 5 minutos a aproximadamente 105 °C.

El polímero de vinilamida de partida (antes de la formación del aducto) se puede preparar usando al menos aproximadamente 10 % en peso de monómeros de vinilamida. Por ejemplo, el polímero de vinilamida de partida se puede formar a partir de al menos aproximadamente 20 a aproximadamente 100 % en peso de monómeros de vinilamida. Como alternativa, el polímero de vinilamida de partida puede estar formado a partir de al menos

5 aproximadamente 20 a aproximadamente 99 % en peso de monómero de vinilamida, al menos aproximadamente 25 a aproximadamente 90 % en peso de monómero de vinilamida o al menos aproximadamente 50 % en peso de monómero de vinilamida 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 vuelven unidades incorporadas en el polímero.

10 Por lo tanto, puede haber unidades en los polímeros de la presente divulgación, que pueden conferir propiedades iónicas sobre el polímero, o aquellos que actúan como diluyentes o separadores, o que confieren propiedades particulares, por ejemplo, solubilidad en agua mejorada o reducida.

Los comonómeros iónicos, que se pueden usar junto con los monómeros de vinilamida, pueden ser catiónicos, potencialmente catiónicos, aniónicos, potencialmente aniónicos o anfotéricos. Cuando se usan comonómeros

15 catiónicos, se pueden usar uno o más monómeros catiónicos, y la cantidad total de monómero catiónico debería de ser tal que un aducto del copolímero de vinilamida consista en fibras de celulosa auto-sustantivas en suspensión acuosa.

Se pueden usar comonómeros catiónicos para impartir sustentividad a la fibra de celulosa. El término "sustantividad" significa que existe una atracción inherente entre los copolímeros y las fibras, y que no se necesita ningún aditivo

20 adicional para facilitar la atracción.

Los monómeros catiónicos adecuados o monómeros potencialmente catiónicos incluyen dialildialquilaminas, 2-vinilpiridina, 2-(dialquilamino)alquil(met)acrilatos, y dialquilamino alquil(met) acrilamidas, y sales de amonio

25 cuaternarias y de adición de ácido de los mismos. Los monómeros catiónicos ejemplares o monómeros potencialmente catiónicos incluyen cloruro de dialildimetilamonio, cloruro de (met)acriloloioxietiltrimetilamonio (dimetilamino etil(met)acrilato, sal cuaternaria de cloruro de metilo), cloruro de 2-vinil-N-metilpiridinio, cloruro de (p-vinilfenil)-trimetilamonio, cloruro de (met)acrilato 2-etiltrimetilamonio, 1-metacriloil-4-metil piperazina, poliacrilamidas de Mannich (es decir, poliacrilamida reaccionada con un aducto de dimetilamina y formaldehído para dar cloruro de N-(dimetil amino metil) y de (met)acrilamido propiltrimetil amonio).

los monómeros potencialmente catiónicos pueden ser, por ejemplo, monómeros que dan una carga catiónica en

30 condiciones ácidas tal como cuando se protoniza la funcionalidad de la amina sobre el monómero potencialmente catiónico.

La cantidad de comonómero catiónico puede variar de aproximadamente 0 % a aproximadamente 90 % en peso, de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 80 % en peso, de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 40, de

35 aproximadamente 0,1 a aproximadamente 30, de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 25 % en peso o de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 15 o aproximadamente 10 % en peso. El % en peso de comonómero catiónico se basa en el peso total de monómero(s) cargado(s) para formar el polímero de vinilamida.

Además, los monómeros de vinilamida se pueden copolimerizar con aminas terciarias de vinilo tales como dimetilaminoetil acrilato o vinilpiridina. Los grupos amina terciaria se pueden convertir en grupos amonio cuaternario

40 catiónico. Además, la poliacrilamida se puede volver parcialmente catiónica mediante la reacción con cloruro de glicidil dimetil amonio.

Los monómeros aniónicos adecuados incluyen materiales ácidos de vinilo tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido alilsulfónico, ácido vinilsulfónico, ácido itacónico, ácido fumárico, monómeros

45 potencialmente aniónicos (tales como anhídrido maleico y anhídrido itacónico y sus sales de metal alcalino y de amonio), ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y sus sales, estireno sulfonato de sodio. Como alternativa, si el polímero de vinilamida de partida es poliacrilamida, se puede hidrolizar parcialmente para conseguir cierto carácter aniónico después funcionalizado con el agente reactivo con celulosa.

Los monómeros potencialmente aniónicos pueden ser, por ejemplo, acrilamida, que, cuando se hidroliza

50 parcialmente, forma un ácido que da un 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 se puede hidrolizar para formar el ácido correspondiente.

El polímero de vinilamida de partida puede ser anfotérico. Específicamente, el polímero de vinilamida de partida puede incluir funcionalidad aniónica y catiónica. El polímero de vinilamida de partida anfotérico puede estar formado a partir de monómeros aniónicos y catiónicos, o puede estar formado a partir de monómeros zwitteriónicos. Varios

monómeros aniónicos, catiónicos y/o zwitteriónicos pueden reaccionar en cualquier proporción de peso para formar el polímero de vinilamida de partida anfotérico. La carga predominante sobre el polímero de vinilamida anfotérico formado puede ser catiónica. Por lo tanto, el % molar de monómero catiónico predomina sobre el % molar de monómero aniónico incorporado en el polímero de vinilamida anfotérico.

- 5 Los monómeros no iónicos adecuados aparte de la vinilamida pueden ser seleccionados entre el grupo que consiste en ésteres (met)acrílicos tales como ((met)acrilato de octadecilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, metilmetacrilato, (met)acrilato de hidroxietilo y 2-etilhexilacrilato), N-alquil acrilamidas, N-octil(met)acrilamida, N-terc-butil acrilamida, N-vinilpirrolidona, N,N-dialquil(met)acrilamidas (tales como N,N'-dimetil acrilamida), estireno, acetato de vinilo, hidroxialquil acrilatos y metacrilato (tal como 2-hidroxietil acrilato y acrilonitrilo).
- 10 El polímero de vinilamida de partida puede ser reticulado, ramificado o estructurado de otra manera o lineal. Por ejemplo, el polímero de vinilamida de partida puede ser lineal, transferido en cadena o reticulado y transferido en cadena (es decir, estructurado).

- Los agentes reticulantes que se pueden utilizar incluyen agentes reticulantes polietilénicamente insaturados. Los ejemplos no limitantes de agentes reticulantes son bis(met)acrilamida de metileno, cloruro de trialilamonio, cloruro de tetraalilamonio, diacrilato de polietilenglicol, dimetacrilato de polietilenglicol, N-vinilacrilamida, divinilbenceno, tetra(etilenglicol) diacrilato, cloruro de dimetilalilaminoetilacrilato de amonio; ácido dialiloxiacético, sales de Na, dialiloctilamida, triacrilato de trimetilpropano etoxilado, N-alilacrilamida N-metilalilacrilamida, pentaeritritol triacrilato y combinaciones de los mismos. Se pueden utilizar otros sistemas para la reticulación en lugar de, o además de, estos agentes reticulantes. Por ejemplo, se puede conseguir una reticulación covalente a través de los grupos pendientes mediante el uso de monómeros de epoxi o silano etilénicamente insaturados, o mediante el uso de agentes reticulantes polifuncionales tales como silanos, epoxis, compuestos de metales polivalentes, u otros sistemas de reticulación conocidos.
- 15
- 20

Síntesis de polímero de vinilamida de cadena principal o polímero de vinilamida de partida

- 25 Los polímeros de vinilamida de cadena principal, que se utilizan para preparar el aducto, se pueden sintetizar mediante polimerización por catálisis redox o de radicales libres de un monómero de vinilamida, y opcionalmente uno o más comonómero(s) iónico(s) o comonómeros no iónicos. Los agentes reticulantes con múltiples funcionalidades de vinilo polimerizables se pueden incluir en las formulaciones para impartir estructura al polímero de la cadena principal. Un agente de transferencia de cadena, tal como hipofosfito de sodio, se puede usar para controlar el peso molecular de las moléculas poliméricas, así como para introducir la ramificación.

