

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 684 301**

51 Int. Cl.:

D21H 17/55	(2006.01) D21H 21/20	(2006.01)
D21H 17/49	(2006.01) D21H 23/04	(2006.01)
D21H 17/37	(2006.01) D21H 23/24	(2006.01)
C08L 33/26	(2006.01)	
D21H 17/45	(2006.01)	
D21H 17/54	(2006.01)	
D21H 19/12	(2006.01)	
D21H 19/20	(2006.01)	
D21H 19/24	(2006.01)	
D21H 21/18	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.09.2014 PCT/US2014/054536**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **12.03.2015 WO15035297**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.09.2014 E 14842081 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.05.2018 EP 3044365**

54 Título: **Copolímeros de poliacrilamida glioxilada con alto peso molecular y alta carga catiónica, y sus procedimientos de fabricación y uso**

30 Prioridad:
09.09.2013 US 201361875490 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.10.2018

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

72 Inventor/es:
WRIGHT, MATTHEW D.

74 Agente/Representante:
CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 684 301 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

Copolímeros de poliacrilamida glioxilada con alto peso molecular y alta carga catiónica, y sus procedimientos de fabricación y uso

Campo de la divulgación

5 La presente divulgación está dirigida hacia copolímeros glioxilados, hechos de monómeros de acrilamida y monómeros de haluro de dialildimetilamonio, de alta carga catiónica, de alto peso molecular, reactivos frente a la celulosa. También se divulgan aquí procedimientos para hacer y usar tales copolímeros glioxilados.

10 Las composiciones que comprenden los copolímeros glioxilados, de alta carga catiónica, de alto peso molecular, reactivos frente a la celulosa pueden ser usadas como ayuda de resistencia en seco y en húmedo para papel o cartón y pueden ser aplicadas a pastas líquidas celulósicas o pulpa de papel o cartón en el extremo húmedo o aplicadas directamente a un papel continuo húmedo o seco o cartón húmedo o seco.

Antecedentes

15 La poliacrilamida glioxilada (G-PAM) puede ser usada en una variedad de grados de papel, para suministrar papel con resistencia en seco y temporal en húmedo. Por ejemplo, la poliacrilamida glioxilada puede incrementar la resistencia inicial en húmedo de muchos pañuelos domésticos de papel que entran en contacto con agua durante el uso. La poliacrilamida glioxilada puede ser aplicada también para incrementar la resistencia de compresión y la estabilidad dimensional de muchos productos de papel de grado cartón.

20 La poliacrilamida glioxilada ha sido preparada mediante reacción de glioxal con una poliacrilamida catiónica en solución acuosa ligeramente alcalina y estabilizada bajo condiciones ácidas. Las poliacrilamidas glioxiladas contienen típicamente cantidades relativamente bajas de monómero catiónico (aproximadamente 5 por ciento molar) para limitar la contribución de carga catiónico de este componente.

25 El documento de EEUU No. 8.435.382 se relaciona con polímeros de poliacrilamida glioxilada estables al almacenamiento. El polímero de poliacrilamida glioxilada comprende de aproximadamente 75% a aproximadamente 10 % de acrilamida y de aproximadamente 25% a aproximadamente 90% en peso de monómero catiónico, en el que el monómero catiónico puede incluir monómero de cloruro de dialildimetilamonio. Estos polímeros de poliacrilamida glioxilada son usados en una cantidad de por lo menos 10% en peso, para mejorar la estabilidad al almacenamiento.

30 El documento de EEUU No. 2011/0056640 se relaciona con resinas útiles para impartir resistencia a un papel, el proceso de incorporación de estas resinas dentro del papel, y papel producido que contiene las resinas. Una resina catiónica reactiva comprende un copolímero producido de un comonómero que es reactivo con dialdehído (acrilamida), un comonómero catiónico (DADMAC), y un dialdehído (glioxal), en la que el comonómero catiónico comprende más de 10 % molar del copolímero, antes de la reacción con dialdehído.

35 Las G-PAMs convencionales tienen pesos moleculares de 100.000 Dalton o menos, para evitar la gelificación durante el proceso de glioxilación. También, el aumento en la relación de monómero de DADMAC a monómero de acrilamida en G-PAMs aumenta la rata efectiva de salida del agua de la pulpa y permite que las G-PAMs sean producidas a una mayor concentración total de sólidos. Sin embargo, se espera que el aumento en la relación de DADMAC a acrilamida reduzca la eficiencia de resistencia, porque se cree que la eficiencia de resistencia en seco de GPAMs es derivada de enlaces covalentes que se forman entre los grupos aldehído pendientes asociados con glioxal, unidos a grupos amida de la porción de acrilamida del polímero. Debido a este compromiso, las G-PAMs
40 están hechas convencionalmente de copolímeros de acrilamida/DADMAC con un peso molecular en el intervalo de 5.000 a 15.000 Dalton, y una relación en peso de acrilamida/DADMAC con un peso de acrilamida/DADMAC de 90-95 % en peso acrilamida a 10-5 % en peso DADMAC.

45 Permanece una necesidad por un copolímero glioxilado reactivo frente a la celulosa, que aumenta tanto la rata de salida de agua de una pasta líquida de celulosa tratada y también la resistencia en seco del papel/cartón hecho de la pasta líquida.

Sumario

50 La presente divulgación suministra aquí realizaciones de una composición de copolímero glioxilado reactivo frente a la celulosa. En una realización, la composición de copolímero glioxilado comprende: un medio acuoso que contiene aproximadamente 0,25 a aproximadamente 4 % en peso de un copolímero glioxilado, en base al peso total del medio acuoso, en el que el copolímero glioxilado es obtenido mediante reacción en un medio acuoso de reacción de una relación de peso seco de glioxal:copolímero catiónico que varía de aproximadamente 5 a

aproximadamente 40 de glioxal a aproximadamente 95 a aproximadamente 60 de copolímero catiónico; en el que el copolímero catiónico tiene un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 120.000 a aproximadamente 1 millón de Dalton, en base al peso total del copolímero catiónico antes de glioxilación; en el que el copolímero catiónico comprende aproximadamente 15 a aproximadamente 85 % en peso de monómero de haluro de dialildimetilamonio y aproximadamente 85 a aproximadamente 15 % en peso de monómero de acrilamida, en base al peso total del copolímero catiónico antes de glioxilación; y en el que una relación del peso molecular promedio en peso del copolímero catiónico antes de glioxilación a % en peso de monómero de haluro de dialildimetilamonio que constituye el copolímero catiónico antes de glioxilación, es mayor a o igual a 4.000 o varía de 4.000 a 40.000, Dalton/% en peso. En una realización, la composición de copolímero glioxilado comprende aproximadamente 1 a aproximadamente 3 % en peso del copolímero glioxilado, en base al peso total de la solución acuosa. En una realización, la relación de peso seco de glioxal:copolímero catiónico varía de aproximadamente 10 a aproximadamente 35 de glioxal a aproximadamente 90 a aproximadamente 65 de copolímero catiónico. En una realización de la composición de copolímero glioxilado, el copolímero catiónico comprende aproximadamente 20 a aproximadamente 60 % en peso monómero de haluro de dialildimetilamonio y aproximadamente 80 a aproximadamente 40 % en peso monómero de acrilamida.

En una realización de una composición de copolímero glioxilado, el copolímero catiónico tiene un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 120.000 a aproximadamente 500.000 Dalton. En una realización de una composición de copolímero glioxilado, el copolímero catiónico comprende aproximadamente 20 a aproximadamente 40 % en peso monómero de haluro de dialildimetilamonio y aproximadamente 80 a aproximadamente 60 % en peso monómero de acrilamida, y tiene un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 150.000 a aproximadamente 400.000 Dalton. En una realización de una composición de copolímero glioxilado, la relación del peso molecular promedio en peso del copolímero catiónico antes de glioxilación a % en peso de monómero de haluro de dialildimetilamonio que constituye el copolímero catiónico antes de glioxilación es de 7.000 a 12.000 Dalton/% en peso. En una realización, la composición de copolímero glioxilado tiene una viscosidad menor a o igual a 0,1 Pa.s, preferiblemente varía de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,1 Pa.s. En una realización la composición de copolímero glioxilado tiene una viscosidad menor a o igual a 0,03, preferiblemente varía de aproximadamente 0,03 a aproximadamente 0,01 Pa.s.

La presente divulgación suministra aquí realizaciones de un procedimiento para hacer una composición de copolímero glioxilado reactivo frente a la celulosa. En una realización, el procedimiento para hacer una composición de copolímero glioxilado reactiva frente a la celulosa comprende: reacción en un medio acuoso de reacción de una relación de peso seco de glioxal:copolímero catiónico que varía de aproximadamente 5 a aproximadamente 40 de glioxal a aproximadamente 95 a aproximadamente 60 de copolímero catiónico, para formar el copolímero glioxilado; en la que el copolímero glioxilado es aproximadamente 0,25 a aproximadamente 4 % en peso, en base al peso total del medio acuoso de reacción; en la que el copolímero catiónico tiene un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 120.000 a aproximadamente 1 millón de Dalton; y en la que el copolímero catiónico comprende aproximadamente 15 a aproximadamente 85 % en peso monómero de haluro de dialildimetilamonio y aproximadamente 85 a aproximadamente 15 % en peso monómero de acrilamida, en base al peso total del copolímero catiónico antes de glioxilación. En una realización del procedimiento, la relación de peso seco de glioxal:copolímero catiónico varía de aproximadamente 10 a aproximadamente 30 de glioxal seco a aproximadamente 90 a aproximadamente 70 de copolímero catiónico para formar el copolímero glioxilado, en la que el copolímero glioxilado es aproximadamente 1 a aproximadamente 3 % en peso, en base al peso total del medio acuoso de reacción. En una realización, el procedimiento comprende además, previamente a la etapa de reacción: polimerización de una mezcla de aproximadamente 15 a aproximadamente 85 % en peso monómero de haluro de dialildimetilamonio y aproximadamente 85 a aproximadamente 15 % en peso de monómero de acrilamida, para formar el copolímero catiónico, en la que una relación del peso molecular promedio en peso del copolímero catiónico antes de glioxilación a % en peso de monómero de haluro de dialildimetilamonio que constituye el copolímero catiónico antes de glioxilación es igual a o mayor a 4.000 o varía de 4.000 a 40.000 Dalton/% en peso. En una realización, el procedimiento comprende además, previamente a la etapa de reacción: polimerización de una mezcla de aproximadamente 20 a aproximadamente 60 % en peso monómero de haluro de dialildimetilamonio y aproximadamente 80 a aproximadamente 40 % en peso de monómero de acrilamida para formar el copolímero catiónico, en la que copolímero catiónico tiene un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 150.000 a aproximadamente 400.000 Dalton, y en la que la relación del peso molecular promedio en peso del copolímero catiónico antes de glioxilación a % en peso de monómero de haluro de dialildimetilamonio que constituye el copolímero catiónico antes de glioxilación es de 7.000 a 12.000 Dalton/% en peso.

