

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 719 550**

51 Int. Cl.:

D21H 17/37 (2006.01)
D21H 17/38 (2006.01)
D21H 21/20 (2006.01)
D21H 21/18 (2006.01)
C08L 33/26 (2006.01)
C08F 8/28 (2006.01)
C08F 20/56 (2006.01)
C08F 265/10 (2006.01)
C08K 5/07 (2006.01)
D21H 23/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.06.2016 PCT/EP2016/065083**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **12.01.2017 WO17005562**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.06.2016 E 16733941 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.01.2019 EP 3317457**

54 Título: **Método para producir una composición de poliacrilamida**

30 Prioridad:

03.07.2015 FI 20155523

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

11.07.2019

73 Titular/es:

**KEMIRA OYJ (100.0%)
Porkkalankatu 3
00180 Helsinki, FI**

72 Inventor/es:

**ROSECRANCE, SCOTT y
LU, CHEN**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 719 550 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

Método para producir una composición de poliacrilamida

Campo de la invención

5 La presente invención pertenece al campo de la fabricación de papel. La presente invención proporciona un método para fabricar composiciones para incrementar la resistencia del papel en el proceso de fabricación de papel. Más particularmente, la presente invención proporciona un método de fabricación de composiciones que poseen la capacidad de incrementar temporalmente la resistencia en húmedo y en seco de papel y/o cartón.

Antecedentes de la invención

10 Durante el proceso de fabricación de papel, se añaden frecuentemente numerosos aditivos químicos para mejorar las propiedades físicas del papel. Especialmente, hay una gran variedad de aditivos para el acabado en húmedo diseñados para mejorar la resistencia en seco y/o en húmedo del papel. Estos aditivos normalmente poseen una determinada carga iónica que provee a sus moléculas de suficiente afinidad para ser retenida por las fibras de celulosa. Las poliacrilamidas iónicas son bien conocidas como dichas resinas de resistencia.

15 Las poliacrilamidas iónicas son copolímeros que contienen monómeros iónicos y monómeros que contienen acrilamida. El esqueleto de poliacrilamida incorpora una pequeña cantidad de un monómero aniónico o catiónico, por ejemplo, cloruro de dialil dimetil amonio (DADMAC), lo que hace que el polímero se retenga por sí solo sobre las fibras.

20 Estos aditivos basados en poliacrilamida iónica se modifican comúnmente para ser más efectivos en la mejora de la resistencia en húmedo mediante el uso de agentes reticulantes como el glioxal. GPAM es un polímero reactivo que puede unirse covalentemente a la celulosa tras la deshidratación. Como ejemplo, la poliacrilamida glioxalada (GPAM) es usada generalmente en varios tipos de papel para aumentar la resistencia en seco y la resistencia temporal en húmedo. Por ejemplo, GPAM aumenta la resistencia en húmedo inicial de muchos papeles domésticos que entran en contacto con el agua durante su uso. GPAM también se usa para aumentar la resistencia a la compresión y la estabilidad dimensional de muchos productos de cartónaje.

25 Los compuestos de glioxal y polialdehído se han usado como reticulantes. Sin embargo, el glioxal es muy soluble en agua y no interactúa eficientemente con compuestos químicos o composiciones, en particular con materiales heterogéneos dispersados en pequeña cantidad en grandes volúmenes de agua, como por ejemplo moléculas de almidón gelatinizado o fibras de celulosa presentes en el acabado en húmedo del proceso de fabricación de papel.

30 La síntesis de GPAM fue descrita por primera vez en la patente de EE.UU. 3.556.932. El producto se preparó haciendo reaccionar glioxal con una poliacrilamida catiónica en solución acuosa ligeramente alcalina y estabilizada en condiciones ácidas.