- 30 Un polímero de vinilamida de partida soluble en agua se puede formar mediante cualquier proceso de polimerización adecuado. Por ejemplo, el polímero de vinilamida de partida se puede preparar como polímeros en gel mediante polimerización de la solución, polimerización de la suspensión de agua en aceite o por polimerización de la emulsión de agua en aceite. El polímero de vinilamida de partida se puede producir también como perlas mediante polimerización de la suspensión o como una emulsión o dispersión de agua en aceite mediante polimerización de la emulsión de agua en aceite, por ejemplo, de acuerdo con el proceso expuesto en los documentos EP-A-150933, EP-A-102760 o EP-A-126528.
- 35

- De manera alternativa, el polímero soluble en agua se puede proveer como una dispersión en un medio acuoso. Esto puede, por ejemplo, tratarse de una dispersión de partículas poliméricas de al menos 20 micrómetros en un medio acuoso que contiene un agente de equilibrio como se da en el documento EP-A-170394. Por ejemplo, esto puede incluir también dispersiones acuosas de partículas de polímeros preparadas mediante la polimerización de monómeros acuosos en presencia de un medio acuoso que contiene polímeros de baja viscosidad intrínseca disueltos tales como cloruro de polidialildimetil amonio y opcionalmente otros materiales disueltos, por ejemplo, electrolito y/o compuestos multi-hidroxilados, por ejemplo, glicoles de polialquilenos, como se dan en los documentos WO-A-9831749 o WO-A-9831748.
- 40

- 45 Los agentes de transferencia de cadena se pueden usar para sintetizar el polímero de vinilamida de partida. Los agentes de transferencia de cadena adecuados incluyen, pero no se limitan a 2-mercaptoetanol; ácidos orgánicos de bajo peso molecular tales como ácido láctico, ácido fórmico, ácido málico o ácido butírico; alcohol isopropílico; tioácidos e hipofosfitos.

IB. Agente reactivo con celulosa

- 50 El agente reactivo con celulosa comprenderá más de una funcionalidad de aldehído. Los agentes reactivos con celulosa incluyen glioxal, glutaraldehído, furano dialdehído, 2-hiroxiadipaldehído, succinaldehído, almidón dialdehído, compuestos diepoxis y combinaciones de los mismos.

La relación molar entre la amida (sobre el polímero de vinilamida) y el agente reactivo con celulosa puede variar de

aproximadamente 12:1 a aproximadamente 2:1, por ejemplo, de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 2,5:1, de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:1, de aproximadamente 6:1 a aproximadamente 2,5:1 y de aproximadamente 6:1 a aproximadamente 3:1, y los valores de números enteros entre las mismas.

5 El contenido molar de amida sobre el polímero de vinilamida se puede determinar experimentalmente mediante métodos bien conocidos en la técnica o se puede calcular a partir de la composición de monómero conocida.

IC. Componentes adicionales opcionales en la mezcla de reacción

Los aditivos convencionales que se pueden añadir a la reacción de formación del aducto son agentes quelantes para eliminar los inhibidores de la polimerización, ajustadores de pH, iniciadores, tampones, tensioactivos y otros aditivos convencionales.

10 Otros materiales que son solubles o miscibles en agua pueden estar adicionalmente presentes en la mezcla de reacción. Los agentes quelantes, electrolitos tales como cloruro de sodio, tensioactivo y disolventes polares tales como metanol pueden estar presentes en la mezcla de reacción. Los polímeros catiónicos de bajo peso molecular tales como polisacáridos, cloruro de polidialildimetilamonio (poliDADMAC) y poliaminas. También pueden estar presentes floculantes catiónicos inorgánicos, tales como cloruro férrico, sulfato de aluminio, cloruro de polialuminio e hidroxiclорuro de aluminio, etc., pueden estar presentes en la mezcla de reacción.

El polímero de vinilamida o aducto formado puede ser combinado además con un segundo polímero (diferente que el polímero de vinilamida), que puede ser catiónico, aniónico, no iónico o anfotérico. Por ejemplo, el polímero de polivinilamida glicoxalado se puede combinar con una poliamina o poliaminopoliamida-epiclorhidrina (PAE), polivinilamina.

20 Además, el segundo polímero puede ser catiónico o puede estar formado a partir de monómeros catiónicos o potencialmente catiónicos, tales como los descritos en el presente documento. El segundo polímero puede ser una base de Mannich, poliamina, polietilenimina, poliamidoamina/epiclorhidrinas, productos de poliamina-epiclorhidrina, polímeros de dicianidamida (que incluyen polímeros de poliaminadicianidamida y polidicianidamida formaldehído), o almidón catiónico. Ejemplos adicionales del segundo polímero pueden incluir resinas de poliamina-epihalohidrina, 25 tales como resinas de poliaminopoliamida-epihalohidrina, que pueden ser materiales termoestables catiónicos usados para aumentar la resistencia en húmedo del papel.

II. CONDICIONES DE REACCIÓN

IIA. Adición de base

30 La preparación del aducto de polivinilamida funcionalizado, reactivo con celulosa se puede catalizar por un pH básico. Un intervalo de pH de aproximadamente 8,5 a aproximadamente 12 se considera generalmente un medio catalítico para la reacción. Una solución tampón de pH concentrada puede añadirse a la reacción para mantener el pH en el intervalo catalítico deseado.

IIB. Concentración del polímero de vinilamida

35 Tal como se ha tratado anteriormente, "la concentración de polímero de vinilamida" se refiere a la concentración del polímero de partida antes de la reacción con el agente reactivo con celulosa o la formación del aducto.

40 Una ventaja que se origina del proceso de la divulgación es que los aductos reactivos con celulosa se pueden formar a partir de polímeros de vinilamida de partida de PM significativamente superior que aquellos aductos permitidos por los procesos del estado de la técnica. Este proceso permite el uso de polímeros de vinilamida de cualquier PM, siempre y cuando la concentración del polímero de vinilamida esté en o debajo de su concentración crítica durante la reacción entre este polímero y el agente reactivo con celulosa.

45 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 este polímero de vinilamida durante la reacción de formación del aducto. Este punto de inflexión reológica se puede definir como el punto sobre un gráfico de concentración de polímero de vinilamida contra el cambio en la viscosidad de la mezcla de reacción que resulta de la formación del aducto. El punto de inflexión, y por lo tanto, la Concentración Crítica, es el punto teórico en el que la pendiente de la línea del gráfico invierte la dirección.