La presente divulgación suministra un procedimiento para hacer papel. En una realización, el procedimiento de hacer papel o cartón comprende uno de: (a) combinación de una composición de copolímero glicoxilado reactivo frente a la celulosa y fibras de celulosa; y (b) aplicación de una composición de copolímero glicoxilado a un tejido húmedo/seco o papel húmedo/seco o cartón húmedo/seco, en el que la composición de copolímero glicoxilado comprende: aproximadamente 0,25 a aproximadamente 4 % en peso de un copolímero glicoxilado en un medio acuoso reactivo frente a la celulosa, en base al peso total del medio acuoso, en el que el copolímero glicoxilado es obtenido mediante reacción en un medio acuoso de reacción de una relación de peso seco de glicoxal:copolímero catiónico que varía de aproximadamente 5 a aproximadamente 40 de glicoxal a aproximadamente 95 a aproximadamente 60 de copolímero catiónico; en el que el copolímero catiónico tiene un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 120.000 a aproximadamente 1 millón de Dalton; en el que el copolímero catiónico comprende aproximadamente 15 a aproximadamente 85 % en peso de monómero de haluro de dialildimetilamonio y aproximadamente 85 a aproximadamente 15 % en peso de monómero de acrilamida, en base al peso total del copolímero catiónico; y en el que una relación del peso molecular promedio en peso del copolímero catiónico antes de glicoxilación a % en peso de monómero de haluro de dialildimetilamonio que constituye el copolímero catiónico antes de glicoxilación, es mayor a o igual a 4.000 Dalton/% en peso o de 4.000 a 40.000 Dalton/% en peso. En una realización del procedimiento para hacer papel, el procedimiento (a) de combinación es seleccionado de entre el grupo consistente en: (a-i) adición de la composición de copolímero glicoxilado a una suspensión acuosa de fibras de celulosa; (a-ii) adición de fibras de celulosa a la composición de copolímero glicoxilado; (a-iii) adición de la composición de copolímero glicoxilado y fibras de celulosa a una solución acuosa; y (a-iv) reacción en un medio acuoso de reacción que comprende fibras de celulosa en una relación de peso seco de glicoxal:copolímero catiónico que varía de aproximadamente 5 a aproximadamente 40 de glicoxal a aproximadamente 95 a aproximadamente 60 de copolímero catiónico para formar el copolímero glicoxilado, en el que el copolímero glicoxilado es aproximadamente 0,25 a aproximadamente 4 % en peso en base al peso total del medio acuoso de reacción.

La presente divulgación suministra realizaciones de un aditivo o recubrimiento de resistencia interna para papel o cartón. En una realización, el aditivo o recubrimiento de resistencia interna para papel o cartón comprende la composición de copolímero glicoxilado, como se discutió anteriormente. En una realización, un papel o cartón está recubierto con o comprende el copolímero glicoxilado, como se discutió anteriormente. También se divulga que el papel o cartón pueden ser preparados mediante el procedimiento de cualquiera de los procedimientos precedentes.

Se ha descubierto de manera sorprendente que cuando una relación del peso molecular promedio en peso del copolímero catiónico antes de glicoxilación a % en peso de monómero de haluro de dialildimetilamonio que constituye el copolímero catiónico antes de glicoxilación, es igual a o mayor a 4.000 o varía de 4.000 a 40.000 Dalton/% en peso, entonces la composición de copolímeros glicoxilados formados en el copolímero catiónico mejora el drenaje del agua durante el procesamiento del papel y fortalece el papel o cartón tratado usando la composición de copolímeros glicoxilados.

Debe entenderse que la descripción general anterior y la descripción detallada que sigue, son ejemplares y explicativas y pretenden suministrar explicación adicional de los compuestos, composiciones y procedimientos divulgados.

40 **Breve descripción de los dibujos**

La figura 1 es un gráfico de barras que muestra el tiempo de drenaje contra el peso base para composiciones de copolímero glicoxilado del ejemplo 1.

La figura 2 es un gráfico de barras que muestra el índice de aplastamiento con anillo, contra el peso base de composiciones de copolímero del ejemplo 1.

45 La figura 3 es un gráfico de barras que muestra la resistencia de compresión (STFI) contra el peso base para composiciones de copolímero de ejemplo 1.

La figura 4 es un gráfico de barras que muestra la unión Scott contra el peso base para composiciones de copolímero del ejemplo 1.

50 Los dibujos son solamente ejemplos, y no deberían ser interpretados como limitantes de las reivindicaciones y realizaciones suministradas aquí.

Descripción detallada

Definiciones seleccionadas

5 El término "aproximadamente" indica que el número que se describe puede desviarse por más o menos cinco por ciento del número. Por ejemplo, "aproximadamente 250 g" indica 237,5-262,5 g. Cuando se usa el término "aproximadamente" en un intervalo, entonces el límite inferior puede ser tanto como menos 5% del número inferior y el límite superior puede extenderse hasta más 5% del número superior. Por ejemplo, un intervalo de aproximadamente 100 a aproximadamente 200 g indica un intervalo que se extiende desde tan bajo como 95g hasta 210 g.

10 Para los propósitos de la presente divulgación, la reacción de los grupos amida pendientes de copolímero catiónico con glioxal es denominada como una "reacción de glioxilación" o simplemente "glioxilación." El producto de dicha reacción de glioxilación es denominado como "copolímero glioxilado."

El término "copolímero catiónico" se refiere al copolímero de partida antes de la glioxilación. El copolímero catiónico puede incluir monómeros no iónicos y aniónicos, en tanto la carga agregada del copolímero sea catiónica.

15 Una "reacción catalizada de glioxilación" es una reacción de glioxilación llevada a cabo en un ambiente tal que las condiciones físicas y/o químicas hacen que la reacción progrese a una rata moderada a acelerada, en la que el producto deseado de reacción es obtenido en menos de aproximadamente 12 horas, o más preferiblemente en menos de 6 horas, menos de 3 horas o incluso menos de aproximadamente 1 hora. La glioxilación puede ser efectuada bajo condiciones alcalinas o mediante adición de una base o amortiguador básico.

20 El término "medio acuoso" o "medio acuoso de reacción" se refiere a agua o agua que comprende solventes, aceites y/o trazas de impurezas. Los pesos expresados en términos de "en base al peso total del medio acuoso" se refieren al peso del agua o agua que comprende solventes, aceites y/o trazas de impurezas, y no incluye el peso de aditivos, tales como catalizadores y reactivos.

25 Para los propósitos de esta divulgación, el término "medio sustancialmente acuoso" o "medio de reacción sustancialmente acuoso" indica que el medio acuoso o medio acuoso de reacción contiene menos de 50 % de aceite orgánico, incluyendo menos de 20% de aceite orgánico, incluyendo menos de 10% de aceite orgánico, incluyendo menos de 5 % de aceite orgánico, incluyendo menos de 1% de aceite orgánico, menos de 0,5% o 0,1 % de aceite orgánico por peso del copolímero glioxilado. También es posible que el medio de reacción sustancialmente acuoso sea libre de aceite. Por ejemplo, se conoce como realizar una reacción de glioxilación de un polímero de vinilamida en una micro-emulsión inversa, la cual comprende una fase de aceite y una fase de agua. La fase de aceite comprende por lo menos un hidrocarburo. Típicamente la fase de aceite será aceite mineral, tolueno, gasolina, keroseno, espíritus minerales inodoros o mezclas de los similares.

30 Intervalos: a través de esta divulgación, diferentes aspectos de la invención pueden ser presentados en un formato de intervalo. Debería entenderse que la descripción del formato de intervalo es simplemente por conveniencia y brevedad y no debería ser interpretado como una limitación inflexible sobre el alcance de la invención. De acuerdo con ello, debería considerarse que la descripción de un intervalo tiene divulgados específicamente todos los subintervalos posibles así como valores numéricos individuales dentro de aquel intervalo individual. Por ejemplo, debería considerarse que la descripción de un intervalo tal como de 1 a 6 tiene divulgados específicamente subintervalos tales como de 1 a 3, de 1 a 4, de 1 a 5, de 2 a 4, de 2 a 6, de 3 a 6, etc., así como valores numéricos individuales dentro de aquel intervalo, por ejemplo 1, 2, 2,7, 3, 4, 5, 5,3, y 6. Esto es válido independientemente del ancho del intervalo.

35 Como se prevé en la presente invención, respecto a las composiciones de materia divulgadas y procedimientos, en un aspecto, las realizaciones de la invención comprenden los componentes y/o pasos divulgados aquí. En otro aspecto, las realizaciones de la invención consisten esencialmente en los componentes y/o pasos divulgados aquí. 45 Todavía en otro aspecto, las realizaciones de la invención consisten en los componentes/o pasos divulgados aquí.

Composición de copolímero glioxilado reactivo frente a la celulosa

50 La presente divulgación suministra una composición de copolímero glioxilado reactivo frente a la celulosa, que comprende un medio acuoso que contiene un copolímero glioxilado. En una realización de la composición de copolímero glioxilado, el copolímero glioxilado está contenido en una cantidad de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 4 % en peso, incluyendo aproximadamente 1 a aproximadamente 3 % en peso, incluyendo 1,5 a 2,5 % en peso, en base al peso total del medio acuoso. Cuando la cantidad de copolímero glioxilado en la composición de copolímero glioxilado excede aproximadamente 4 % en peso, la gelificación se torna en un

problema. Cuando la cantidad de copolímero glioxilado en la composición de copolímero glioxilado cae por debajo de 0,25 % en peso, entonces la composición de copolímero glioxilado carece de utilidad como un aditivo para el procesamiento de papel.

5 En una realización de la composición de copolímero glioxilado, el copolímero glioxilado es obtenido mediante reacción en un medio acuoso de reacción de una relación de peso seco de glioxal:copolímero catiónico que varía de aproximadamente 5 a aproximadamente 40 de glioxal a aproximadamente 95 a aproximadamente 60 de copolímero catiónico (es decir aproximadamente 5:95 a aproximadamente 40:60), incluyendo de aproximadamente 10 a aproximadamente 30 de glioxal a aproximadamente 90 a aproximadamente 70 de copolímero catiónico (es decir aproximadamente 10:90 a aproximadamente 30:70), incluyendo de
10 aproximadamente 12 a aproximadamente 18 de glioxal a aproximadamente 88 a aproximadamente 82 de copolímero catiónico (es decir aproximadamente 12:88 a aproximadamente 18:82). El porcentaje en peso de glioxal y polímero catiónico está en base al peso total de los reactivos secos antes de la etapa de glioxilación.

15 En una realización de la composición de copolímero glioxilado, el copolímero catiónico antes de glioxilación tiene un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 120.000 a aproximadamente 1 millón de Dalton, incluyendo aproximadamente 120.000 a aproximadamente 500.000 Dalton, incluyendo aproximadamente 150.000 a aproximadamente 400.000 Dalton, incluyendo aproximadamente 180.000 a aproximadamente 250.000 Dalton, incluyendo aproximadamente 200.000 a aproximadamente 300.000 Dalton. A menos que se note de otro modo, todo el peso molecular está medido en unidades de Dalton y todo "peso molecular" sin mayor elaboración implica un peso molecular promedio en peso.