35 El uso de reticulantes con dichas composiciones no es simple, ya que surgen problemas relacionados con la estabilidad y la vida útil de almacenamiento de estas composiciones. Simplemente mezclando glioxal en una disolución de poliacrilamida se forma un gel rápidamente. En almacenamiento, la reacción entre el glioxal y la poliacrilamida continúa, dando como resultado un aumento de la viscosidad del producto a lo largo del tiempo y a veces incluso la gelificación del mismo. Es por esto por lo que los productos GPAM son usados frecuentemente a concentraciones inferiores a 15% para aumentar su vida útil.

40 Dada su mala estabilidad, independientemente del pH, los pesos moleculares de las poliacrilamidas glioxaladas continúan aumentando, incluso a temperatura ambiente, hasta que los polímeros gelifican. En la mayoría de los casos se requiere una dilución significativa para reducir la concentración a un valor tan bajo como el 8,0% de sólidos activos. Además, se requiere un ajuste del pH a 3,0-4,0 junto con almacenamiento por debajo de la temperatura ambiente para asegurar periodos prácticos de vida útil. Este incremento es especialmente costoso en verano o en climas cálidos, pero el incremento más notable en los costes proviene de la importante dilución de la composición, que afecta a los costes de envío y almacenamiento.

45 Se han discutido una amplia variedad de agentes estabilizantes poliméricos, pero dichos agentes incrementan el coste del producto y también la complejidad de la composición. Es preferible añadir la mínima cantidad de sustancias químicas al proceso de fabricación de papel, ya que cualquier sustancia química adicional podría causar problemas en el complejo proceso de fabricación de papel.

50 La patente de EE.UU. 4.954.538 describe composiciones que comprenden micropartículas de un material polimérico, reticulable, que contiene (met)acrilamida glioxalada. Las composiciones se preparan mediante técnicas de polimerización en microemulsión inversa y se dice que los productos son útiles como agentes de resistencia en húmedo y en seco en la

fabricación de papel. Se indica que los polímeros comerciales de acrilamida glioxalada, suministrados como disoluciones que contienen 10% de sólidos, gelifican en aproximadamente 8 días a temperatura ambiente.

5 La patente de EE.UU. 4.605.702 está relacionada con la preparación de GPAM usando un polímero base con un peso molecular bajo que oscila entre 500 y 6000 Daltons. Los ejemplos de productos de poliacrilamida glioxalada de la patente de EE.UU. 4.605.702 tienen una concentración de aproximadamente 20% en peso de monómero catiónico, pero se indicaba que se estaban usando en dosis mucho mayores para comparar las propiedades de resistencia en húmedo con los productos ejemplificados en la patente de EE.UU.

10 Durante la última década, se ha investigado mucho en la reducción de los costes de envío y manipulación asociados a los productos GPAM. La patente de EE.UU. 8.197.640 describe un método para la producción de GPAM en el sitio. Se envían disoluciones altamente concentradas de glioxal y poliacrilamida a la fábrica de papel por separado. Posteriormente en la fábrica de papel, se preparan los productos GPAM diluidos poco antes de ser añadidos a la maquinaria papelera.

La técnica continúa investigando formas de producir agentes reforzadores de poliacrilamida glioxalada con buena estabilidad y que a su vez reduzcan costes de envío.

Descripción de la invención

15 Un objeto de la presente invención es, por tanto, proporcionar un método para mitigar los problemas arriba mencionados. La presente invención proporciona un método que se puede utilizar para mitigar los problemas de vida útil y gelificación causados por la reticulación prematura de las composiciones mejoradoras de la resistencia. Especialmente la presente invención está encaminada a un método que disminuye los costes de envío asociados a este tipo de aditivos para la
20 fabricación de papel. Los objetos de la invención se consiguen mediante un método que se caracteriza por lo que se afirma en la reivindicación independiente. Las realizaciones preferidas de la invención se describen en las reivindicaciones dependientes.

Por consiguiente, la presente invención proporciona como primer aspecto un método para producir una composición de poliacrilamida reticulada con aldehído, útil para aumentar la resistencia del papel.