50 La Concentración Crítica para la formación del aducto usando un polímero de vinilamida se puede determinar a través de estudios empíricos que implican un polímero de vinilamida con uno o más agentes reactivos con celulosa. Se pueden realizar múltiples reacciones del polímero de vinilamida con uno o más agentes reactivos con celulosa en un número de soluciones de reacción independientes, en donde cada solución tiene una concentración de polímero

de vinilamida conocida y diferente que se expresa como % en peso de la mezcla de reacción total. El comportamiento reológico o cambio en la viscosidad de una mezcla de reacción se mide cuando tiene lugar la formación de aducto, y este cambio en la viscosidad puede ser sea un aumento continuado en la viscosidad o sea una disminución continuada en la viscosidad cuando tiene lugar la reacción, o incluso ningún cambio estadísticamente significativo en la viscosidad cuando tiene lugar la reacción. Si la tendencia de la viscosidad aumenta cuando tiene lugar la reacción, entonces la concentración del polímero de vinilamida en la mezcla de reacción se denomina Concentración Crítica para este polímero de vinilamida. Si la tendencia de la viscosidad disminuye cuando tiene lugar la reacción, entonces la concentración del polímero de vinilamida en la mezcla de reacción es inferior a la Concentración Crítica para este polímero de vinilamida. Si no se mide ningún cambio estadísticamente significativo en la viscosidad cuando tiene lugar la reacción, entonces la concentración de polímero de vinilamida en la solución de reacción está en o cerca de la Concentración Crítica de este polímero de vinilamida.

Cuando se intenta establecer un valor derivado empíricamente de la Concentración Crítica de un polímero de vinilamida particular, resulta de ayuda para un técnico investigador comprender que la magnitud del cambio de viscosidad contra la extensión de la reacción de varias mezclas reactivas disminuye cuando las concentraciones reales del polímero de vinilamida se vuelven más próximas a la Concentración Crítica teórica para este 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 lo tanto específica para polímeros de vinilamida con pesos moleculares específicos, y con otras características equivalentes. Otros factores que incluyen, pero sin limitación, la reticulación, la ramificación u otra estructuración, la composición monomérica, la ionicidad polimérica y la resistencia iónica de la solución de reacción afectan también a la Concentración Crítica. Sin embargo, el peso molecular tiene un impacto bastante más profundo sobre el valor de la Concentración Crítica. Cuando se considera una composición de polímero de vinilamida específica con todas las variables mantenidas constantes excepto para el peso molecular, el gráfico de la concentración del polímero de vinilamida de la mezcla de reacción contra el peso molecular representa una relación inversamente proporcional entre el peso molecular y la Concentración Crítica. Cuando el peso molecular de los polímeros de vinilamida aumenta, el valor de la Concentración Crítica disminuye.

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

Como un ejemplo de cómo varía la Concentración Crítica con el peso molecular promedio en peso de polímeros de vinilamida, y considerando los polímeros de vinilamida específicos compuestos del 90 por ciento en peso de acrilamida y 10 por ciento en peso de cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC), y sin compuestos presentes en la mezcla de reacción aparte 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 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 3,5 % en peso de la mezcla de reacción.

Se han descubierto ventajas de la composición y relacionadas con el proceso cuando ocurre la formación del aducto en o debajo de la Concentración Crítica. También es posible obtener las ventajas del proceso cuando la concentración del polímero de vinilamida es ligeramente superior a la Concentración Crítica. Por ejemplo, la concentración puede ser aproximadamente 1 punto porcentual por encima de la Concentración Crítica y el aducto producido se beneficiará de un consumo más eficaz del agente reactivo con celulosa y mejor rendimiento sobre el papel, cuando se compara con aquellos aductos producidos a concentraciones superiores conocidas con anterioridad (típicamente 8 a 12 % en peso).

Otra ventaja del proceso es la capacidad de formar aductos usando un polímero de vinilamida de peso molecular promedio relativamente alto sin gelificación prematura del aducto glioxalado. Por ejemplo, la mayoría de la bibliografía ejemplifica las 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 en concentraciones de polímero de vinilamida que varían de 8 a 12 % en peso. En estas concentraciones (8-12 % en peso), la reacción de glioxalación de un peso molecular relativamente alto del polímero de vinilamida de partida (\Rightarrow 25.000) se gelificará prematuramente causando la glioxalación incompleta del polímero de partida y generando un gel insoluble. La presente divulgación proporciona una solución a este problema que permite la glioxalación de una polivinilamida de partida de peso molecular relativamente alto (\Rightarrow 25.000) que produce un aducto que a su vez da mejor rendimiento sobre el papel o cartón.

Por ejemplo, el hecho de someter varias muestras del aducto a condiciones que rompen los enlaces aldehído-amina

permite a uno determinar el PM del polímero de partida o de "cadena principal". Esto se puede realizar sometiendo el aducto a condiciones básicas durante un periodo de tiempo.

- La concentración de polímero de vinilamida puede variar considerablemente, por ejemplo, de la siguiente manera: menos del 4 % en peso, aproximadamente 0,1 a menos de 4, menos de 3,5, 0,5 a aproximadamente 3,5 % en peso de polímero de vinilamida, de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 3,5 o 1,0 a aproximadamente 3,0 o de aproximadamente 1.5 a aproximadamente 3,0 % en peso de polímero de vinilamida.

Además, Se ha descubierto que la Concentración Crítica del polímero de vinilamida está generalmente al o menos del 5,0 por ciento en polímero de vinilamida basándose en el peso total de la solución de reacción de glioxalación cuando el peso molecular está por encima de 2.000.

- Por ejemplo, un polímero de vinilamida de peso molecular que varía de aproximadamente 1.000.000 a aproximadamente 4.000.000 da una Concentración Crítica, que varía de 1,0 a aproximadamente 0,2 % en peso; un polímero de vinilamida de peso molecular que varía de aproximadamente 25.000 a aproximadamente 175.000 mostrará una concentración que varía de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 1,1 % en peso; y un polímero de vinilamida de peso molecular que varía desde un peso molecular que varía desde aproximadamente 2.000 a aproximadamente 15.000 mostrará una concentración que varía desde aproximadamente 5,0 a aproximadamente 3,5 % en peso.

IIC. Porcentaje de glioxal consumido

Tradicionalmente, los procesos que transcurren en medios sustancialmente acuosos no han podido conseguir un uso eficaz del reactivo glioxal y típicamente consumen menos del 50 % en peso del glioxal total cargado.

- El glioxal consumido en los métodos descritos se puede determinar midiendo el glioxal residual (glioxal no unido) que permanece en la mezcla de reacción de glioxalación. La reacción es continuada hasta que al menos aproximadamente 15 % en peso del glioxal total haya sido consumido y la reacción puede ser continuada provechosamente hasta que tanto como el 90 o más % en peso del glioxal total sea consumido en la reacción. El método de análisis se describe en la sección Ejemplos.
- Además, se puede encontrar un procedimiento para determinar la cantidad de agente reactivo con celulosa unido en el aducto en R.E.J. Mitchel, H.C. Birnboim, The use of Girard-T reagent in a rapid and sensitive method for measuring glioxal and certain other α -dicarbonyl compounds, Analytical Biochemistry 81(1): 47-56 (1977).

El consumo del agente reactivo con celulosa será al menos aproximadamente 10 % en peso o incluso al menos 20, 40, 60, 65, 75, 85 o 90 % en peso de agente reactivo con celulosa durante la formación del aducto.

- El agente reactivo con celulosa (tal como glioxal) es la cantidad de agente reactivo con celulosa cargado antes, durante o después de la reacción de formación del aducto.

El agente reactivo con celulosa (tal como glioxal) está cargado en cualquier número de incrementos antes y/o durante la reacción.

IID. Control de la formación del aducto

- Tradicionalmente, la formación del aducto entre el polímero de vinilamida y un agente reactivo con celulosa, tal como glioxal, se controla midiendo la viscosidad de la reacción en el transcurso del tiempo. Una vez que se consigue cierto aumento en la viscosidad para un polímero de vinilamida particular, la reacción es templada mediante la dilución y/o adición de ácido.