20 Así, la composición de copolímero glioxilado reactivo frente a la celulosa comprende:

un medio acuoso que contiene aproximadamente 0,25 a aproximadamente 4 % en peso, preferiblemente aproximadamente 1 a aproximadamente 3 % en peso, más preferiblemente 1,5 a 2,5 % en peso de un copolímero glioxilado, en base al peso total del medio acuoso,

25 en la que el copolímero glioxilado es obtenido mediante reacción en un medio acuoso de reacción de una relación de peso seco de glioxal:copolímero catiónico que varía de aproximadamente 5 a aproximadamente 40 de glioxal a aproximadamente 95 a aproximadamente 60 de copolímero catiónico, preferiblemente aproximadamente 10 a aproximadamente 35 de glioxal seco a aproximadamente 90 a aproximadamente 65 de catiónico;

30 en la que el copolímero catiónico tiene un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 120.000 a aproximadamente 1 millón de Dalton, preferiblemente aproximadamente 120.000 a aproximadamente 500.000, más preferiblemente aproximadamente 150.000 a aproximadamente 300.000, especialmente aproximadamente 150.000 a aproximadamente 400.000 Dalton, en base al peso total del copolímero catiónico antes de glioxilación;

35 en la que copolímero catiónico comprende aproximadamente 15 a aproximadamente 85 % en peso monómero de haluro de dialildimetilamonio y aproximadamente 85 a aproximadamente 15 % en peso de monómero de acrilamida, preferiblemente aproximadamente 20 a aproximadamente 60 % en peso monómero de haluro de dialildimetilamonio y aproximadamente 80 a aproximadamente 40 % en peso monómero de acrilamida, más preferiblemente aproximadamente 20 a aproximadamente 40 % en peso monómero de haluro de dialildimetilamonio y aproximadamente 80 a aproximadamente 60 % en peso de monómero de acrilamida, en base al peso total del copolímero catiónico antes de glioxilación; y

40 en la que una relación del peso molecular promedio en peso del copolímero catiónico antes de glioxilación a % en peso de monómero de haluro de dialildimetilamonio que constituye el copolímero catiónico antes de glioxilación es igual a o mayor a 4.000 o 4.000 a 40.000, preferiblemente 5.000 a 20.000, más preferiblemente 4.000 a 20.000 y especialmente 7.000 a 12.000 Dalton/% en peso.

45 En una realización de la composición de copolímero glioxilado, el copolímero catiónico para glioxilación es un copolímero catiónico que comprende por lo menos dos unidades diferentes de monómero: vinilamida, por ejemplo monómero de acrilamida, y monómero de haluro de dialildimetilamonio. En una realización, el copolímero catiónico puede incluir uno, dos, tres, o más unidades de monómero catiónico o no catiónico. En una realización adicional, el copolímero catiónico contiene sólo monómero de vinilamida y monómero de haluro de dialildimetilamonio. En una realización, el haluro del monómero de haluro de dialildimetilamonio puede incluir Br, Cl, I, o F. Por ejemplo, el monómero de haluro de dialildimetilamonio puede ser cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC).
50

Los monómeros catiónicos o monómeros potencialmente catiónicos adecuados incluyen dialildialquil aminas, 2-vinilpiridina, 2-(dialquilamino) alquil(met)acrilatos, dialquilamino alquil(met) acrilamidas, incluyendo sales de adición ácida y de amonio cuaternario. Son ejemplos específicos de tales monómeros catiónicos o monómeros

potencialmente catiónicos cloruro de (met)acrililoxi etil trimetilamonio (dimetil amino etil(met)acrilato, sal cuaternario de cloruro de metilo), cloruro de 2-vinil-N-metilpiridinio, cloruro de (p-vinilfenil)-trimetilamonio, cloruro de (met)acrilato 2-etiltrimetilamonio, 1-metacrilil-4-metil piperazina, poliacrilamidas de Mannich, es decir poliacrilamida que reaccionó con producto de adición de dimetil amina formaldehído para dar el cloruro de N-

5

Los monómeros aniónicos adecuados pueden ser seleccionados de material vinil ácido, 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 metales alcalinos y de amonio, ácido 2-acrilamido-2-metil-propanosulfónico y sus sales, estiren sulfonato de sodio y similares.

10

Pueden seleccionarse monómeros no iónicos adecuados diferentes a la vinilamida, del grupo que consiste en ésteres (met)acrílicos tales como octadecil(met)acrilato, etil acrilato, butil acrilato, metilmetacrilato, hidroxietil(met)acrilato y 2-etilhexilacrilato; N-alquil acrilamidas, N-octil(met)acrilamida, N-tert-butil acrilamida, N-vinilpirrolidona, N,N-dialquil(met)acrilamidas tales como N,N'-dimetil acrilamida; estireno, vinil acetato, hidroxil alquil acrilatos y metacrilato tales como 2-hidroxi etil acrilato y acrilonitrilo.

15

El copolímero catiónico puede ser entrecruzado, ramificado o estructurado de otro modo o lineal. Por ejemplo, el copolímero catiónico puede ser lineal, entrecruzado, tener cadena transferida, o entrecruzado y tener cadena transferida (estructurado).

Los agentes de entrecruzamiento son usualmente agentes de entrecruzamiento polietilénicamente insaturados. Son ejemplos metilén bis(met)acrilamida, cloruro de trialilamonio; cloruro de tetraalil amonio, polietilenglicol diacrilato; polietilenglicol dimetacrilato; N-vinil acrilamida; divinilbenceno; tetra(etilenglicol) diacrilato; cloruro de dimetilalilaminoetilacrilato de amonio; ácido dialiloxiacético, sal de Na; dialilacetilamida; trimetilpropano etoxilato triacrilato; N-alilacrilamida N-metilalilacrilamida, triacrilato de pentaeritritol y combinaciones de ellos. Pueden usarse otros sistemas de entrecruzamiento, el lugar de o adicionalmente a este. Por ejemplo, el entrecruzamiento covalente a través de grupos pendientes puede ser logrado, por ejemplo mediante el uso de monómeros epoxi o silano etilénicamente insaturados, o mediante el uso de agentes polifuncionales de entrecruzamiento, tales como silanos, epoxis, compuestos de metales polivalentes u otros sistemas conocidos de entrecruzamiento.

20

25

En una realización de la composición de copolímero glioxilado, el copolímero catiónico comprende aproximadamente 15 a aproximadamente 85 % en peso de monómero de haluro de dialildimetilamonio y aproximadamente 85 a aproximadamente 15 % en peso de monómero de acrilamida, incluyendo aproximadamente 20 a aproximadamente 60 % en peso de monómero de haluro de dialildimetilamonio y aproximadamente 80 a aproximadamente 40 % en peso de monómero de acrilamida, incluyendo aproximadamente 20 a aproximadamente 40 % en peso de monómero de haluro de dialildimetilamonio y aproximadamente 80 a aproximadamente 60 % en peso de monómero de acrilamida, en base al peso total del copolímero catiónico antes de glioxilación. El contenido de vinilamida del copolímero catiónico suministra los sitios a los cuales pueden unirse el agente reactivo a la celulosa o sustituyentes de glioxal. La proporción mínima de unidades de vinilamida que deberían estar presentes debería ser suficiente de modo que el polímero glioxilado sea de termoajuste, tal que el polímero glioxilado forme una película insoluble en agua cuando es colocado desde solución acuosa sobre una placa de vidrio, y calentado por 5 minutos a aproximadamente 105° C.

30

35

Se ha descubierto sorprendentemente que cuando una relación del peso molecular promedio en peso del copolímero catiónico antes de glioxilación a % en peso de monómero de haluro de dialildimetilamonio que constituye el peso total del copolímero catiónico antes de glioxilación, es igual a o mayor a 4.000 o varía de 4.000 a 40.000 Dalton/% en peso, entonces la composición de copolímero glioxilado formada del copolímero catiónico puede mejorar tanto el drenaje de agua durante el procesamiento del papel, como fortalecer el papel o cartón tratado usando la composición de copolímero glioxilado.

40

45

En una realización de la composición de copolímero glioxilado, una relación del peso molecular promedio en peso del copolímero catiónico antes de glioxilación a % en peso de monómero de haluro de dialildimetilamonio que constituye el copolímero catiónico antes de glioxilación es de 4.000 a 40.000 Dalton/% en peso, preferiblemente 5.000 a 20.000, más preferiblemente 4.000 a 20.000 y especialmente 7.000 a 12.000 Dalton/% en peso.

50

En otra realización, la relación del peso molecular promedio en peso del copolímero catiónico antes de glioxilación a % en peso de monómero de haluro de dialildimetilamonio que constituye el copolímero catiónico antes de glioxilación es de 5.000 a 15.000 Dalton/% en peso.

Una muestra de cálculo para esta relación procede como sigue: un copolímero catiónico que tiene un peso molecular promedio en peso de 250.000 Dalton y 25 % en peso monómero de haluro de dialildimetilamonio, en

base al peso total del copolímero catiónico antes de glioxilación, tendría una relación de (250.000 Dalton/25 % en peso) de 10.000 Dalton/% en peso.

5 Sorprendentemente se ha descubierto que dado que el peso molecular promedio en peso del copolímero catiónico antes de la glioxilación es un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 120.000 Dalton a 1 millón de Dalton y el porcentaje de monómero de haluro de dialildimetilamonio en el copolímero catiónico antes de glioxilación es aproximadamente 15 a aproximadamente 85 % en peso de dialildimetilamonio, entonces las composiciones de copolímero glioxilado formadas del copolímero catiónico pueden tanto mejorar el drenaje de agua durante el procesamiento de papel, como fortalecer los papeles o cartones tratados usando las composiciones de copolímero glioxilado.

10 En una realización de la composición de copolímero glioxilado, dado que el peso molecular promedio en peso del copolímero catiónico antes de glioxilación es un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 150.000 a aproximadamente 500.000, y el porcentaje de monómero de haluro de dialildimetilamonio en el copolímero catiónico antes de glioxilación es aproximadamente 15 a aproximadamente 85 % en peso de dialildimetilamonio, incluyendo aproximadamente 20 a aproximadamente 60 % en peso, incluyendo aproximadamente 20 a aproximadamente 40 % en peso, en base al peso total del copolímero catiónico antes de glioxilación, entonces las composiciones de copolímeros glioxilados formadas del copolímero catiónico pueden tanto mejorar el drenaje de agua durante el procesamiento del papel, como fortalecer los papeles o cartones tratados usando las composiciones de copolímeros glioxilados.

20 En una realización de la composición de copolímero glioxilado, dado que el peso molecular promedio en peso del copolímero catiónico antes de glioxilación es un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 200.000 a aproximadamente 300.000 Dalton, y el porcentaje de monómero de haluro de dialildimetilamonio en el copolímero catiónico antes de glioxilación es aproximadamente 15 a aproximadamente 85 % en peso de dialildimetilamonio, incluyendo aproximadamente 20 a aproximadamente 60 % en peso, incluyendo aproximadamente 20 a aproximadamente 40 % en peso, en base al peso total del copolímero catiónico antes de glioxilación, entonces las composiciones de copolímeros glioxilados formadas del copolímero catiónico pueden tanto mejorar el drenaje del agua durante el procesamiento del papel, como fortalecer los papeles o cartones tratados usando las composiciones de copolímeros glioxilados.

