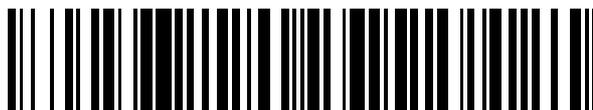


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 759 450**

51 Int. Cl.:

C08F 271/00 (2006.01)
C08F 271/02 (2006.01)
D21H 17/45 (2006.01)
D21H 21/10 (2006.01)
D21H 21/18 (2006.01)
C08F 8/00 (2006.01)
D21H 17/41 (2006.01)
C08F 226/02 (2006.01)
C08F 8/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.04.2015 PCT/US2015/025406**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **22.10.2015 WO15160668**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.04.2015 E 15719353 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2019 EP 3132092**

54 Título: **Polímeros modificados que contienen vinilamina y su uso en la fabricación de papel**

30 Prioridad:

16.04.2014 US 201461980336 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.05.2020

73 Titular/es:

**SOLENIS TECHNOLOGIES, L.P. (100.0%)
Mühlentalstrasse 38
8200 Schaffhausen, CH**

72 Inventor/es:

**BORKAR, SACHIN;
LUSVARDI, KATE MARRITT;
MAHONEY, JOSEPH M.;
GU, QU-MING y
LUO, MINGXIANG**

74 Agente/Representante:

DÍAZ DE BUSTAMANTE TERMINEL, Isidro

ES 2 759 450 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

Polímeros modificados que contienen vinilamina y su uso en la fabricación de papel.

- 5 Esta solicitud reivindica el beneficio y la prioridad de la Solicitud Provisional de Estados Unidos pendiente de tramitación No. 61/980.336, presentada el 12 de abril de 2014 y titulada "Modified Vinylamine Containing Polymers as Additives in Papermaking", cuya divulgación se incorpora por referencia en el presente documento en su totalidad.

CAMPO DE INVENCIÓN

- 10 Se proporciona una composición y un método de preparación de la composición. En particular, copolímeros injertados de monómeros de vinilo y polímeros de base funcionalizados que contienen vinilamina por adición de Michael. La composición se puede usar sola o en combinación con otros aditivos para su uso en la fabricación de papel y para mejorar los procesos de fabricación de papel, el drenaje y las propiedades de resistencia en seco del papel.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

- 15 La capacidad de los polímeros solubles en agua, con funcionalidad polar, para unir hidrógeno con fibras de celulosa los hace candidatos adecuados para la industria del papel. El uso de polímeros funcionales ha demostrado una mejora en los procesos de fabricación de papel con respecto a la resistencia del papel, el drenaje, la retención y varias propiedades más. Varias patentes y artículos de investigación analizan el uso de polímeros funcionales como aditivo para la fabricación de papel. Los polímeros funcionales que se añaden como aditivos de resistencia en el extremo húmedo de la máquina de papel, especialmente en papel hecho de fibras recicladas, incluyen polímeros anfóteros basados en acrilamida y tecnología de coacervado. Un ejemplo de lo anterior se describe en la patente de Estados Unidos Núm. 5.698.627, expedida a Oguni, que enseña la síntesis de copolímeros anfóteros basados en acrilamida que mejoran el refinado, la retención y la resistencia en seco del papel de base corrugado reciclado. Un ejemplo de tecnología de coacervados se describe en la patente de Estados Unidos N° 6.294.645. Este sistema de resistencia en seco de extremo húmedo se compone de una poliamidoamina-epiclorhidrina de baja carga y una poli(acrilamida) aniónica, añadida secuencialmente a la suspensión de pasta.

- 20 Los polímeros con funcionalidad amina, tales como los polímeros a base de vinilamina derivados de N-vinilformamida (VFA), ofrecen un material con propiedades distintivas. La funcionalidad de la amina primaria colgante generada en la hidrólisis de VFA hace que estos polímeros sean de naturaleza altamente catiónica. La patente de Estados Unidos número 2.721.140 desvela el uso de polivinilamina como aditivo para fabricar papeles que tienen alta resistencia a la humedad, mientras que la patente de Estados Unidos número 5.961.782 desvela el uso de polivinilamina para preparar formulaciones adhesivas de crespado reticuladas.