- Por el contrario, la formación del aducto divulgada muestra solo un aumento muy moderado en la viscosidad, una ligera disminución en la viscosidad o ningún aumento. Se observó para el método divulgado en el presente documento que mientras que tiene lugar la glioxalación del polímero de vinilamida, la turbidez de la solución de reacción aumenta. Por lo tanto, el método de formación del aducto se puede controlar usando un turbidímetro o un viscosímetro.

- Por lo tanto, la formación del aducto se puede determinar midiendo el cambio de turbidez o viscosidad de la reacción acuosa al principio de la reacción o T_0 y a un parámetro predeterminado T_e ($T_e - T_0$). El parámetro predeterminado es, por ejemplo, un aumento deseado en la turbidez (medida de la glioxalación) para un polímero de vinilamida particular. Por lo tanto, por ejemplo, un polímero de vinilamida con un peso molecular promedio de 100.000 puede dar una turbidez de 0 a 5 NTU (unidades nefelométricas) al principio de la reacción (T_0) y un cambio de turbidez de entre 0,5 a 500 NTU en el parámetro predeterminado. Una vez que la turbidez de la mezcla de reacción ha aumentado de aproximadamente 0,5 a 500 NTU, la reacción puede ser templada para evitar una reacción adicional

o el aducto puede ser usado en un proceso de fabricación de papel sin la adición de un ácido.

Las mediciones de la turbidez pueden ser útiles para controlar la formación del aducto cuando tiene lugar una reacción o por debajo de la Concentración Crítica.

5 La turbidez puede medirse usando turbidímetros 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 la luz dispersada por las partículas suspendidas en el fluido se mide para determinar la cantidad relativa de materia en partículas en el fluido.

10 Donde ocurre un cambio en la viscosidad (aumento o disminución) durante la formación del aducto, la extensión de la reacción puede ser controlada por el cambio en la viscosidad. Se puede medir la viscosidad usando viscosímetros conocidos en la técnica. La viscosidad se puede medir típicamente durante la reacción usando el adaptador UL para un viscosímetro de la serie BROOKFIELD LV. El adaptador UL no tiene número de husillo. Solo es posible un ajuste. La base del vaso del adaptador se elimina y el ensamblaje se coloca directamente en la mezcla de reacción. Las medidas de viscosidad pueden ser registradas automáticamente cada segundo durante la duración 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 aproximadamente 25 °C.

20 El aducto se prepara en un modo continuo, donde uno o más de los parámetros de la reacción está automáticamente recalibrada según necesidad para mantener una velocidad de reacción constante. Por ejemplo, el proceso continuo puede programarse de manera que la temperatura del agua entrante sea controlada y el pH de la mezcla de reacción del proceso continuo pueda ser ajustado basándose en la siguiente ecuación (véase el Ejemplo 2 y la Figura 1):

$$pH = -0,0404T + 10,961 \quad \text{Ec. 1}$$

Donde: pH = punto fijo del pH de la reacción
 T = Temperatura de la reacción (°C)

25 El proceso de la presente divulgación puede incluir un método que comprende reaccionar una mezcla de reacción sustancialmente acuosa de un polímero de vinilamida y un agente reactivo con celulosa a una temperatura de aproximadamente 1 °C a aproximadamente 60 °C y un punto fijo de pH de la reacción de aproximadamente 8,5 a aproximadamente 12, durante aproximadamente 1 minuto hasta aproximadamente 300 minutos, en el que:

- 30 i) se mide la temperatura del agua entrante;
 ii) el pH de la mezcla de reacción se ajusta para mantener una velocidad de reacción aproximadamente constante (véase por ejemplo, Ejemplo 2 y Figura 1);
 iii) se consume entre el 10 % y el 90 % del agente reactivo con celulosa, y la relación molar de la funcionalidad entre la amida sobre el polímero de vinilamida y el agente reactivo con celulosa es entre 10 a 1 y 1 a 1; y
 35 iv) la concentración del polímero de vinilamida antes de y durante la formación del aducto es aproximadamente 0,25-15 % de la mezcla de reacción total, formando de esta manera el aducto.

El proceso de la presente divulgación es particularmente favorable para la implementación en un reactor continuo con capacidad de medición del pH en el lugar de fabricación de papel.

40 El proceso continuo puede programarse también de manera que la temperatura del agua entrante se controle y el tiempo de reacción de la formación del aducto varíe mientras que se mantiene el pH constante. El pH puede mantenerse constante usando un tampón que mantiene la reacción a pH elevado, es decir, un pH de aproximadamente 10 a aproximadamente 11. Esto supone una mejora sobre los métodos conocidos donde el almacenamiento del aducto a pH elevado acortaba la vida útil del aducto debido a que los grupos funcionales aldehídos del aducto se hidrolizaban. Se descubrió sorprendentemente que el aducto formado a pH elevado a partir del proceso divulgado se puede almacenar durante un tiempo más largo que un aducto formado a partir de métodos tradicionales.

Otras variables que afectan la velocidad de glioxalación incluyen, pero sin limitación, la temperatura, el peso molecular del polímero de vinilamida, la concentración de la mezcla de reacción, la relación molar entre el polímero de vinilamida y glioxal, la constitución de amida molar del polímero de vinilamida, y la presencia de sustancias que interfieren con la reacción.

50 La reacción se puede realizar a temperatura ambiente. La reacción se puede realizar en un intervalo de temperatura amplio. Por ejemplo, la reacción se puede realizar a una temperatura de aproximadamente 1 °C a aproximadamente 65 °C.

La formación del aducto se puede realizar durante aproximadamente 2 minutos a aproximadamente 200 minutos. Además, la formación del aducto se puede realizar en la concentración del polímero de vinilamida de 0,5-20 %.

III. APLICACIONES DEL ADUCTO DEL POLÍMERO DE VINILAMIDA

5 El aducto se puede utilizar en la fabricación de papel como soluciones acuosas diluidas. Las soluciones acuosas se pueden aplicar al papel preformado por el método en cuba o impregnación, o añadiendo las soluciones directamente a las suspensiones fibrosas en la fabricación del papel, tal como una suspensión celulósica acuosa, en cualquier punto del proceso de fabricación del papel donde se aplican habitualmente las resinas resistentes en húmedo y en seco.

10 Los aductos de polivinilamida reactivos con celulosa se pueden aplicar o incorporar en el extremo húmedo del proceso de fabricación de papel o aplicar al papel mojado.

El aducto se puede añadir en la pasta de papel gruesa o fina. Cuando se añade a la pasta de papel fina, se debe añadir antes de la bomba de alimentación.

15 Una cantidad sustancial de resistencia en húmedo o en seco se imparte cuando se añade a la pasta de papel tan poco como aproximadamente 0,05 % en peso del aducto, basado en el peso de la fibra en seco de la pasta de papel.

20 Por ejemplo, se prevén dosificaciones de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 20 (0,05-10 kg/tonelada métrica) libras de polímero seco por tonelada de pasta de papel seca, de aproximadamente 1 a aproximadamente 12, (0,5-6 kg/tonelada métrica) aproximadamente 1 a aproximadamente 9 (0,5-4,5 kg/tonelada métrica), aproximadamente 1 a aproximadamente 8 (0,5-4 kg/tonelada métrica) libras de polímero seco por tonelada de pasta de papel seca. Más comúnmente, se prevén intervalos de 1,5 a aproximadamente 6 (1,0-3 kg/tonelada métrica) libras de polímero seco por tonelada de pasta de papel seca.