30 En una realización de la composición de copolímero glioxilado, la composición de copolímero glioxilado tiene una viscosidad igual a o menor a 0,1 Pa.s, preferiblemente que varía de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,1 Pa.s. En una realización la composición de copolímero glioxilado tiene una viscosidad menor de o igual a 0,03, preferiblemente que varía de aproximadamente 0,03 a aproximadamente 0,01 Pa.s. incluyendo 0,03 a aproximadamente 0,01 Pa.s, incluyendo aproximadamente 0,03 a aproximadamente 0,01 Pa.s, como se mide en un viscosímetro Brookfield.

35 Se ha descubierto sorprendentemente que cuando una relación del peso molecular promedio en peso del copolímero catiónico antes de glioxilación a % en peso de monómero de haluro de dialildimetilamonio que constituye el copolímero catiónico antes de glioxilación, es de 4.000 a 40.000 Dalton/% en peso, entonces las composiciones de copolímeros glioxilados formados del copolímero catiónico pueden mejorar tanto el drenaje de agua durante el procesamiento del papel como también fortalecer los papeles o cartones tratados usando las composiciones de copolímeros glioxilados.

40 La presente divulgación suministra además un aditivo o recubrimiento interno para resistencia de papel o cartón, que incluye cualquiera de las realizaciones de la composición de copolímero glioxilado discutida anteriormente.

45 La presente divulgación también suministra un papel o cartón recubierto con o que comprende cualquiera de las realizaciones de la composición de copolímero glioxilado discutidas anteriormente. Se entiende que la porción acuosa de una composición de copolímero glioxilado estará sustancialmente ausente del papel o cartón recubiertos terminados con o que comprenden una composición de copolímero glioxilado, mientras el copolímero glioxilado permanece.

El copolímero glioxilado puede ser añadido en la pasta papelera gruesa o delgada. Cuando es añadido a la pasta papelera delgada puede ser añadido antes de la bomba de ventilador.

50 Una cantidad sustancial de resistencia en húmedo o en seco es impartida cuando se prevé tan poco como aproximadamente 0,05 a aproximadamente 10 kilogramos (0,05-kg/tonelada métrica) de polímero seco por tonelada de pulpa seca, aproximadamente 0,5 a aproximadamente 6 kilogramos (0,5-6 kg/tonelada métrica), aproximadamente 0,5 a aproximadamente 4,5 kilogramos (0,5-4,5 kg/tonelada métrica), aproximadamente 0,5 a

aproximadamente 4 kilogramos (0,5-4kg/tonelada métrica) de polímero seco por tonelada de pulpa seca.

Más típicamente, se prevén intervalos de 0,75 a aproximadamente 3 kilogramos (1,0-3 kg/tonelada métrica) de polímero seco por tonelada de pulpa seca.

5 Procedimiento de fabricación de una composición de copolímero glioxilado

La presente divulgación suministra un procedimiento de fabricación de una composición de copolímero glioxilado, que comprende la reacción en un medio acuoso de reacción de un glioxal:copolímero catiónico para formar la composición de copolímero glioxilado. Una realización del procedimiento incluye la reacción en un medio de reacción, de una relación de peso seco de glioxal:copolímero catiónico que varía de aproximadamente 5:95 a aproximadamente 40:60 (glioxal:copolímero catiónico), para formar la composición de copolímero glioxilado. Una realización adicional del procedimiento incluye la reacción en un medio de reacción acuoso, de una relación de peso seco de glioxal:copolímero catiónico que varía de aproximadamente 5:95 a aproximadamente 40:60, incluyendo de aproximadamente 10:90 a aproximadamente 30:70, incluyendo de aproximadamente 12:88 a aproximadamente 18:82, para formar la composición de copolímero glioxilado.

La reacción del copolímero catiónico con glioxal es llevada a cabo bajo condiciones similares a aquellas descritas con el documento de EEUU No. 7.8755.676. La reacción de glioxilación de la polivinilamida es llevada a cabo a concentraciones de la polivinilamida donde se previene la gelificación.

La adición de base o el cambio del pH a más de 7 es el procedimiento más común para catalizar la reacción de glioxilación. Preferiblemente, se considera generalmente que un intervalo de pH de 7 a 13 es un ambiente catalítico adecuado para la reacción. Por ejemplo, es especialmente apropiado un intervalo de pH de 8 a 12. De modo alternativo, puede añadirse una solución concentrada amortiguadora de pH, para mantener el pH.

En una realización del procedimiento, el copolímero glioxilado está presente en la composición en una cantidad de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 4 % en peso, incluyendo aproximadamente 1 a aproximadamente 3 % en peso, incluyendo 1,5 a 2,5 por ciento en peso, en base al peso total del medio acuoso.

En una realización del procedimiento, el copolímero catiónico tiene un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 120.000 a aproximadamente 1 millón de Dalton, incluyendo aproximadamente 120.000 a aproximadamente 500.000 Dalton, incluyendo aproximadamente 150.000 a aproximadamente 400.000 Dalton, incluyendo aproximadamente 180.000 a aproximadamente 250.000 Dalton, incluyendo aproximadamente 200.000 a aproximadamente 300.000 Dalton.

En una realización del procedimiento, el copolímero catiónico para glioxilación es un copolímero que comprende por lo menos dos unidades diferentes de monómero: monómero de vinilamida y monómero de haluro de dialildimetilamonio. En una realización del procedimiento, el copolímero catiónico comprende aproximadamente 15 a aproximadamente 85 % en peso de monómero de haluro de dialildimetilamonio y aproximadamente 85 a aproximadamente 15 % en peso de monómero de acrilamida, incluyendo aproximadamente 20 a aproximadamente 60 % en peso de monómero de haluro de dialildimetilamonio y aproximadamente 80 a aproximadamente 40 % en peso de monómero de acrilamida, incluyendo aproximadamente 20 a aproximadamente 40 % en peso de monómero de haluro de dialildimetilamonio y aproximadamente 80 a aproximadamente 60 % en peso de monómero de acrilamida, en base al peso total del copolímero catiónico antes de glioxilación.

En una realización del procedimiento, una relación del peso molecular promedio en peso del copolímero catiónico antes de glioxilación a % en peso de monómero de haluro de dialildimetilamonio que constituye el copolímero catiónico antes de glioxilación es igual a o mayor a 4.000 o varía de 4.000 a 40.000 Dalton/% en peso, preferiblemente 5.000 a 20.000, más preferiblemente 4.000 a 20.000 y especialmente 7.000 a 12.000 Dalton/% en peso.

En otra realización del procedimiento, la relación del peso molecular promedio en peso del copolímero catiónico antes de glioxilación a % en peso de monómero de haluro de dialildimetilamonio que constituye el copolímero catiónico antes de glioxilación es de 5.000 a 15.000 Dalton/% en peso.

De acuerdo con ello, el documento está dirigido a un procedimiento para fabricar una composición de copolímero glioxilado que comprende:

reacción en un medio acuoso de reacción de una relación de peso seco de glioxal:copolímero catiónico que varían de aproximadamente 5 a aproximadamente 40 de glioxal a aproximadamente 95 a aproximadamente 60 de

copolímero catiónico, para formar un copolímero glioxilado reactivo frente a la celulosa, en un medio acuoso;

en el que copolímero glioxilado es aproximadamente 0,25 a aproximadamente 4 % en peso, preferiblemente aproximadamente 1 a aproximadamente 3 % en peso, más preferiblemente 1,5 a 2,5 % en peso en base al peso total del medio acuoso de reacción;

5

en el que el copolímero catiónico tiene un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 120.000 a aproximadamente 1 millón de Dalton, más preferiblemente aproximadamente 120.000 a aproximadamente 500.000, especialmente aproximadamente 150.000 a aproximadamente 400.000 Dalton en base al peso total del copolímero catiónico antes de glioxilación;

10 y

en el que el copolímero catiónico comprende aproximadamente 15 a aproximadamente 85 % en peso monómero de haluro de dialildimetilamonio y aproximadamente 85 a aproximadamente 15 % en peso de monómero de acrilamida, preferiblemente aproximadamente 20 a aproximadamente 60 % en peso monómero de haluro de dialildimetilamonio y aproximadamente 80 a aproximadamente 40 % en peso de monómero de acrilamida, más preferiblemente aproximadamente 20 a aproximadamente 40 % en peso de monómero de haluro de dialildimetilamonio y aproximadamente 80 a aproximadamente 60 % en peso monómero de acrilamida, en base al peso total del copolímero catiónico antes de glioxilación.

15

La presente divulgación suministra un procedimiento para fabricar papel o cartón, el cual incluye una etapa de combinación de una composición de copolímero glioxilado y pasta fluida de fibra de celulosa o aplicación de una composición de copolímero glioxilado a un papel en tejido húmedo/seco o cartón húmedo/seco. La composición de copolímero glioxilado puede ser una o más de las realizaciones descritas anteriormente. En una realización del procedimiento de fabricación de papel o cartón, la secuencia en la cual se combinan las fibras de celulosa con la composición de copolímero glioxilado no está particularmente limitada. Por ejemplo, el procedimiento puede incluir la adición de la composición de copolímero glioxilado a una suspensión acuosa de fibras de celulosa; adición de fibras de celulosa a la composición de copolímero glioxilado; adición de la composición de copolímero glioxilado y fibras de celulosa a una solución acuosa; y/o reacción en un medio acuoso de reacción que comprende fibras de celulosa a una relación de peso seco de glioxal:copolímero catiónico que varía de aproximadamente 5:95 a aproximadamente 40:60, para formar el copolímero glioxilado, en la que el copolímero glioxilado es aproximadamente 0,25 a aproximadamente 4 % en peso en base al peso total del medio acuoso de reacción. Se entiende que la etapa de reacción de formación de un copolímero glioxilado en presencia de fibras de celulosa puede comprender además realizaciones para hacer el procedimiento de copolímero glioxilado, como se describió anteriormente.

20

25

30

Seguimiento a la formación de copolímero glioxilado

La viscosidad es medida típicamente durante la reacción usando el adaptador UL para un viscosímetro de serie BROOKFIELD LV. El adaptador UL no tiene número de aguja. Sólo es posible un ajuste. Se retira la base de la copa del adaptador y se coloca el ensamble directamente dentro de la mezcla de reacción. Las mediciones de viscosidad son registradas automáticamente cada segundo durante la duración de la reacción catalizada. El viscosímetro es ajustado a una velocidad de 60 rpm y la temperatura de la mezcla de reacción es mantenida a 25° C.

35

40

Puede hacerse seguimiento al copolímero también mediante seguimiento al consumo de glioxal usando procedimientos conocidos en la técnica. Por ejemplo, un procedimiento tal puede incluir el procedimiento divulgado por Mitchel, R.E.J. et al. "The use of Girard-T reagent in a rapid and sensitive method for measuring glioxal and certain other α -dicarbonyl compounds," Analytical Biochemistry, volumen 81, entrega 1, julio de 1977, páginas 47-56.