- 25 La patente de Estados Unidos N° 4.421.602 desvela un polímero de N-vinilformamida soluble en agua parcialmente hidrolizado que contiene unidades de N-vinilformamida y unidades de vinilamina. También desvela el uso de polivinilamina y una polivinilformamida hidrolizada al 50 % para aumentar la eficiencia de la floculación, la retención de finos y la tasa de drenaje de la fibra de pasta en los procesos de fabricación de papel, mientras que la patente de Estados Unidos Núm. 6.159.340 desvela el uso de dichos polímeros como aditivos de resistencia en seco y en húmedo en la producción de papel y cartulina. La patente de Estados Unidos N° 6.616.807 y la patente de Estados Unidos N° 6.797.785 desvelan el uso de polivinilaminas como coadyuvantes de drenaje, floculantes y coadyuvantes de retención en la fabricación de papel. Como se usa en el presente documento, el polímero que contiene vinilamina y la polivinilamina se usan indistintamente.

- 30 De manera similar, los copolímeros de N-vinilformamida con monómeros de vinilo funcionales también están bien estudiados. La patente de Estados Unidos N° 4.774.285 desvela que el monómero de N-vinilformamida puede copolimerizarse con un monómero de vinilo adicional, por ejemplo, acetato de vinilo, y posteriormente hidrolizarse para producir un copolímero soluble en agua de vinilamina y alcohol vinílico, que puede usarse como aditivos de resistencia en húmedo y en seco para la fabricación de papel. La patente de Estados Unidos N° 5.630.907 desvela composiciones de copolímeros que contienen unidades de vinilamina y ácido acrílico, así como sus aplicaciones. La patente de Estados Unidos N° 6.797.785 desvela copolímeros que contienen unidades de vinilamina en combinación con unidades de (cloruro de) dialildimetilamonio (DADMAC) o acrilamida mediante polimerización en emulsión inversa, y su uso como floculantes y coagulantes en la fabricación de papel. El documento EP 0251182 desvela copolímeros que contienen unidades de vinilamina y acrilonitrilo para su uso en la fabricación de papel como coadyuvantes de drenaje, coadyuvantes de retención, así como aditivos de extremo húmedo para aumentar la resistencia en seco de los productos de papel.

- 35 La degradación de Hofmann de las poli(acrilamidas) es otro enfoque para introducir la funcionalidad de la amina primaria a los polímeros. Tanaka y Odberg, en J. Polym. Sci. Parte A: Polymer Chemistry 1989, (27) 4329-4339,

5 describe un método para preparar polivinilamina mediante una reacción de Hofmann de poliacrilamida. La patente de Estados Unidos N° 5.039.757 desvela la fabricación de poliacrilamida catiónica por el proceso de degradación de Hofmann usando poliacrilamidas y sus copolímeros. La solicitud de patente de Estados Unidos N° 2010/186.914 A1 y la solicitud de patente de Estados Unidos N° 2010/326.614 A1 desvelan el uso de copolímeros ramificados de acrilamida y su posterior degradación de Hofmann para introducir la funcionalidad de amina primaria. Sin embargo, el uso de hipohalogenita en condiciones alcalinas también da como resultado la hidrólisis de la funcionalidad de acrilamida y la degradación del polímero. La purificación adicional del polímero para eliminar la hipohalogenita residual hace que este enfoque sea costoso.

10 La modificación de los polímeros a base de vinilamina es otro enfoque para introducir funcionalidad adicional al polímero y alterar sus propiedades físicas. La patente de Estados Unidos N° 8.604.134 desvela la modificación de la polivinilamina con diferentes grupos funcionales y su aplicación como aditivo para la fabricación de papel. La patente de Estados Unidos N° 7.902.312 desvela el aducto de Michael de polivinilamina con compuestos de alquilcarbonilo α,β -insaturados y su uso posterior como un aditivo para el sistema de fabricación de papel. La patente de Estados Unidos N° 5.994.449 desvela el uso de copolímero de vinilamina - alcohol vinílico funcionalizado con epíclorhidrina y su mezcla con poliaminoamida como adhesivo de crespado para la aplicación de papel.

15 Los copolímeros injertados de polímeros basados en vinilamina se desvelan en la patente de Estados Unidos N° 5.753.759. La desventaja de esta tecnología es que las condiciones de pH y temperatura empleadas para la síntesis de polímeros injertados promueven reacciones secundarias que conducen a un producto inestable y/o la reacción de adición de Michael no deseada del monómero de injerto en el polímero de base de vinilamina, y/o producto con una vida útil muy limitada.