La aplicación del aducto a papel o cartón mojado se puede llevar a cabo mediante cualquier medio convencional. Algunos ejemplos incluyen, pero sin limitación, la prensa de encolado, el relleno, la pulverización, la inmersión, la impresión o el recubrimiento por cortina.

25 El aducto se puede absorber por las fibras de fabricación de papel a valores de pH que varían de aproximadamente 3,5 a aproximadamente 8.

Los siguientes ejemplos describen ciertas realizaciones, pero el método divulgado no se limita a las mismas.

Ejemplos

30 **Ejemplo 1: Ejemplo comparativo de polivinilamidas glioxaladas sintetizadas por el proceso de la invención y alternativamente por un proceso discontinuo.**

35 Un copolímero de vinilamida compuesto por el 9 por ciento en peso de DADMAC y 91 por ciento en peso de acrilamida se sintetizó por polimerización redox como una solución acuosa que contiene el 30 por ciento en peso de sólidos poliméricos, con un peso molecular promedio en peso de 110.000. Este polímero se usó como el polímero de base para las dos reacciones de glioxalación comparativas, Reacción A y Reacción B, que se exponen a continuación.

40 La Reacción A se realizó como una reacción "discontinua" a una temperatura ambiente de 21 °C. La solución de reacción para la Reacción A se preparó combinando 28,33 gramos del 30 % de sólidos del polímero de base de vinilamida, 5,0 gramos del 40 % de glioxal acuoso y 467,92 gramos de agua desionizada para obtener una solución del 1,7 por ciento en peso de polímero de vinilamida y 0,4 por ciento en peso de glioxal. La solución de reacción se mezcló hasta obtener homogeneidad mediante una mezcla superior, y la mezcla se continuó durante la reacción. Una solución acuosa del 5 por ciento en peso de hidróxido de sodio se añadió gota a gota a la mezcla de reacción hasta que el pH alcanzó 9,5, y se añadió de manera intermitente para mantener el pH de la solución a 9,5 durante la reacción. La turbidez inicial de la solución de reacción se midió una vez que la solución de reacción alcanzó un pH de 9,5 y se registró como T(i). La turbidez de la solución de reacción se midió de manera intermitente hasta que la turbidez aumentó 5 NTU por encima de la T(i). Una vez que se obtuvo un aumento en la turbidez de 5 NTU, se añadió gota a gota una solución del 5 por ciento en peso de ácido sulfúrico para reducir el pH de la solución hasta 3,5 para detener el progreso de la reacción. Se recogió una muestra del producto final y se marcó como Producto A.

50 La Reacción B se realizó mediante el proceso de la presente solicitud a una temperatura ambiente de 22 °C. Una porción del polímero de base de vinilamida se diluyó hasta obtener un 2,21 por ciento de sólidos con agua desionizada para obtener cuatro litros de materia prima de polímero de base. Una porción del 40 % de glioxal

acuoso se diluyó hasta el 1,88 por ciento de glioxal con agua desionizada para obtener un litro de materia prima de glioxal. Una solución del 2,0 por ciento de materia prima de hidróxido de sodio se obtuvo diluyendo el 50 por ciento de solución de hidróxido de sodio acuoso con agua desionizada. Una sección de 16,5 metros de un tubo de poliuretano de 0,2 centímetros (diámetro interior) se enrolló alrededor de un cilindro para funcionar como un reactor tubular continuo. La materia prima de polímero de base y la materia prima de glioxal se bombearon continuamente mediante bombas peristálticas a velocidades de alimentación de 2,0 y 0,55 mililitros por minuto respectivamente, y los dos flujos se combinaron con un conector "Y" en una sección de 50 centímetros de un tubo de poliuretano de 0,2 centímetros (DI). El 2,0 por ciento de materia prima de hidróxido de sodio se bombeó continuamente usando una bomba de jeringa a un caudal de 0,03 a 0,06 mililitros por minuto, y se combinó con el polímero de base y el flujo de materia prima de glioxal usando un conector "Y" separado, que combinó los flujos directamente en la sección de 16,5 metros del tubo de la reacción. La solución de reacción se muestreó inmediatamente después de la combinación de las tres materias primas en un flujo, y la turbidez de la solución se midió y registró como la turbidez inicial, T(i). Con un caudal combinado de aproximadamente 2,60 mililitros por minuto, la sección de 16,5 metros del tubo de reacción proporcionó un tiempo de permanencia o de reacción de aproximadamente 20 minutos, después de cuyo tiempo el material comenzó a gotear desde el extremo del tubo. El sistema de reacción continuo se dejó transcurrir durante una hora hasta alcanzar un estado estable, después de cuyo tiempo la muestra del material que goteaba desde el tubo de la reacción se recogió y se midió la turbidez de la muestra y se registró como la turbidez final T(f). El caudal de hidróxido de sodio se ajustó hasta que dicho tiempo fue $T(f) - T(i) =$ aproximadamente 5 NTU. Se recogió una muestra de material saliente del reactor tubular y se redujo el pH de la muestra de la reacción hasta 3,5 por la adición gota a gota de una solución de ácido sulfúrico al 5%. Esta muestra se etiquetó como Producto B.

Las muestras de las mezclas de reacción A y B se recogieron justo antes de la adición del hidróxido de sodio en cada caso y se analizaron para la concentración de glioxal. Se midió igualmente la concentración de glioxal sin reaccionar que quedó en los Productos A y B después de completar cada reacción. El porcentaje de glioxal consumido durante cada reacción se calcula a partir de las mediciones de las "pre" y "post" reacciones. Los datos se representan en la Tabla 1.

Tabla 1

	Prerreacción con glioxal	Postreacción con glioxal	Porcentaje de glioxal sin reaccionar
Producto A	0,408 %	0,221 %	45,8 %
Producto B	0,391 %	0,205 %	47,6 %

La eficacia de la Muestra A y Muestra B como aditivos de resistencia en seco se evaluó en una evaluación de papel de mano. La suspensión acuosa de fibra del 1,0 % de sólidos, en la que los sólidos estaban compuestos por el 90 por ciento de viejos contenedores corrugados y el 10 por ciento de papeles residuales mixtos se utilizó como el sustrato de fibras. El ensayo de Canadian Standard Freeness (CSF) de la suspensión de fibra se ajustó a 350 por batido. Las alícuotas de las Muestras A y B se diluyeron hasta el 0,25 % de sólidos para la dosificación de la suspensión de fibras. Las alícuotas de la suspensión de fibras, conteniendo cada una aproximadamente 3,0 gramos de sólidos secados al horno, se calentaron individualmente hasta 50 grados Celsius y se colocaron en una mezcla superior. Las soluciones de aditivos de resistencia diluidas se añadieron a las alícuotas calentadas de suspensión de fibras y se mezclaron durante veinte segundos. La suspensión tratada se añadió después a un molde para papel de manos de 200 centímetros cuadrados donde se mezcló con agua de dilución adicional. La suspensión de fibras en el molde para papel se deshidrató por gravedad por un tamiz para formar un manto de fibras mojado, el manto se echó a partir del tamiz, se presionó a 40 psi en una prensa de laminado, y los papeles de mano prensados se secaron en una secadora de tambor giratorio. Los papeles de mano secos pesaron aproximadamente 3,0 gramos cada uno, representando una base de peso de aproximadamente 150 gramos por metro cuadrado.