Modo de lotes o en continuo

El copolímero catiónico reactivo frente a la celulosa puede ser sintetizado en un modo de lotes o en continuo. Las realizaciones de aquí son particularmente favorables para la implementación en un reactor continuo con capacidad para medir el pH en el sitio de fabricación del papel.

El reactor continuo puede ser un reactor tubular.

50

Otras variables que afectan la rata de glioxilación incluyen, pero no están limitadas a, pH, temperatura, peso molecular promedio en peso del copolímero catiónico, concentración de la mezcla de reacción, relación molar

entre copolímero catiónico y glioxal, contenido molar de amida en el copolímero catiónico, y la presencia de sustancias que interfieren con la reacción.

La reacción es realizada normalmente a temperaturas ambiente. Sin embargo, la reacción puede ser llevada a cabo mediante el proceso de la divulgación, sobre un intervalo amplio de temperatura.

5

La duración necesaria de la reacción para obtener el producto deseado (por ejemplo 0,25 a 4 % en peso de copolímero glioxilado en la composición acuosa) variará dependiendo de la concentración, temperatura y pH, así como otros factores.

10 Otros aditivos convencionales que pueden ser añadidos a la reacción de glioxilación son agentes de formación de quelatos para retirar inhibidores de polimerización, sustancias para ajuste de pH, iniciadores, amortiguadores, tensioactivos y otros aditivos convencionales.

Aplicación de composición de copolímero glioxilado

15 Una composición de copolímero glioxilado de esta divulgación puede ser usada ventajosamente en la manufactura de papel. La composición de copolímero glioxilado puede ser aplicada a papel preformado, mediante el procedimiento de tina o impregnación, o mediante adición de las soluciones directamente a suspensiones fibrosas para hacer papel, en cualquier punto en el proceso de fabricación de papel donde se aplican ordinariamente resinas de resistencia en húmedo y en seco.

20 La composición de copolímero glioxilado puede ser aplicada o incorporada en el extremo húmedo del proceso de fabricación de papel o aplicada al papel húmedo. De modo alternativo, la composición de copolímero glioxilado puede ser aplicada al papel seco o cartón seco.

La composición de copolímero glioxilado puede ser añadida a la pasta papelera gruesa o delgada. Cuando se añade a la pasta papelera, puede ser añadida antes de la bomba de ventilador.

25 Una cantidad sustancial de la resistencia en húmedo o en seco es impartida cuando a la pulpa de papel con ingredientes se añade tan poco como aproximadamente 0,05 % en peso del copolímero glioxilado, sobre la base de peso de fibra seca, del copolímero glioxilado.

30 Por ejemplo, dosificaciones de 0,05 a aproximadamente 10 kilogramos (0,05-10 kg/tonelada métrica) de polímero seco por tonelada de pulpa seca, aproximadamente 0,5 a aproximadamente 6 kilogramos (0,5-6 kg/tonelada métrica), aproximadamente 0,5 a aproximadamente 4,5 kilogramos (0,5-4,5 kg/tonelada métrica), aproximadamente 0,5 a aproximadamente 4 kilogramos (0,5-4kg/tonelada métrica) de polímero seco por tonelada de pulpa seca. Más típicamente, se prevén intervalos de 0,75 a aproximadamente 3 kilogramos (1,0-3 kg/tonelada métrica) de polímero seco por tonelada de pulpa seca.

La aplicación de la composición de copolímero glioxilado a papel húmedo/seco o cartón húmedo/seco puede ser lograda por cualquier medio convencional. Los ejemplos incluyen pero no están limitados a prensa de tamaño, aplicación con almohadilla, atomización, inmersión, impresión o cobertura con cortina.

35 El copolímero glioxilado puede ser absorbido por las fibras de fabricación de papel a valores de pH que varían de aproximadamente 3,5 a aproximadamente 8.

Determinación del porcentaje de glioxal consumido

Puede hacerse seguimiento a la reacción de glioxilación mediante el porcentaje de glioxal consumido.

40 El porcentaje de glioxal residual puede ser determinado desde soluciones acuosas al 2 % en peso de las polivinilamidas glioxiladas. El glioxal residual es retirado del polímero glioxilado mediante diálisis a través de un tubo con membrana 3.500 MWCO. Se forma el derivado de 10 ml (ml) de muestra dializada, mediante adición de 2,0 ml de clorhidrato de o-(2,3,4,5,6 pentafluorobencil)-hidroxiamina (6,6 mg/ml) por aproximadamente 2 horas. Se somete entonces a extracción el glioxal de la solución de diálisis usando hexano-dietil éter 1:1. Puede completarse el análisis del extracto mediante cromatografía de gases en un instrumento HP 5890 GC #6 usando una columna DB 5 15 M 0,53 mm, diámetro interno 1.5 um df. Una vez se determina el glioxal residual y se conoce la cantidad de glioxal antes de la reacción, entonces puede calcularse el porcentaje de glioxal consumido, usando procedimientos conocidos en la técnica. Por ejemplo, un procedimiento tal puede incluir el procedimiento divulgado por Mitchel, R.E.J. et al. "The use of Girard-T reagent in a rapid and sensitive method for measuring glioxal and certain other α -dicarbonyl compounds," Analytical Biochemistry, volumen 81, entrega 1, julio de 1977,

45

páginas 47-56.

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

5 Puede usarse el siguiente procedimiento para someter diferentes muestras de poliacrilamida glioxilada a condiciones que rompan los enlaces aldehído-amida y rindan un polímero con el mismo Mw que el polímero inicial o "armazón".

Por ejemplo, puede usarse un polímero de 75% de acrilamida/25% de DADMAC de Mw=100.561 para formar una composición de copolímero glioxilado, tal que se logra una relación molar 4 a 1 de amida a glioxal, y el total de sólidos de la mezcla de reacción total es 2,0%. La reacción puede ser catalizada por la adición de hidróxido de sodio diluido, para elevar el pH de la solución a 9,5.

10 El promedio de peso molecular puede ser determinado usando un detector de dispersión de luz de ángulo múltiple DAWN en combinación con un detector diferencial de índice de refracción. En el experimento de dispersión de luz, la cantidad de luz dispersa a un ángulo dado será directamente proporcional al promedio ponderado de masa molar y la concentración. Se usa una gráfica Zimm de segundo orden, para generar datos de masa molar con un valor dn/dc (incremento específico de índice de refracción) de 0,1800 (ángulos 4-15).

15 Los siguientes ejemplos describen ciertas realizaciones de esta invención, pero la invención no está limitada a ellos.

Ejemplos

Ejemplo 1

Preparación de polímeros

20 Polímero 1 de ejemplo

Un copolímero catiónico (Polímero 1 de ejemplo) que tiene un peso molecular promedio en peso de **230.000** Dalton, y contiene **25 %** en peso de monómero de cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC) y 75 % en peso de acrilamida fue glioxilado de acuerdo con el procedimiento del documento de EEUU No. 8.222.343. La reacción de glioxilación es corrida a 2 % en peso sólidos con la concentración de copolímero catiónico a aproximadamente 1,7 % en peso. El glioxal fue añadido para dar 0,3 % en peso. Se hace seguimiento al consumo de glioxal durante la reacción.

25

Polímero 1 de comparación

Se prepara un copolímero catiónico (polímero 1 de comparación) que tiene un peso molecular promedio en peso de **100.000** Dalton, y contiene **10 %** en peso de monómero de cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC) y 90 % en peso de acrilamida, de la misma forma que el polímero 1 de ejemplo.

30

Polymin® SK

Se incluyó un aditivo polietilen amina (Polymin® SK, BASF) en condiciones experimentales específicas para mostrar el efecto de la adición de un segundo aditivo catiónico polimérico.

Caracterización del polímero

35 Peso molecular

Se determina el peso molecular promedio en peso del polímero de partida, mediante procedimientos estándar tales como GPC. Por ejemplo, puede determinarse el peso molecular promedio en peso mediante técnicas convencionales de calibración usando amortiguador de acetato y las siguientes columnas: TSK PWXL (guarda + G6000+G3000). Pueden usarse estándares de óxido de polietileno y polietilen glicol, para calibrar el conjunto de columna.

40

Pulpa para máquina de papel para la evaluación de aplicación de polímeros

De un molino de papel se colecta pulpa de papel hecha de contenedores corrugados reciclados, y se le analizaron las siguientes propiedades:

pH = 6,89

45 Conductividad = 2,16 mS/cm

Alcalinidad total = 1.406 mg/l

Dureza total = 1.700 mg/l

Demanda catiónica = 504 µeq/l

Estándar canadiense de rata de drenaje = 360

5 Consistencia = 1,09% de sólidos

Evaluación de la eficiencia de eliminación de agua de pulpa tratada

10 Se miden alícuotas de 300 ml de la pulpa de papel, colocadas dentro de vasos de precipitados de 500 ml y se calientan a 55C. Se colocan entonces los vasos de precipitados de pulpa tratada bajo mezcla superior, y se añaden soluciones diluidas de polímeros de ejemplo, en la cantidad prescrita. Una vez se añaden los polímeros a las muestras de pulpa de mezcla, se permite que la mezcla continúe por otros 20 segundos. Se retiran entonces de la mezcla los vasos de precipitados.

15 Se añade rápidamente entonces la pulpa tratada a un aparato de eliminación de agua al vacío, con vacío constantemente y continuamente. El aparato consiste en una bomba de vacío, que está conectada mediante tubería para vacío al brazo lateral de un recipiente para vacío de 1 litro. Se ajusta el recipiente para vacío a la abertura superior con una empaquetado de caucho y un embudo Buchner, tal que el aparato es hermético al aire, excepto por la abertura del embudo. El interior del embudo Buchner está forrado con un papel de filtro Whatman 541 humedecido previamente. Una vez la pulpa tratada es añadida al embudo, se mide en segundos el tiempo requerido para halar el líquido libre a través del filtro, y romper el sello líquido en el embudo. Un tiempo corto en segundos para eliminar el agua de una alícuota de pulpa tratada, representa un mejor resultado.