25 La presente invención es una combinación de la producción tradicional de aditivos de papel fuera del sitio y la producción en el sitio. Los típicos métodos de producción de la técnica anterior para composiciones de poliacrilamida reticulada con aldehído han sido métodos fuera del sitio, lo que significa que las composiciones de poliacrilamida reticulada no se han producido en la fábrica de papel, sino en la planta de fabricación del proveedor de productos químicos. Las composiciones de poliacrilamida reticulada se han preparado de tal forma que son estables durante el envío y el almacenamiento y, por lo tanto, se ha requerido una dilución significativa hasta una concentración de los sólidos activos tan baja como 8.0%.

30 Con el fin de evitar los elevados costes de envío de soluciones de aditivos muy diluidas, se han descrito más recientemente algunos métodos de producción en el sitio. En tales métodos las composiciones de poliacrilamida reticulada se han producido en la fábrica de papel a partir de los materiales de partida. Sin embargo, ya que las fábricas de papel tienen un espacio y personal limitados para la producción de sustancias químicas en el sitio, los fabricantes de papel siempre favorecen una estrategia de producción en el sitio simplificada. La presente invención proporciona una solución para esto.

35 Esta invención proporciona un nuevo método de producción en el sitio de composiciones de poliacrilamida reticulada con aldehído. De acuerdo con este método, las composiciones de poliacrilamida reticulada con aldehído se preparan en dos fases. En la primera fase, se mezclan el reticulante aldehído y el polímero base de poliacrilamida para producir un producto de prepolímero concentrado con un contenido de sólidos de al menos 20%. El prepolímero puede ser una mezcla simple y estabilizarse en condiciones ácidas. Alternativamente, el reticulante aldehído y el polímero base de poliacrilamida pueden
40 hacerse reaccionar dentro de un intervalo predeterminado de viscosidad bajo condiciones alcalinas antes de ser estabilizado mediante ácido. En la segunda etapa, el prepolímero se diluye en agua y la reacción de reticulación con el aldehído se reactiva ajustando el pH de la disolución a condiciones alcalinas. Una vez alcanzado un intervalo de viscosidad final predeterminado, el producto puede aplicarse a la máquina de papel directamente con o sin dilución adicional con agua.

45 Con más detalle, la presente invención proporciona un método para producir una composición de poliacrilamida reticulada con aldehído útil para incrementar la resistencia del papel, en donde el método comprende las siguientes etapas:

a. mezclar el reticulante aldehído y el polímero base de poliacrilamida en agua para formar una disolución acuosa de prepolímero de poliacrilamida reticulada con aldehído,

50 b. añadir ácido a dicha disolución acuosa de prepolímero para ajustar el pH de la disolución hasta un valor de 1 a 5, y formar así una disolución estabilizada de prepolímero de poliacrilamida reticulada con aldehído, después de lo cual la disolución estabilizada de prepolímero de poliacrilamida reticulada con aldehído tiene un contenido de sólidos de 20% a 50%.

c. almacenar dicha disolución estabilizada de prepolímero de poliacrilamida reticulada con aldehído y transportarla hasta el lugar donde se va a usar la composición final de poliacrilamida reticulada con aldehído,

d. añadir una base a la disolución estabilizada de prepolímero de poliacrilamida reticulada con aldehído para ajustar el pH de la disolución hasta un valor de 5,5 a 12,

5 e. permitir que el reticulante aldehído y la poliacrilamida contenidos en la disolución de prepolímero de poliacrilamida reticulada con aldehído reaccionen más y formen una composición de prepolímero de poliacrilamida reticulada con aldehído útil para aumentar la resistencia del papel.