Los papeles de mano acabados se ensayaron para la resistencia Ring Crush usando un probador de compresión 17-76 de TESTING MACHINES INC. Los resultados del ensayo Ring Crush se indexaron como base de peso. Específicamente, los resultados de resistencia para cada papel en kilonewtons (kN) se dividieron por la base de peso de cada papel en gramos por metro cuadrado. Los datos se representan en la Tabla 2.

Tabla 2

Condición Experimental	Blanco	Producto A		Producto B	
		3 lb/tonelada	6 lb/tonelada	3 lb/tonelada	6 lb/tonelada
Índice de Ring Crush (Kn*m/g)	0,0162	0,0166	0,0177	0,0174	0,0182
Aumento por encima del blanco (%)	N/A	2,40 %	9,27 %	7,44 %	12,03 %

Ejemplo 2: Control de la velocidad de reacción independiente de la temperatura

Una serie de reacciones de glioxalación se realizó para determinar la factibilidad de superar los cambios inducidos por la temperatura en la velocidad de glioxalación de la reacción mediante la manipulación del pH de la solución de reacción. Específicamente, el objetivo de este experimento fue determinar si la velocidad de la reacción se podía mantener constante a través de un intervalo de temperaturas mediante el control predictivo del pH de la solución de reacción.

Para todas las reacciones, se utilizó el mismo polímero de vinilamida de partida del Ejemplo 1 y las concentraciones de los reactivos fueron equivalentes a aquellas del Ejemplo 1, de tal manera que las soluciones de la reacción contenían el 1,7 % de polímero de vinilamida y el 0,4 % de glioxal en peso. Las reacciones separadas transcurrieron a 14 temperaturas de reacción fijas diferentes, en incrementos de dos grados desde 4 hasta 30 °C. Cada condición se repitió varias veces, variando solo el pH de la solución de reacción, hasta que se alcanzó el punto fijo requerido de la reacción dentro de la duración de la reacción específica, específicamente de 18 a 22 minutos. Para todas las reacciones, el pH de la solución de reacción se controló por la adición gota a gota del 5 por ciento en peso de soluciones de hidróxido de sodio o ácido sulfúrico. El objetivo de punto fijo para estas reacciones se definió como un aumento de la turbidez de la solución de reacción de 4 a 10 NTU por encima de la turbidez de partida de la solución de reacción. Los datos para aquellas reacciones que obtuvieron los criterios de velocidad de reacción aceptables se ilustran en la Figura 1 y conforman la Ecuación 1 expuesta anteriormente.

Ejemplo 3: Eficacia del aducto como función del % de glioxal consumido y cambio de la turbidez neta

Una serie de reacciones de glioxalación se realizó con el mismo polímero de vinilamida de partida descrito en el Ejemplo 1. En estas reacciones de glioxalación, la duración y el pH de la solución de reacción fueron variados para producir aductos con extensiones variables entre el polímero de vinilamida y glioxal. La extensión de la reacción se cuantificó midiendo la cantidad de glioxal sin reaccionar que quedaba en las soluciones del aducto después de que se completara la formación. El objetivo de estos experimentos fue determinar el efecto de la variación de la extensión de la reacción sobre la eficacia de los aductos formados como adyuvantes de la resistencia en seco y en húmedo.

Todas las reacciones se realizaron a temperatura ambiente y a concentraciones de polímero de vinilamida y glioxal del 1,7 % y 0,3 % en peso, respectivamente. El pH de la solución de reacción, la duración de la reacción, el cambio neto de la turbidez en NTU y el porcentaje de glioxal consumido se muestran para cada condición de reacción en la siguiente Tabla. Para todas las reacciones, el pH de la solución de reacción se controló por la adición gota a gota del 5 por ciento en peso de soluciones de hidróxido de sodio o ácido sulfúrico. En cada reacción, se mantuvo el pH constante al valor prescrito para toda la extensión de la duración de la reacción. Los datos se representan en la Tabla 3.

Tabla 3

Muestra	pH de la reacción	Tiempo de la reacción (min)	Cambio de la turbidez neta	% de glioxal consumido
A	9,5	0	0,00	0,00 %
B	9,5	2	-0,05	11,79 %
C	9,5	4	0,00	25,61 %
D	9,5	6	0,57	37,71 %
E	9,5	8	0,99	44,42 %
F	9,5	12	3,25	55,49 %
G	9,5	18	11,30	60,37 %
H	9,5	30	39,78	68,81 %
I	9,5	120	160,55	80,19 %
J	10,5	N/D*	500,78	82,63 %
K	8,0	15	0,00	8,48 %
L	8,0	30	0,31	12,88 %

Los doce aductos (A - L) se incorporaron en papeles de mano por el siguiente método: Una suspensión de fibras de celulosa que contenía el 50 % de fibras de madera dura blanqueadas y 50 % de fibras de madera blanda

blanqueadas, un refinado de 500 (CSF), una consistencia del 0,86 % y un pH de 6,8 se produjeron para este experimento. Cuatrocientos (400) gramos de alícuotas de la suspensión de fibras se calentaron a 130 grados F, se colocaron mediante mezcla y los distintos aductos se añadieron a una velocidad de 5 libras por tonelada de fibras secadas al horno. Después de la adición de los aductos, las suspensiones de fibras se mezclaron durante 20 segundos y después se transfirieron a un molde para papel, donde se formaron los papeles de mano con un área de aproximadamente 200 centímetros cuadrados y masa seca ósea de 3,0 gramos. Las redes de fibras mojadas se echaron después desde el molde de papel sobre un papel secante y transcurrieron a través de una prensa neumática a una presión de laminación de 40 psi. Los papeles prensados se alimentaron en una secadora de tambor giratorio calentada por vapor durante un periodo de 2 minutos a 240 grados Fahrenheit (°F). Los papeles secados se colocaron después en una atmósfera controlada de 73 °F y 50 % de humedad relativa durante un periodo de 24 horas antes de realizar los ensayos de resistencia sobre los papeles.

La masa de cada papel de mano se midió y se registró y, después, los papeles de mano se evaluaron para la resistencia al estallido de Mullen en húmedo inicial y en seco. Las mediciones para la resistencia al estallido de Mullen se dividieron por la masa de los papeles de mano individuales para eliminar el efecto de las variaciones en el peso del papel en los resultados de resistencia.

La resistencia al estallido de Mullen en húmedo inicial y en seco de los papeles de mano que contenían 5 libras por tonelada de aductos A hasta L se representan en las Figuras 2 y 3.

Ejemplo 4: Determinación de la Concentración Crítica para polivinilamidas de PM variable

Un conjunto de siete polímeros de vinilamida composicionalmente equivalentes se sintetizó con pesos moleculares promedio en peso variables. Los siete polímeros fueron todos copolímeros del 90 por ciento en peso de acrilamida y el 10 por ciento en peso de cloruro de polidialildimetilamonio (DADMAC). El peso molecular promedio en peso de cada uno de estos siete polímeros se muestra en la Tabla 4 a continuación.

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

El peso molecular promedio se determinó para las muestras A y B usando un detector de dispersión de luz multiángulo DAWN en combinación con un detector de índice refractivo diferencial. En el experimento de dispersión de luz, la cantidad de luz dispersada a un ángulo dado fue directamente proporcional a la masa molar promedio en peso y la concentración. Un gráfico de Zimm de segundo grado se usó para generar los datos de masa molar con un valor dn/dc (incremento del índice refractivo específico) de 0,1800 (ángulos 4-15).

Para las muestras C a G, el peso molecular promedio se determinó mediante técnicas de calibración convencionales usando un tampón acetato y las siguientes columnas: TSK PWXL (Guard+G6000+G3000). Óxido de polietileno y polietilenglicol estándar se usaron para calibrar el ajuste de la columna.