20 Cada condición de prueba es corrida en duplicado, y se toma el promedio de resultados y se presenta en la tabla 1.

Tabla 1 -tiempo de drenaje para polímero 1 de ejemplo y polímero 1 de comparación

Drenaje al vacío			
Condición de prueba	Aditivo 1	Aditivo 2	Tiempo de drenaje (seg) (porcentaje de reducción por drenaje)
A	Blanco	Ninguno	69,74
B	1 kilogramo/ton Polímero 1 de comparación	Ninguno	27,62 (+60,40%)
C	2 kilogramos/ton Polímero 1 de comparación	Ninguno	20,62 (+70,43%)
D	4 kilogramos/ton Polímero 1 de comparación	Ninguno	21,19 (+69,62%)
E	2 kilogramos/ton Polímero 1 de comparación	2,5 kilogramos/ton Polymin SK	19,50 (+72,04%)
F	1 kilogramo/ton Polímero 1 de ejemplo	Ninguno	22,39 (+67,89%)
G	2 kilogramos/ton Polímero 1 de ejemplo	Ninguno	17,94 (+74,28%)

H	4 kilogramos/ton Polímero 1 de ejemplo	Ninguno	15,97 (+77,10%)
I	2 kilogramos/ton Polímero 1 de ejemplo	2,5 kilogramos/ton Polymin SK	15,16 (+78,27%)

5 En el experimento, para cada base de peso, las condiciones de prueba usando polímero 1 de ejemplo (condiciones de prueba B-D) tuvieron un tiempo reducido de drenaje en 4-7 % respecto a las condiciones de prueba usando el polímero 1 de comparación. Este resultado indica que las condiciones de prueba usando un promedio de peso molecular de 230.000 Dalton, y que contiene 25 % en peso de monómero de cloruro de dialildimetilamonio exhibió tiempo mejorado de drenaje respecto a una base comparativa de peso de condiciones de prueba usando un promedio de peso molecular de 100.000 Dalton, y que contiene 10 % en peso de monómero de cloruro de dialildimetilamonio. Además, comparando las condiciones de prueba E y G, es claro que la presencia de un segundo polímero catiónico complementario (Polymin® SK) mejora el desempeño de polímero 1 de comparación, aunque no trae los resultados de polímero 1 de comparación a un nivel de desempeño igual al de polímero 1 de ejemplo.

Resistencia en seco

15 A continuación, se prepararon hojas de cálculo según el estándar TAPPI de 150 gramos por metro cuadrado, usando la misma pulpa de fibra usada en el experimento de eliminación de agua anteriormente, bajo las condiciones listadas abajo:

Las hojas de cálculo se comprimieron a 275,8 kPa y se secaron sobre un secador de tambor a 115,6 °C por tres minutos. Cada condición de prueba fue repetida cinco veces.

20 Las hojas de cálculo son acondicionadas durante la noche a 22,2 °C y 50% de humedad relativa. (22,2 °C +/- 2,8 °C, 50% +/- 5% de humedad relativa). Se prueban las hojas de cálculo respecto al aplastamiento con anillo, STFI, unión Scott. Los resultados de aplastamiento con anillo y STFI son divididos por el peso individual de la lámina para llegar a un valor indexado para cada prueba. Los resultados indexados para el aplastamiento con anillo y STFI, así como los resultados no indexados de las pruebas de unión Scott son mostrados en la tabla 2.

Tabla 2

Resultados de prueba indexados al peso base					
Condi- ción de prueba	Aditivo 1	Aditivo 2	Promedio de índice de aplastamiento con anillo (Kn*m/g)	Promedio de índice STFI (Kn*m/g)	Promedio de unión Scott Bond (m-kg) (no indexado)
A	Blanco	ninguno	0,0120	0,0184	0,0754
B	1 kilogramos/ton Polímero 1 de comparación	ninguno	0,0125 (+4,46%)	0,0193 (+5,07%)	0,0796 (+5,58%)
C	2 kilogramos/ton Polímero 1 de comparación	ninguno	0,0131 (+9,45%)	0,02 (+8,67%)	0,0928 (+23,18%)

D	4 kilogramos/ton Polímero 1 de comparación	ninguno	0,0144 (+20,04%)	0,0218 (+18,29%)	0,1328 (+76,26%)
E	2 kilogramos/ton Polímero 1 de comparación	2,5 kilogramos/ton Polymin SK	0,0139 (+15,72%)	0,0215 (+16,53%)	0,0993 (+31,84%)
F	1 kilogramos/ton Polímero 1 de ejemplo	ninguno	0,0126 (+5,29%)	0,0195 (+5,68%)	0,0928 (+23,18%)
G	2 kilogramos/ton Polímero 1 de ejemplo	ninguno	0,0137 (+14,45%)	0,0205 (+11,09%)	0,1070 (+41,93%)
H	4 kilogramos/ton Polímero 1 de ejemplo	ninguno	0,0146 (+21,72%)	0,0223 (+21,20%)	0,1470 (+95,01%)
I	2 kilogramos/ton Polímero 1 de ejemplo	2,5 kilogramos/ton Polymin SK	0,0141 (+17,43%)	0,0211 (+14,65%)	0,1278 (+69,63%)

En una comparación de las condiciones de prueba F-H contra las condiciones de prueba de comparación B-D, se observó que cada condición experimental que contiene polímero 1 de ejemplo tiene un mayor promedio de resultado de prueba para el índice de aplastamiento con anillo, índice STFI y unión Scott Bond, cuando se comparan con las correspondientes condiciones experimentales que contienen polímero 1 de comparación.

5 Procedimientos analíticos de condición de prueba

Aplastamiento con anillo

El aplastamiento con anillo fue determinado usando un MESSMER BÜCHEL CRUSH TESTER modelo K440 de acuerdo con el procedimiento TAPPI T 822. El aplastamiento con anillo es una prueba física de la resistencia del papel o cartón, y generalmente, más alto es mejor.

10 STFI

La compresión STFI fue determinada usando un MESSMER-BÜCHEL modelo K455, de acuerdo con el procedimiento TAPPI T 826. STFI es una medida de la resistencia de compresión del papel o cartón.

Unión Scott

Se midió la unión Scott Bond usando un TAPPI UM-403 o Huygen Internal Bond Tester. La unión Scott es una medida de la resistencia interna de unión del papel o cartón.

Ejemplo 2

Se produce una serie de 11 copolímeros de acrilamida:DADMAC, con un intervalo de Mw y % en peso de

DADMAC, para mostrar el efecto de estas dos variables sobre la resistencia en seco y desempeño de eliminación de agua de productos glioxilados de adición de estos copolímeros. La tabla 3 contiene detalles de Mw y % en peso de DADMAC de los copolímeros del ejemplo.

5 Tabla 3 - Series de copolímeros de acrilamida:DADMAC probadas respecto a la resistencia en seco y desempeño de eliminación de agua.

ID de Muestra	% en peso de DADMAC	Mw	Dalton/% en peso
2A	10	12.000	1.200
2B	25	13.851	555
2C	50	11.931	238
2D	10	101.128	10.000
2E	25	92.582	3.700
2F	50	80.200	1.600
2G	10	240.140	24.000
2H	25	256.391	10.255
2I	50	263.598	5.300
2J	10	659.200	65.920
2K	25	415.920	16.700

10 Cada uno de los 11 copolímeros de partida son glioxilados mediante mezcla de 85 partes en peso sobre una base sólida de cada copolímero con 15 partes en peso sobre una base sólida de glioxal, en una solución acuosa diluida. Cada solución de reacción es mantenida a 20°C, y el pH fue elevado y mantenido constante a pH 10,0 mediante adición gota a gota de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 10%. Después de mantener el pH de la solución de reacción a 10,0 por 30 minutos, se baja el pH a 4,0 con la adición gota a gota de una solución acuosa de ácido sulfúrico al 10%.

15 Se mide turbidez de cada solución antes de la reacción y su después de la reacción, y el cambio en turbidez como un resultado de la reacción es expresado como el "cambio neto de turbidez" en la tabla abajo. Se mide la concentración de glioxal libre en cada solución de reacción, antes y después de cada reacción, y la concentración presente en cada solución después de la reacción es expresada como un porcentaje de la concentración inicial de glioxal en la tabla abajo. Se determina la concentración de copolímero y glioxal a la cual, o por encima de la cual, la solución de reacción forma un gel insoluble como un resultado de las condiciones prevalentes de reacción, y es expresado como la "concentración de gel" en la tabla 4 abajo.

Tabla 4 -condiciones de reacción para las muestras en la tabla 3

ID de la muestra	Concentración de sólidos de reacción	Cambio neto de turbidez	% de Glioxal libre	Concentración de gel
2A	2,0%	2,71	47,30%	10,9%
2B	2,0%	-0,93	46,38%	11,7%
2C	2,0%	0,44	50,12%	19,0%
2D	2,0%	9,34	44,69%	3,1%
2E	2,0%	0,86	44,67%	4,8%
2F	2,0%	0,24	50,32%	6,8%
2G	1,0%	2,31	51,79%	1,5%

ES 2 684 301 T3

2H	1,0%	33,65	50,50%	1,8%
2I	1,0%	16,43	50,75%	2,0%
2J	1,0%	-0,28	53,44%	1,3%
2K	1,0%	2,61	55,33%	1,4%

Evaluación de los once productos de adición de copolímeros glioxilados respecto a la eficacia de resistencia en seco (Tablas 3 y 4)

5 Los productos de adición formados por glioxilación de los once copolímeros de partida, como se describió anteriormente, son incorporados en hojas de cálculo de papel, para determinar la eficacia de cada producto de adición como una ayuda de resistencia en seco para papel. Se hace una pasta papelerá delgada para hechura de papel, mediante combinación de pasta papelerá gruesa y agua blanca colectada de un molino para papel de cubierta de cartón reciclado al 100%. La pasta papelerá delgada está caracterizada como sigue:

+ Consistencia = 0,72%

10 + Rata del drenaje = 300 CSF

+ pH = 6,95

+ Conductividad = 2.700 mS

+ Alcalinidad = 599 mg/l

+ Dureza = 840 mg/l

15 + Demanda de carga = -292 μ eq/l

20 Para la fabricación de las hojas de cálculo de papel, se calientan a 50 °C alícuotas de 425 ml de la pasta papelerá delgada y se añaden los productos de adición a la pasta papelerá delgada, bajo mezcla a niveles de adición de 0,1 %, 0,2 % y 0,4 % sobre la base de sólidos de pulpa seca en horno. Se mezcla la pasta papelerá delgada por 20 segundos adicionales después de añadir el producto de adición, y entonces se agrega la pasta papelerá delgada a un molde de lámina redonda de 15,88 cm. Se comprimen las hojas de cálculo a 275,8 kPa en una prensa de rodillos y se seca a 115,6 °C en un secador de tambor calentado al vapor.

25 Cada condición de prueba es repetida cuatro veces, para producir cuatro hojas de cálculo separadas. Se acondicionan durante la noche las hojas de cálculo, a condiciones estándar de laboratorio (22,2 °C, 50% de humedad relativa). Se prueban las hojas de cálculo respecto al aplastamiento con anillo y resistencia de compresión de corta extensión (SCT) y peso base. Los resultados de aplastamiento con anillo y SCT son divididos por el peso base de cada hoja de cálculo correspondiente, para llegar a un valor de resistencia que está indexado al peso base de la lámina. El promedio de los resultados de las cuatro hojas de cálculo correspondientes a cada condición experimental, son mostrados en la tabla 5 abajo.