10 En el método anteriormente descrito, las etapas a) y b) forman la primera fase del método, y las etapas d) y e) forman la segunda fase del método. Entre estas dos fases el prepolímero se almacena y se envía (se transporta) hasta una fábrica de papel donde será utilizado. El almacenamiento puede llevarse a cabo mediante el uso de contenedores de envío, y por tanto, el envío y el almacenamiento pueden también entenderse como un único procedimiento sin ninguna etapa de almacenamiento separada.

15 Para el propósito de la presente invención "reticulante aldehído" se refiere a un compuesto que contiene uno o más grupos aldehído (-CHO), donde los grupos aldehído son capaces de reaccionar con los grupos amino o amido de un polímero que comprende grupos amino o amido como se describen aquí. Ejemplos de aldehídos pueden incluir formaldehído, paraformaldehído, glutaraldehído, glioxal, y similares. Se prefiere glioxal.

20 Para el propósito de la presente invención "poliacrilamida" se refiere a un copolímero que contiene monómeros iónicos y monómeros que contienen acrilamida. Ejemplos de monómeros adecuados que contienen acrilamida incluyen acrilamida y metacrilamida. Los monómeros iónicos pueden ser aniónicos o catiónicos. Ejemplos de monómeros aniónicos adecuados incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, metacrilamida 2-acrilamido-2-metilpropano sulfonato (AMPS), estireno sulfonato, y mezclas de los mismos así como sus correspondientes sales de metales alcalinos y de amonio solubles o dispersables en agua. Ejemplos de monómeros catiónicos adecuados son cloruro de dialil dimetil amonio, cloruro de acrililoiloxietil trimetil amonio, sulfato de dimetil aminoetil metacrilato, cloruro de metacrilamidopropil trimetilamonio, cloruro de metacrililoiloxietil trimetil amonio, y mezclas de los mismos. Los polímeros base de poliacrilamida pueden ser catiónicos, aniónicos o anfóteros. La carga neta de los polímeros base anfóteros puede ser catiónica, aniónica, o neutra.

"Polímero base de poliacrilamida" se refiere a poliacrilamida utilizada como material de partida en la presente invención.

30 Para el propósito de la presente invención "disolución de prepolímero de poliacrilamida reticulada con aldehído" se refiere a una disolución acuosa de reticulante aldehído y polímero base de poliacrilamida, a los que se les ha permitido reaccionar hasta una viscosidad predeterminada, que es menor que la viscosidad de la poliacrilamida reticulada con aldehído final obtenida en la etapa e) del presente método, suponiendo que no se realiza ninguna dilución adicional de los agentes por adición de agua. Debe remarcar que la poliacrilamida reticulada con aldehído que se va a usar en la fábrica de papel puede diluirse mediante la adición de agua y tal dilución disminuiría la viscosidad de la composición.

35 Debido a que la "disolución de prepolímero de poliacrilamida reticulada con aldehído" no es estable como tal, debe ser estabilizada. En la presente invención, la estabilización puede realizarse ajustando el pH de la disolución a un valor de 1 a 5, y formando así una "disolución estabilizada de prepolímero de poliacrilamida reticulada con aldehído". En una realización de la invención el pH de la disolución se ajusta a un valor de 1,5 a 4,5. Preferiblemente el pH se ajusta a un valor de 2 a 4.

40 Para el propósito de la presente invención "poliacrilamida reticulada con aldehído" se refiere al producto final de la reacción, que se obtiene por reacción adicional de la disolución de prepolímero de poliacrilamida reticulada con aldehído. El prepolímero se ha dejado reaccionar hasta una viscosidad predeterminada, formando así "poliacrilamida reticulada con aldehído", que es el aditivo designado para mejorar la resistencia en seco y/o la resistencia en húmedo del papel. Un ejemplo de una poliacrilamida reticulada con aldehído es poliacrilamida glioxalada (GPAM), que es una de las realizaciones preferidas de la invención.