Tabla 4

PM de 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
PM expresado en Daltons, donde MM = millón, M = mil							

Ejemplo 5: Glioxalación a diferentes concentraciones para determinar la Concentración Crítica

Tres mezclas de reacción acuosas separadas de cada uno de los tres polímeros de vinilamida, B, E y G se realizaron a concentraciones en proximidad cercana a la Concentración Crítica anticipada para cada uno de los polímeros. Se añadió suficiente glioxal a cada una de las nueve soluciones poliméricas de tal manera que una relación molar 4:1 amida:glioxal se estableció para cada una. Para cada solución polimérica, 5 % en peso de solución acuosa de hidróxido de sodio se añadió gota a gota y se continuó hasta que el pH de la solución alcanzó 9,2. Se administró hidróxido de sodio según necesidad para mantener un pH prácticamente constante de 9,2 durante 30 minutos. En el momento cero y en intervalos de 5 minutos durante el tiempo de reacción de 30 minutos, se recogieron muestras de 20 mililitros (ml) de los vasos de precipitado de la reacción y se templaron inmediatamente reduciendo el pH a 4,0 con el ácido sulfúrico diluido. En total, se recogieron siete muestras para cada mezcla de reacción polimérica. La viscosidad de las siete muestras de cada mezcla de reacción se midió usando un viscosímetro de nivel suspendido SCHOTT Tipo 2 y se indica en centistokes. Los datos se representan en la Tabla 5.

Tabla 5

N.º de muestra	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	1,81	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 del 1,6 % la mezcla de reacción de la Muestra B se gelificó antes de que una muestra pudiera ser recogida y templada.

En el caso de los tres polímeros, los resultados en la Tabla 5 muestran que la Concentración Crítica se encuentra entre dos de las tres concentraciones ensayadas. Específicamente, la Concentración Crítica para:

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

Ejemplo 6: La eficacia del aducto como función del peso molecular del polímero de base

- 10 Las muestras de los polímeros de vinilamida glioxalados B, E y G del Ejemplo 5 en concentraciones del polímero de vinilamida acuosas del 0,6 %, 1,25 % y 3,2 % (todas por debajo de la Concentración Crítica) respectivamente, se evaluaron para la eficacia del fortalecimiento en seco. Un producto de polivinilamida glioxalada comercialmente disponible se incluyó en el análisis como punto de referencia. El sustrato de celulosa usado para el ensayo se obtuvo a partir de una máquina de cartón de revestimiento con una corriente de pasta de papel postconsumo al 100 %. Se prepararon para este ensayo papeles de mano con un peso de 140 gramos por metro cuadrado.
- 15 Los datos se representan en la Tabla 6. Los resultados de la Tabla 6 muestran la eficacia de fortalecimiento en seco de cada aducto cuando se añadió a una velocidad de 6 libras en seco de aducto por tonelada en seco de papel (3 kg/tonelada métrica).

Tabla 6

Resultados de resistencia a la tracción					
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.

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar un aducto de polivinilamida funcionalizado, reactivo con celulosa usando un proceso continuo que comprende:

5 reaccionar continuamente una mezcla de reacción sustancialmente acuosa de un polímero de vinilamida y un agente reactivo con celulosa a una temperatura de 1 °C a 60 °C y un punto fijo de pH de la reacción de 8,5 a 12, durante 1 minutos hasta 300 minutos, en el que:

i) se mide la temperatura del agua entrante;

ii) el pH de la mezcla de reacción se ajusta para mantener una velocidad de reacción aproximadamente constante con base en la siguiente ecuación:

$$10 \quad pH = -0,0404T + 10,961 \text{ (Ec. 1)}$$

donde: pH = punto fijo del pH de la reacción

T = Temperatura de la reacción (°C);

15 iii) se consume entre el 10 % y el 90 % del agente reactivo con celulosa, y la relación molar de la funcionalidad entre la amida sobre el polímero de vinilamida y el agente reactivo con celulosa es entre 10 a 1 y 1 a 1; y

iv) la concentración del polímero de vinilamida antes y durante la formación del aducto es 0,25-15 % de la mezcla de reacción total, formando de esta manera el aducto.

2. El método de la reivindicación 1, en el que el aducto se prepara en condiciones de reacción seleccionadas de:

20 (a) a una temperatura de 2 °C a 60 °C, un pH de 8,5 a 11,5, y un tiempo de reacción de 2 a 200 minutos;

(b) a una temperatura de 2 °C a 50 °C, un pH de 8,8 a 11,5, y un tiempo de reacción de 2 a 150 minutos;

(c) a una temperatura de 4 °C a 40 °C, un pH de 9,0 a 11,5, y un tiempo de reacción de 2 a 120 minutos; y

(d) a una temperatura de 4 °C a 30 °C, un pH de 9,5 a 11,5, y un tiempo de reacción de 2 a 90 minutos.

3. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la concentración del polímero de vinilamida antes y durante la formación del aducto se selecciona entre (a) 0,5 % a 6 % y (b) 1,0 % a 3,0 %.

25 4. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se consume del 12 % al 85 % del agente reactivo con celulosa.

5. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que el agente reactivo con celulosa comprende más de una funcionalidad de aldehído.

30 6. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que el agente reactivo con celulosa es glioxal, glutaraldehído, furano dialdehído, 2-hidroxiadipaldehído, succinaldehído, almidón dialdehído, compuestos diepoxi o combinaciones de los mismos.

7. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero de vinilamida es no iónico, catiónico, potencialmente catiónico, aniónico, potencialmente aniónico o anfotérico, or combinaciones de los mismos.

35 8. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero de vinilamida o el aducto de polivinilamida es lineal, reticulado, transferido en cadena o reticulado y transferido en cadena.

9. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero de vinilamida tiene un peso molecular promedio de 5000 a 5.000.000 Daltons.

40 10. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la concentración del polímero de vinilamida se selecciona de:

(a) menos del 4 % en peso de la mezcla de reacción total, y tiene un peso molecular promedio de 50.000 a 1.000.000 Daltons; y

(b) menos del 2,5 % en peso de la mezcla de reacción total, y tiene un peso molecular promedio de 100.000 a 1.500.000 Daltons.

45

11. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la formación del aducto se controla midiendo un cambio en la turbidez o viscosidad de la reacción acuosa, en el que el cambio en la turbidez resulta de la formación del aducto y el cambio en la turbidez se selecciona de un intervalo de:

- 5 (a) 0,5 a 500 NTU; y
 (b) 0,5 a 200 NTU.

12. El método de la reivindicación 1, comprendiendo además la adición del aducto a una suspensión para formar la suspensión celulósica acuosa.