20 La publicación de solicitud de patente de EE.UU. 2011/0155339 enseña un proceso para mejorar la resistencia en seco del papel mediante tratamiento con polímeros que contienen vinilamina y polímeros que contienen acrilamida. El documento US 2011/0155339 describe una mezcla de un solo producto que puede reaccionar en soluciones acuosas con grupos amina primaria en el polímero que contiene vinilamina para formar grupos amida que pueden formar un producto gelificado o de alta viscosidad prohibitiva que causa problemas en la fabricación de papel.

25 La presente invención se refiere a un proceso de polimerización por injerto de monómero de vinilo basado en un polímero funcionalizado que contiene vinilamina y sus composiciones. Dicha polimerización por injerto da como resultado un copolímero estable sin esencialmente monómero de injerto añadido en el polímero funcionalizado que contiene vinilamina mediante adición de Michael y proporciona un polímero de diferentes propiedades químicas y físicas en comparación con otros polímeros lineales.

30 Todas las referencias citadas en esta solicitud se incorporan en el presente documento en su totalidad.

RESUMEN DE LA INVENCION

35 La presente invención se refiere a una composición de copolímeros injertados de monómeros de vinilo y polímeros de base funcionalizados que contienen vinilamina por adición de Michael. La presente invención también se refiere a un proceso de fabricación de copolímeros injertados. Los copolímeros injertados acuosos resultantes pueden usarse como un aditivo rentable para la fabricación de papel para mejorar los procesos de fabricación de papel y las propiedades de resistencia en seco del papel.

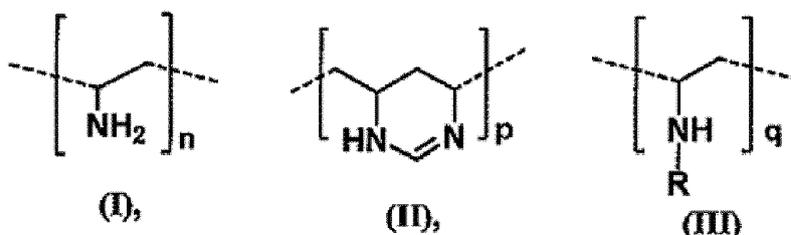
40 La presente composición también se considera útil como agente de retención, control de depósitos y/o agente fijador, coagulante en procesos de fabricación de papel, floculante en el tratamiento de aguas residuales, plastificantes, modificador de viscosidad, aditivo para el cuidado personal, material de recubrimiento, portadores de liberación lenta para Diversas aplicaciones industriales.

45 Esto también se refiere a un polímero funcionalizado que contiene vinilamina en el que el polímero de vinilamina funcionalizado se obtiene por reacción de adición de Michael con compuestos de alquilcarbonilo α,β -insaturados tales como alquilamidas, ésteres y ácidos α,β -insaturados. Estos polímeros funcionalizados se someten después a una polimerización por injerto iniciada por radicales libres (para más información sobre la polimerización por injerto, véase, por ejemplo, "www.cmu.edu/maty/materials/Synthesis_of_well_defined_macromolecules/graft-copolymers") usando un monómero de vinilo y el polímero funcionalizado que contiene vinilamina como polímero de base. La cantidad de compuestos de alquilcarbonilo α,β -insaturados, basándose en el polímero que contiene vinilamina puede ser de aproximadamente el 0,1 % molar a aproximadamente el 30 % molar, puede ser de aproximadamente el 0,2 % molar a aproximadamente el 20 % molar, puede ser de aproximadamente el 0,5 % molar a aproximadamente el 10 % molar, y puede estar en el intervalo de aproximadamente el 1 % molar a aproximadamente el 4 % molar. La relación molar del polímero de base de vinilamina funcionalizado obtenido mediante la adición de Michael respecto a un monómero de vinilo para la polimerización por injerto puede variar de 10:90 a 50:50. El copolímero injertado descrito en el presente documento puede usarse, por ejemplo, para mejorar la resistencia en seco, la resistencia en húmedo, el drenaje, las propiedades de fijación, floculación y dimensionamiento del papel cuando se usa como aditivo en el proceso de fabricación de papel y tiene muchas otras aplicaciones potenciales, tales como, un agente de retención, control de depósitos y/o agente fijador, coagulante en procesos de fabricación de papel, floculante en tratamiento de aguas residuales, plastificantes, modificadores de

viscosidad, aditivo para el cuidado personal, materiales de recubrimiento, portadores de liberación lenta para diversas aplicaciones industriales.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