Tabla 5 aplastamiento con anillo y eficiencia de resistencia en seco de muestras glioxiladas de Tabla 3

Resultados de resistencia en seco indexados al peso base			
		Índice de aplastamiento con anillo	Índice SCT
		(Kn*m/g)	(Kn*m/g)
Blanco		0,0149	0,0229
Producto 2A de adición	0,10%	0,0145	0,0232
	0,20%	0,0144	0,0228

ES 2 684 301 T3

	0,40%	0,0144	0,0227
Producto 2B de adición	0,10%	0,0148	0,0223
	0,20%	0,0146	0,0221
	0,40%	0,0147	0,0222
Producto 2C de adición	0,10%	0,0148	0,0225
	0,20%	0,0149	0,0232
	0,40%	0,0148	0,0235
Producto 2D de adición	0,10%	0,0151	0,0233
	0,20%	0,0152	0,0232
	0,40%	0,0159	0,0244
Producto 2E de adición	0,10%	0,0152	0,022
	0,20%	0,0155	0,022
	0,40%	0,0164	0,0242
Producto 2F de adición	0,10%	0,0152	0,023
	0,20%	0,0159	0,023
	0,40%	0,0164	0,0233
Producto 2G de adición	0,10%	0,0154	0,0234
	0,20%	0,0161	0,0244
	0,40%	0,0168	0,0253
Producto 2H de adición	0,10%	0,0151	0,022
	0,20%	0,0158	0,0247
	0,40%	0,0161	0,025
Producto 2J de adición	0,10%	0,0155	0,0232
	0,20%	0,0161	0,0237
	0,40%	0,0168	0,0252
Producto 2J de adición	0,10%	0,0154	0,0233
	0,20%	0,0158	0,0229
	0,40%	0,0166	0,0241
Producto 2K de adición	0,10%	0,0151	0,023
	0,20%	0,0153	0,0237
	0,40%	0,0167	0,0254

Evaluación de los once productos de adición de copolímero glioxilado respecto a la eficiencia en eliminación de agua de la pasta papelera delgada y retención coloidal

5 Se miden alícuotas de 300 ml de la pasta papelera delgada para papel, se colocan en vasos de precipitados de 500 ml y se calientan a 50 °C. Se colocan entonces los vasos de precipitados de pulpa caliente bajo una mezcla superior, y se añaden en la cantidad prescrita las soluciones diluidas de los productos de adición del copolímero. Una vez los polímeros son añadidos a las muestras de pulpa de mezcla, se permite que la mezcla continúe por otros 20 segundos. Se retiran entonces los vasos de precipitados de la mezcla.

10 La pulpa tratada es entonces añadida rápidamente a un aparato para eliminación de agua al vacío, con presión de vacío aplicada constante y continuamente. El aparato consiste en una bomba de vacío bomba de vacío, que está conectada mediante tubería para vacío al brazo lateral de un recipiente para vacío de 1 litro. Se ajusta el recipiente para vacío a la abertura superior con un empaquetado de caucho y un embudo Buchner, tal que el aparato es hermético al aire, excepto por la abertura del embudo. El interior del embudo Buchner está forrado con un papel de filtro Whatman 541 humedecido previamente. Una vez la pulpa tratada es añadida al embudo, se mide en segundos el tiempo requerido para halar el líquido libre a través del filtro, y romper el sello líquido en el embudo. Un tiempo en segundos más corto para eliminar el agua de pulpa tratada, representa un mejor resultado.

15 Después de completar cada prueba de drenaje al vacío, se mide la turbidez del agua filtrada presente en el recipiente para vacío. Una reducción en la turbidez del agua del filtrado indica que el producto de adición de copolímero ha retirado partículas coloidales del agua de filtrado, fijando aquellas partículas a las fibras de hechura de papel.

20 Cada condición de prueba es repetida dos veces. Para cada corrida de prueba se registra el tiempo de drenaje y la turbidez. Los resultados son presentados en la tabla 6 abajo:

Tabla 6 - Resultados de eliminación de agua y turbidez

Resultados de eliminación de agua y turbidez			
		Tiempo de drenaje	Turbidez del
		Segundos	filtrado
			NTUs
Blanco		30,55	217
Producto 2A de adición	0,10%	22,43	223,8
	0,20%	22,42	220,5
	0,40%	32,61	220,5
Producto 2B de adición	0,10%	26,42	227,5
	0,20%	28,69	213,4
	0,40%	26,13	218,6
Producto 2C de adición	0,10%	23,29	223,4
	0,20%	32,21	218,6
	0,40%	28,19	223,4
Producto 2D de adición	0,10%	20,85	186,4
	0,20%	23,97	160,4
	0,40%	18,94	152,6
Producto 2E de adición	0,10%	17,4	180,8
	0,20%	20,09	159,2
	0,40%	23,96	143,7
Producto 2F	0,10%	20,05	170,2

ES 2 684 301 T3

de adición	0,20%	18,85	145,6
	0,40%	21,03	128,2
Producto 2G de adición	0,10%	20,06	169,8
	0,20%	17,29	142,7
	0,40%	16,16	117,9
Producto 2H de adición	0,10%	17	169
	0,20%	16,57	141,9
	0,40%	18,23	120,4
Producto 2I de adición	0,10%	15,36	164,3
	0,20%	17,9	138,7
	0,40%	15,04	115
Producto 2J de adición	0,10%	17,63	192,7
	0,20%	20,17	164,7
	0,40%	20,83	141
Producto 2K de adición	0,10%	16,31	167,6
	0,20%	18,02	143,1
	0,40%	14,51	120,7

REIVINDICACIONES

1. Una composición de copolímero glicoxilado reactivo frente a la celulosa que comprende:
un medio acuoso que contiene 0,25 a 4 % en peso, preferiblemente 1 a 3 % en peso, más preferiblemente 1,5 a 2,5 % en peso de un copolímero glioxilado, en base al peso total del medio acuoso,
- 5 en el que el copolímero glioxilado es obtenido mediante reacción en un medio acuoso de reacción de una relación de peso seco de glioxal:copolímero catiónico que varía de 5 a 40 de glioxal a 95 a 60 de copolímero catiónico;
en el que el copolímero catiónico tiene un peso molecular promedio en peso de 120.000 a 1 millón de Dalton, más preferiblemente 120.000 a 500.000, especialmente 150.000 a 400.000 Dalton en base al peso total del copolímero catiónico antes de glioxilación;
- 10 en el que el copolímero catiónico comprende 15 a 85 % en peso monómero de haluro de dialildimetilamonio y 85 a 15 % en peso de monómero de acrilamida, preferiblemente 20 a 60 % en peso de monómero de haluro de dialildimetilamonio y 80 a 40 % en peso monómero de acrilamida, más preferiblemente 20 a 40 % en peso monómero de haluro de dialildimetilamonio y 80 a 60 % en peso de monómero de acrilamida, en base al peso total del copolímero catiónico antes de glioxilación;
- 15 y
en el que una relación del peso molecular promedio en peso del copolímero catiónico antes de glioxilación a % en peso de monómero de haluro de dialildimetilamonio que constituye el copolímero catiónico antes de glioxilación es mayor a o igual a 4.000 o 4.000 a 40.000, preferiblemente 5.000 a 20.000, más preferiblemente 4.000 a 20.000 y especialmente 7.000 a 12.000 Dalton/% en peso.
- 20 2. La composición de copolímero glicoxilado reactivo frente a la celulosa de la reivindicación 1, en la que la composición de copolímero glioxilado comprende 1 a 3 % en peso del copolímero glioxilado, en base al peso total del medio acuoso.
3. La composición de copolímero glicoxilado reactivo frente a la celulosa de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en la que la relación de peso seco de glioxal:copolímero catiónico varía de 10 a 35 de glioxal a 90 a 65 de copolímero catiónico.
- 25 4. La composición de copolímero glicoxilado reactivo frente a la celulosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en la que el copolímero catiónico comprende 20 a 60 % en peso de monómero de haluro de dialildimetilamonio y 80 a 40 % en peso de monómero de acrilamida.
5. La composición de copolímero glicoxilado reactivo frente a la celulosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en la que el copolímero catiónico tiene un peso molecular promedio en peso de 120.000 a 500.000 Dalton.
- 30 6. La composición de copolímero glicoxilado reactivo frente a la celulosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en la que el copolímero catiónico comprende 20 a 40 % en peso de monómero de haluro de dialildimetilamonio y 80 a 60 % en peso de monómero de acrilamida, y tiene un peso molecular promedio en peso de 150.000 a 400.000 Dalton.
- 35 7. La composición de copolímero glicoxilado reactivo frente a la celulosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que la relación del peso molecular promedio en peso del copolímero catiónico antes de glioxilación a % en peso de monómero de haluro de dialildimetilamonio que constituye el copolímero catiónico antes de glioxilación es de 4.000 a 40.000 Dalton/% en peso.
- 40 8. La composición de copolímero glicoxilado reactivo frente a la celulosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en la que la relación del peso molecular promedio en peso del copolímero catiónico antes de glioxilación a % en peso de monómero de haluro de dialildimetilamonio que constituye el copolímero catiónico antes de glioxilación es de 5.000 a 20.000 Dalton/% en peso.
9. Un papel o cartón que comprende la composición de copolímero glicoxilado reactivo frente a la celulosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-8.
- 45

10. Un procedimiento de fabricación de una composición de copolímero glioxilado que comprende:

reacción en un medio acuoso de reacción, de una relación de peso seco de glioxal:copolímero catiónico que varía de 5 a 40 de glioxal a 95 a 60 de copolímero catiónico para formar el copolímero glioxilado reactivo frente a la celulosa, en un medio acuoso;

5 en el que el copolímero glioxilado es 0,25 a 4 % en peso, preferiblemente 1 a 3 % en peso, más preferiblemente 1,5 a 2,5 % en peso en base al peso total del medio acuoso de reacción;

en el que el copolímero catiónico tiene un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 120.000 a aproximadamente 1 millón de Dalton, más preferiblemente 120.000 a 500.000, especialmente 150.000 a 400.000 Dalton en base al peso total del copolímero catiónico antes de glioxilación; y

10 en el que el copolímero catiónico comprende 15 a 85 % en peso de monómero de haluro de dialildimetilamonio y 85 a 15 % en peso de monómero de acrilamida, preferiblemente 20 a 60 % en peso monómero de haluro de dialildimetilamonio y 80 a 40 % en peso de monómero de acrilamida, más preferiblemente 20 a 40 % en peso de monómero de haluro de dialildimetilamonio y 80 a 60 % en peso de monómero de acrilamida, en base al peso total del copolímero catiónico antes de glioxilación.

15 11. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que la relación de peso seco de glioxal:copolímero catiónico varía de 10 a 35 de glioxal seco a 90 a 65 de copolímero catiónico, para formar el copolímero glioxilado, en el que el copolímero glioxilado es 1 a 3 % en peso, en base al peso total del medio acuoso de reacción.

12. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10-11, que comprende además, antes de la etapa de reacción:

20 polimerización de una mezcla de 15 a 85 % en peso monómero de haluro de dialildimetilamonio y 85 a 15 % en peso de monómero de acrilamida, para formar el copolímero catiónico,

en el que una relación del peso molecular promedio en peso del copolímero catiónico antes de glioxilación a % en peso de monómero de haluro de dialildimetilamonio que constituye el copolímero catiónico antes de glioxilación, es mayor a o igual a 4.000 o 4.000 a 40.000, preferiblemente 5.000 a 20.000, más preferiblemente 4.000 a 20.000 y especialmente 7.000 a 12.000 Dalton/% en peso.