13. El método de la reivindicación 1, comprendiendo además la adición del aducto a papel o cartón.

10

Objetivo de pH contra Temperatura de la reacción
(Condiciones de reacción para cambio de turbidez neta de 4 - 10 NTU en 20 minutos)

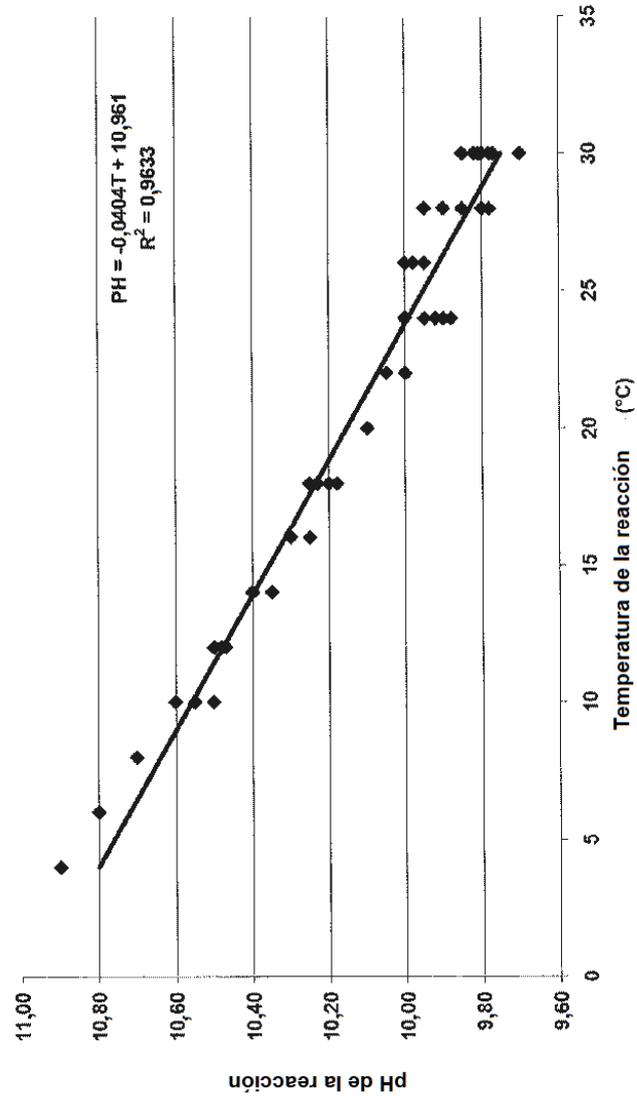


FIGURA 1

Estallido de Mullen en seco indexado por peso de base

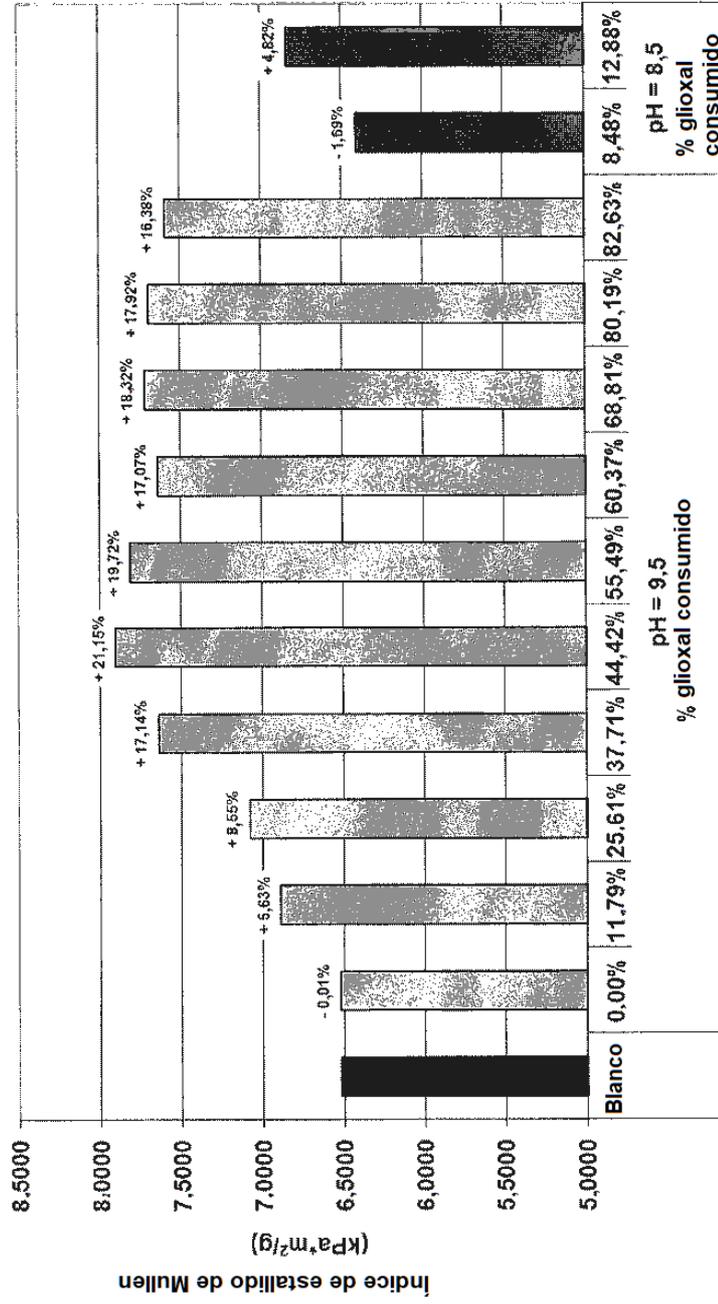


FIGURA 2

Estallido de Mullen en húmedo indexado por peso de base

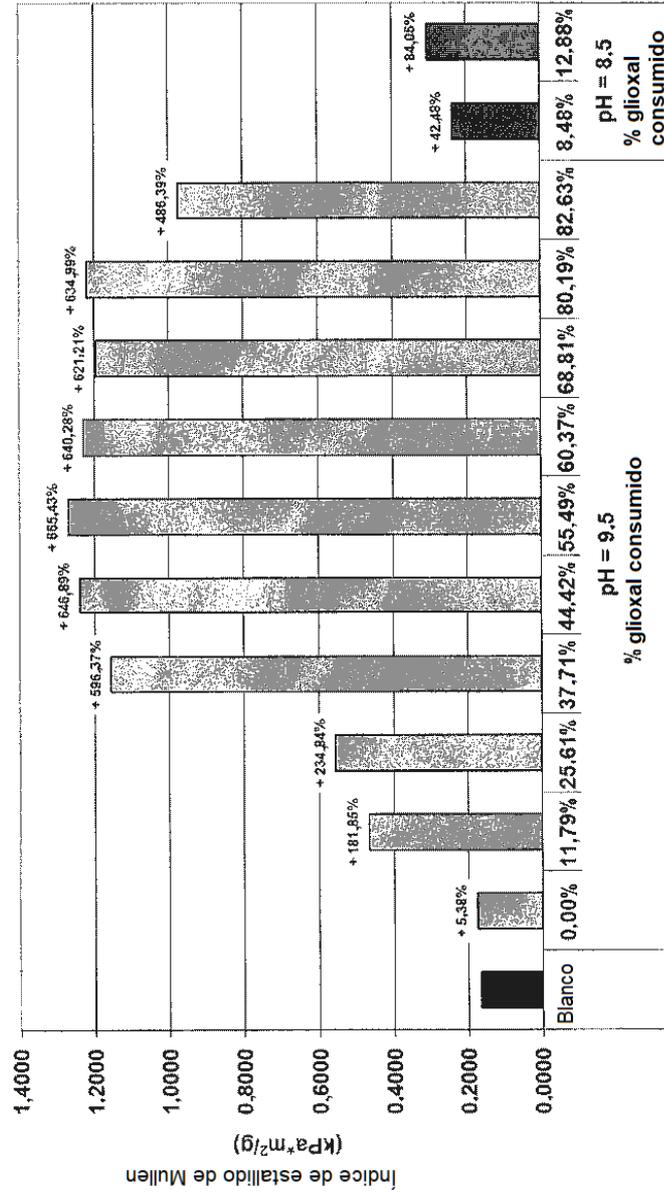


FIGURA 3