45 El concepto inventivo de la presente invención se basa en el descubrimiento de que las disoluciones de prepolímero de poliacrilamida reticulada con aldehído pueden estabilizarse ajustando el pH a un valor de 1 a 5 sin necesidad de diluir significativamente la concentración de sólidos. Aunque la estabilidad de las composiciones de poliacrilamida reticulada con aldehído se ha estudiado a fondo, nadie había pensado antes que tales prepolímeros estabilizados podrían utilizarse para solucionar el problema de estabilidad y que su uso podría conducir a un proceso global muy simplificado.

50 Una ventaja de la presente invención es que una disolución acuosa concentrada de prepolímero de poliacrilamida reticulada con aldehído puede producirse y estabilizarse, y después enviarse a la fábrica de papel. Esto reduce notablemente los costes relacionados con el envío y el almacenamiento intermedio. En el método de la presente invención el reticulante aldehído y el polímero base de poliacrilamida pueden mezclarse a un contenido de sólidos de hasta 50% y

enviarse a las fábricas de papel sin gelificar antes de llevar a cabo la reacción de la segunda fase.

En una realización de la presente invención la disolución estabilizada de prepolímero tiene un contenido de sólidos de 20% a 50%. Preferiblemente el contenido de sólidos de la disolución estabilizada de prepolímero es de 25% a 50% y más preferiblemente de 30% a 40%.

5 En una realización de la presente invención la disolución estabilizada de prepolímero tiene un contenido sólido de 20% a 50% y una viscosidad de 5 a 600 cps. Si no se indica de otra manera, todos los valores de viscosidad en esta solicitud se han medido a temperatura ambiente (22°C) utilizando un viscosímetro Brookfield LVT.

10 Una ventaja de la presente invención es que el prepolímero puede reaccionar hasta un valor predeterminado de viscosidad antes de ser enviado a fábricas de papel para la segunda etapa de la reacción. Este enfoque reducirá el tiempo de reacción en el sitio y simplificará aún más la complejidad de la producción en el sitio. Preferiblemente, la producción en el sitio puede llevarse a cabo de una manera continua con un tiempo de reacción reducido.

15 Otra ventaja de la presente invención es que el prepolímero puede enviarse y manejarse como un solo producto. En comparación, el reticulante y la poliacrilamida se envían y se manejan separadamente en las estrategias de producción convencionales en el sitio. Esta nueva estrategia inventiva puede eliminar la etapa de mezcla en el sitio y también reduce el número de recipientes de almacenamiento o alternativamente puede utilizar estos aspectos añadidos para mejorar aún más el rendimiento del producto resultante si fuese apropiado.

20 La presente invención no se limita a los métodos donde el prepolímero se utiliza en solitario como un solo producto en la segunda fase del método. En una realización de la presente invención también es posible que la ratio de reticulante aldehído adicional a polímero base de poliacrilamida se ajuste mediante adición de reticulante aldehído y/o polímero base de acrilamida adicionales en la segunda fase del método de la invención. La cantidad de reticulante aldehído adicional puede ser de hasta 90% calculada a partir de la cantidad total del reticulante aldehído en la composición después de la adición. La cantidad de polímero base de poliacrilamida adicional puede ser de hasta 90% calculada a partir de la cantidad total de polímero base de poliacrilamida en la composición después de la adición. Sin embargo, se prefiere la realización en la que la adición ulterior de reticulante aldehído y de polímero base de poliacrilamida pueden evitarse en la segunda etapa del método.

25 En la segunda fase, durante las etapas d) y e), el prepolímero se diluye con agua y la reacción de reticulación con el aldehído se reactiva mediante ajuste de la disolución a condiciones de pH alcalino o al menos a valores de pH en un intervalo de 5,5 a 12. Una vez que se alcanza un intervalo de viscosidad predeterminada final, el producto puede aplicarse a la máquina de papel directamente con o sin dilución adicional con agua. Los intervalos de viscosidad preferidos son 10 a 100 cps para un producto final al 8% utilizando un viscosímetro Brookfield LVT.