25 13. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10-12, que comprende además, antes de la etapa de reacción:

polimerización de una mezcla de 20 a 60 % en peso de monómero de haluro de dialildimetilamonio y 80 a 40 % en peso de monómero de acrilamida para formar el copolímero catiónico,

30 en el que el copolímero catiónico tiene un peso molecular promedio en peso de 150.000 a 500.000 Dalton, y en el que la relación del peso molecular promedio en peso del copolímero catiónico antes de glioxilación a % en peso de monómero de haluro de dialildimetilamonio que constituye el copolímero catiónico antes de glioxilación, es de 5.000 a 20.000 Dalton/% en peso.

14. Un procedimiento de fabricación de papel o cartón, que comprende uno de:

35 (a) combinación de una composición de copolímero glioxilado y fibras de celulosa; o

(b) aplicación de una composición de copolímero glioxilado a un papel de tejido húmedo o seco o cartón húmedo o seco;

en el que la composición de copolímero glioxilado comprende:

el copolímero glioxilado, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-8 en un medio acuoso.

40 15. El procedimiento de fabricación de papel o cartón de acuerdo con la reivindicación 14, en el que la composición de copolímero glioxilado es combinada con las fibras de celulosa o es aplicada al tejido de papel húmedo o seco o cartón húmedo o seco, en cantidades que varían de 0,5 a 10 kilogramos de copolímero seco por tonelada de una pulpa de papel seca, preferiblemente 0,5 a kg, más preferiblemente 0,5 a 4,5 kg, especialmente 0,5 a 4 kilogramos de copolímero seco por tonelada de pulpa seca.

45 16. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 14 o 15, en el que la etapa (a) de combinación es seleccionada de entre el grupo que consiste en:

(a-i) adición de la composición de copolímero glioxilado a una suspensión acuosa de fibras de celulosa;

(a-ii) adición de fibras de celulosa a la composición de copolímero glioxilado;

5 (a-iii) adición de la composición de copolímero glioxilado y fibras de celulosa a una solución acuosa; y

(a-iv) reacción en un medio acuoso de reacción que comprende fibras de celulosa, de una relación de peso seco de glioxal:copolímero catiónico que varía de 5 a 40 de glioxal a 95 a 60 de copolímero catiónico, para formar el copolímero glioxilado,

en el que el copolímero glioxilado es 0,25 a 4 % en peso en base al peso total del medio acuoso de reacción.

10 17. Un aditivo o recubrimiento de resistencia interna para papel o cartón, que comprenden la composición de copolímero glioxilado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-8.

18. Un papel o cartón recubierto con el copolímero glioxilado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-8.

15 19. La composición de copolímero glicoxilado reactivo frente a la celulosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, que tiene una viscosidad menor que o igual a 0,1 Pa.s, que varía preferiblemente de 0,01 a 0,1 Pa.s.

20. La composición de copolímero glicoxilado reactivo frente a la celulosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, que tiene una viscosidad menor a o igual a 0,03, que varía preferiblemente de 0,03 a 0,01 Pa.s.

20

Figura 1

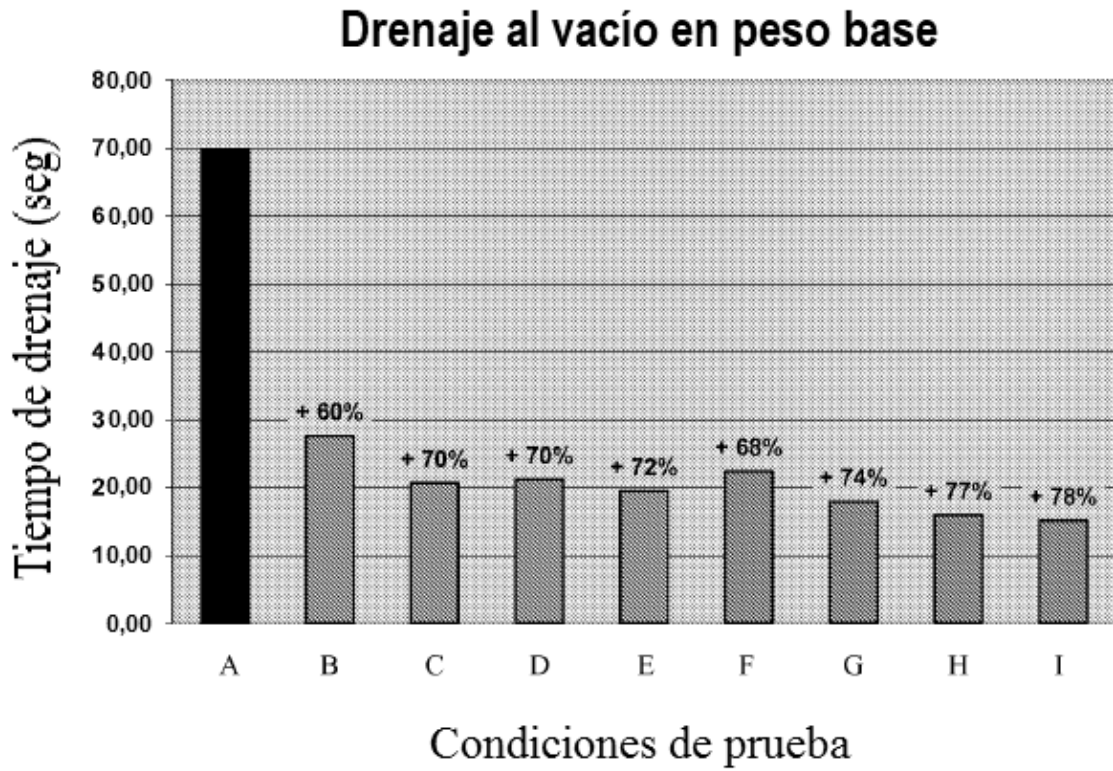


FIGURA 2

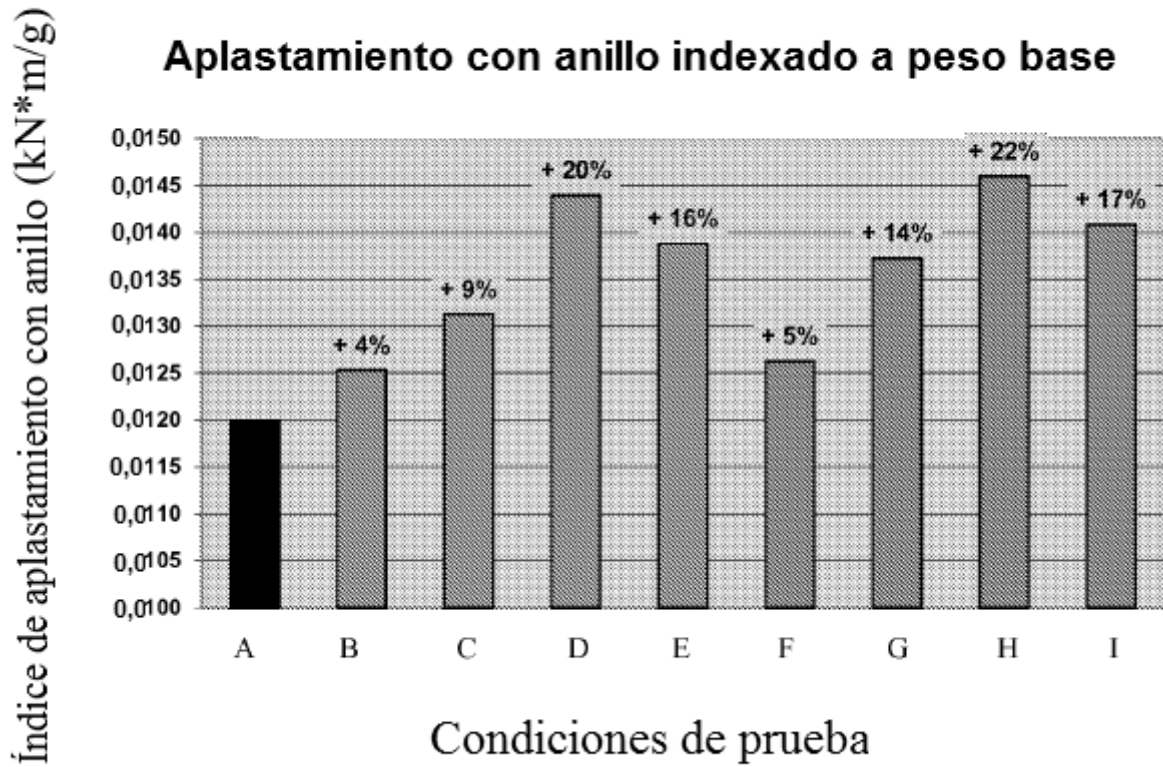


FIGURA 3

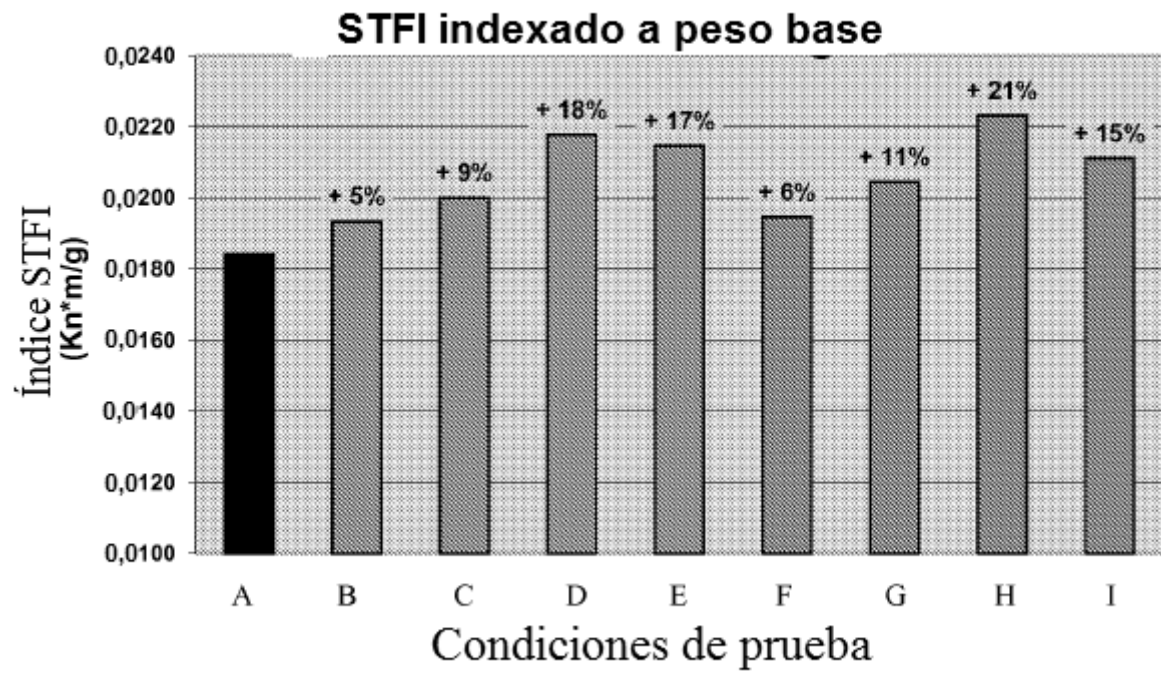


FIGURA 4