30 En una realización de la invención, el método comprende una etapa adicional, en donde la composición de poliacrilamida reticulada con aldehído formada en la etapa e) se diluye más mediante adición de agua. El contenido sólido de la composición después de esta etapa de dilución adicional puede ser de 1% a 25%, preferiblemente de 4% a 20%, más preferiblemente de 7% a 15%.

35 En otra realización de la invención, el método comprende una etapa adicional, en donde la composición de poliacrilamida reticulada con aldehído formada en la etapa e) se añade directamente como mejorador de la resistencia a una lechada de fibras en una fábrica de papel, con o sin dilución adicional con agua.

40 En una realización de la invención, el método comprende una etapa adicional en donde la composición de poliacrilamida reticulada con aldehído formada en la etapa e) se estabiliza añadiendo ácido a dicha composición y ajustando el pH a un valor de 1 a 5, preferiblemente a un valor de 1,5 a 4,5, más preferiblemente a un valor de 2 a 4, y almacenando dicha composición estabilizada para su uso posterior como mejorador de la resistencia, con o sin la dilución adicional con agua. En una realización de la invención la composición de poliacrilamida reticulada con aldehído formada en la etapa e), que opcionalmente puede diluirse adicionalmente y/o estabilizarse, tiene un contenido de sólidos del 1% al 20% y una viscosidad de 5 a 100 cps.

45 En la presente invención el ajuste de pH durante la estabilización puede realizarse con la adición de una combinación de ácido y base. Los ácidos preferidos incluyen ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido caproico, ácido oxálico, ácido láctico, ácido málico, ácido cítrico, ácido carbónico, y ácido adípico. Las bases preferidas incluyen hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de litio, hidróxido de cesio, hidróxido de bario, amonio, hidróxido de magnesio, hidróxido de aluminio, silicato de sodio, carbonato de sodio, bicarbonato de sodio, cal, e hidróxido de calcio. La combinación de ácido y base puede utilizarse para proporcionar un tampón a la solución, que además la estabiliza.

Ejemplos

El material de partida disolución acuosa de glioxal al 40% se obtuvo de BASF. La muestra de poliacrilamida catiónica era una disolución acuosa al 40% de copolímero de acrilamida y cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC).

Ejemplos 1-8

5 Prepolímeros mediante la mezcla de glioxal y poliacrilamida

En estos ejemplos, el glioxal y la poliacrilamida se mezclaron y se estabilizaron en condiciones de pH bajo. Los productos GPAM convencionales a menudo desarrollan viscosidad excesiva durante el almacenamiento. En muchos casos gelificaron completamente y se volvieron inutilizables cuando se almacenaron durante un periodo prolongado de tiempo, especialmente a temperaturas elevadas. El objetivo de esta invención es asegurar que las mezclas de glioxal/poliacrilamida permanecen fluidas durante el periodo de envío. Consecuentemente la segunda etapa de reacción en el sitio puede llevarse a cabo con éxito.

10

La Tabla 1 presenta el cambio de la viscosidad del producto en función del tiempo a una temperatura elevada de 35°C. Los contenidos de sólidos del producto se ajustaron mediante la adición de agua desionizada adicional. El pH final se ajustó utilizando una disolución de ácido sulfúrico al 10% o una disolución de hidróxido de sodio al 10%. Después de 8 días de envejecimiento, todas las muestras permanecían fluidas. El valor de viscosidad de la mezcla al 40% incrementó sólo de 68 cps a 96 cps y el valor de viscosidad de la mezcla al 25% permaneció prácticamente inalterado a aproximadamente 15-17 cps. Este estudio muestra que el glioxal y la poliacrilamida pueden mezclarse con un contenido de sólidos de hasta el 40% y enviarse a fábricas de papel sin gelificar antes de llevar a cabo la reacción de la segunda etapa.

15

20

Tabla 1. Ejemplos 1-8, estabilidad en función del tiempo a 35°C.

Ej.	PAM (g)	Glioxal (g)	Agua (g)	Contenido de sólidos	pH	Viscosidad (cps)				
						Día 0	Día 4	Día 8	Día 10	Día 21
1	77	23	0	40%	2,5	68	74	96		
2	77	23	0	40%	3,5	68	75	96		
3	67,3	20,2	12,5	35%	2,5	34	35	NA	46	61
4	67,3	20,2	12,5	35%	3,5	34	34	NA	46	60
5	57,7	17,3	25	30%	2,5	23	23	NA	25	29
6	57,7	17,3	25	30%	3,5	22	22	NA	24	27
7	48,1	14,4	37,5	25%	2,5	15	16	NA	16	17
8	48,1	14,4	37,5	25%	3,5	15	16	NA	16	17

Ejemplos 9-12

Prepolímeros mediante la reacción de glioxal y poliacrilamida hasta un valor de viscosidad predeterminado

En estos ejemplos el glioxal y la poliacrilamida se mezclaron y el pH se incrementó hasta 9,0 usando la disolución diluida de NaOH. La ratio de peso de glioxal a poliacrilamida se ajustó a 0,23. El contenido de sólidos fue 23%. Una vez la viscosidad de la disolución aumentó hasta un valor predeterminado, se añadió ácido sulfúrico diluido para detener la reacción y estabilizar el producto. Como se muestra en la tabla 2, todas las muestras fueron estables durante más de una semana a 35°C. Adicionalmente, la vida útil del prepolímero fue también una función de la viscosidad final y del pH final. Viscosidad baja y pH bajo condujeron a una vida útil mayor.

25

30

Tabla 2. Ejemplo 9-12, estabilidad en función del tiempo a 35°C.

Ej.	Contenido de sólidos	pH final	Viscosidad inicial (cps)	Viscosidad final (cps)	Días hasta gelificar
9	23%	2,5	10,3	15,6	29
10	23%	2,5	10,3	20,4	22
11	23%	2,5	10,3	28,1	14
12	23%	3,5	10,3	15,7	9

Ejemplos 13-14

5 GPAM

Los ejemplos 13 y 14 fueron productos GPAM con la misma composición y propiedades. Sin embargo, el ejemplo 13 se preparó mediante la reacción convencional de una etapa, mientras que el ejemplo 14 se preparó mediante la reacción de dos etapas. El objetivo de este estudio fue investigar si la estrategia en dos etapas afectaría o no al comportamiento de resistencia del producto.

10 Para el ejemplo 13, primero se añadieron glioxal, poliacrilamida, y agua a un recipiente de vidrio y se mezclaron utilizando una barra de agitación magnética. La ratio en peso de glioxal a poliacrilamida se estableció en 0,3 y el contenido de sólidos se estableció en 11,5%. El pH se ajustó entonces a 9,0 para iniciar la reacción. Una vez que el valor de viscosidad alcanzó 21 cps, se utilizó ácido diluido para estabilizar el producto. Para el ejemplo 14, se añadieron glioxal, ejemplo 11 (prepolímero), y agua a un recipiente de vidrio y se inició la reacción ajustando la disolución a pH 9,0. Una vez que el valor de viscosidad alcanzó 21 cps, se añadió ácido diluido para estabilizar el producto.

15 La Tabla 3 compara el rendimiento de la resistencia a la tensión en húmedo entre el ejemplo 13 y el ejemplo 14. En resumen, los dos productos proporcionaron similar tensión inicial en húmedo y también tensión permanente en húmedo. Este resultado indica que las dos estrategias de reacción no tienen un impacto significativo de las propiedades de resistencia de GPAM.

20

Tabla 3. Resistencia tensión en húmedo

	Tensión inicial en húmedo (Kg/cm)	Tensión permanente en húmedo (Kg/cm)
Blanco	0,116	0,032
Ejemplo 13	0,289	0,130
Ejemplo 14	0,278	0,126

REVINDICACIONES

- 1 Un método para producir una composición de poliacrilamida reticulada con aldehído útil para aumentar la resistencia del papel, en donde el método comprende las siguientes etapas:
- 5 a. mezclar el reticulante aldehído y la poliacrilamida en agua para formar una disolución acuosa de prepolímero de poliacrilamida reticulada con aldehído,
- b. añadir ácido a dicha disolución acuosa de prepolímero para ajustar el pH de la disolución a un valor de 1 a 5, y formar así una disolución estabilizada de prepolímero de poliacrilamida reticulada con aldehído, en donde la disolución estabilizada de prepolímero de poliacrilamida reticulada con aldehído tiene un contenido de sólidos de 20% a 50%,
- 10 c. almacenar dicha disolución estabilizada de prepolímero de poliacrilamida reticulada con aldehído y transportarla hasta el sitio donde se utilizará la composición final de poliacrilamida reticulada con aldehído,
- d. añadir una base a la disolución de prepolímero estabilizada para ajustar el pH de la disolución a un valor de 5,5 a 12, y
- e. permitir que el reticulante aldehído y la poliacrilamida contenidos en la disolución de prepolímero de poliacrilamida reticulada con aldehído reaccionen más y formen composición de poliacrilamida reticulada con aldehído útil para aumentar la resistencia del papel.
- 15 2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el reticulante aldehído es formaldehído, paraformaldehído, glutaraldehído o glioxal.
3. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la composición de poliacrilamida reticulada con aldehído formada se diluye mediante dilución adicional con agua.
- 20 4. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la composición de poliacrilamida reticulada con aldehído formada se añade directamente como mejorador de la resistencia a la lechada de fibras en una fábrica de papel, con o sin dilución adicional con agua.
5. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la composición de poliacrilamida reticulada con aldehído formada se estabiliza añadiendo ácido a dicha composición y ajustando el pH hasta un valor de 1 a 5, y almacenando dicha composición estabilizada para uso posterior como mejorador de la resistencia, con o sin la dilución adicional con agua.
- 25 6. Un método de acuerdo con la reivindicación 5, en donde la composición de poliacrilamida reticulada con aldehído formada se estabiliza añadiendo ácido a dicha composición y ajustando el pH hasta un valor de 1,5 a 4,5, preferiblemente hasta un valor entre 2 y 4.
7. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el ajuste del pH durante la estabilización se realiza con la adición de una combinación de ácido y base.
- 30 8. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la disolución estabilizada de prepolímero de poliacrilamida reticulada con aldehído tiene una viscosidad de 5 a 600 cps.
9. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la etapa d) o e) comprende la adición de más glioxal y/o poliacrilamida a la disolución.
- 35 10. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde se prepara una composición de poliacrilamida glioxalada útil para aumentar la resistencia del papel, y en donde el método comprende las siguientes etapas:
- a. mezclar disoluciones acuosas de glioxal y poliacrilamida para formar una disolución acuosa de prepolímero de poliacrilamida glioxalada (GPAM),
- b. añadir ácido a dicha disolución acuosa de prepolímero para ajustar el pH de la disolución hasta un valor de 1 a 5, y formar una disolución estabilizada de prepolímero GPAM que tiene un contenido de sólidos de 20% a 50%.
- 40 c. almacenar dicha disolución estabilizada de prepolímero GPAM y transportarla hasta el sitio donde se utilizará la composición final de poliacrilamida glioxalada,
- d. añadir una base a la disolución estabilizada de prepolímero GPAM para ajustar el pH de la disolución hasta un valor de 5,5 a 12, y
- 45 e. permitir que el glioxal y la poliacrilamida contenidos en la disolución de prepolímero GPAM reaccionen más y formen composición de poliacrilamida glioxilada útil para aumentar la resistencia del papel.