5 En una realización, la presente invención se refiere a una composición de copolímero injertado de un monómero de vinilo y un polímero de base funcionalizado que contiene vinilamina, en la que el polímero de base funcionalizado que contiene vinilamina comprende unidades monoméricas repetitivas distribuidas al azar que tienen la fórmula (I), (II) y (III),



10 en la que R es un compuesto de alquilcarbonilo α,β -insaturado que ha reaccionado a través de la adición de Michael por vinilamina en el polímero; n, p y q son los números que indican el % molar de las unidades repetitivas de fórmula (I), (II) y (III) presentes en el polímero funcionalizado que contiene vinilamina; y en la que n puede ser al menos el 5 % molar, p puede ser del 1 % molar al 80 % molar, q puede ser del 1 % molar al 30 % molar; en la que la relación molar del polímero funcionalizado que contiene vinilamina respecto al monómero de vinilo en el polímero injertado está en el intervalo de 10:90 a 50:50.

15 En una realización, los compuestos de alquilcarbonilo α,β -insaturados usados para preparar un polímero funcionalizado que contiene vinilamina mediante la adición de Michael incluyen, por ejemplo, acrilamida, metacrilamida, acrilamida de t-butilo, N-alquilacrilamida, N-alquilmetacrilamida, N-[3-cloruro de (propil)trimetilamonio]acrilamida, N-[3-cloruro de (propil)trimetilamonio]metacrilamida, acrilato de metilo, acrilato de alquilo, metacrilato de metilo, metacrilato de alquilo, acrilato de arilo, metacrilatos de arilo, cloruro de [2-(metacrililoiloxi)etil]-trimetilamonio, N-[3-(dimetilamino)propil]acrilamida, N-[3-(dimetilamino)propil]metacrilamida, N-etilacrilamida, acrilato de 2-hidroxietilo, acrilonitrilo, vinilpiridina, cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio y combinaciones de los mismos.

25 En otra realización, el monómero de vinilo usado en el proceso actual puede ser acrilamida, ácido acrílico, metacrilamida, metacrilato de metilo, acrilonitrilo, acrilato de metilo, metacrilato de alquilo, N-(ácido 2-metilpropanosulfónico)acrilamida, N-(ácido glicólico)acrilamida, N-[3-cloruro de (propil)trimetilamonio]acrilamida, y combinaciones de los mismos; y puede ser acrilamida, metacrilamida, metacrilato de metilo y combinaciones de los mismos.

En otra realización, el compuesto de alquilcarbonilo α,β -insaturado es cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio y el monómero de vinilo es acrilamida.

30 En otra realización, el copolímero injertado comprende un polímero funcionalizado que contiene vinilamina que tiene unidades repetidas de fórmula (I), (II) y (III) en el que n es de aproximadamente el 50 % molar al 100 % molar, p es de aproximadamente el 1 % molar a aproximadamente el 30 % molar y q es de aproximadamente el 1 % molar a aproximadamente el 15 % molar, el monómero de vinilo es acrilamida, y la relación molar del polímero funcionalizado que contiene vinilamina respecto a la acrilamida es de aproximadamente 10:90 a aproximadamente 50:50.

35 En otra realización, el copolímero injertado comprende un polímero funcionalizado que contiene vinilamina que comprende unidades repetitivas de fórmula (I), (II) y (III), en el que n es de aproximadamente el 80 % molar al 100 % molar, p es de aproximadamente el 1 % molar a aproximadamente el 15 % molar y q es de aproximadamente el 1 % molar a aproximadamente el 8 % molar, el monómero de vinilo es acrilamida, en el que la relación molar del polímero funcionalizado que contiene vinilamina respecto a la acrilamida es de aproximadamente 5:95 a aproximadamente 20:80.

40 Sin desear estar limitado por la teoría, las unidades de repetición de vinilamina en el polímero que contiene vinilamina poseen una amina primaria y todas las unidades de repetición de vinilamina pueden funcionalizarse teóricamente mediante la adición de Michael. Sin embargo, demasiada funcionalización del polímero de vinilamina puede dar como resultado un injerto y reticulación excesivos del copolímero injertado. El copolímero injertado de la presente composición debe tener menos del 30% molar de la amina primaria funcionalizada.

45 Se cree que los grupos amino primarios de las unidades que se repiten de vinilamina en polivinilamina son los agentes activos para la resistencia en húmedo. La funcionalización del polímero que contiene vinilamina mediante la adición de Michael puede dar como resultado una disminución en el contenido de amina primaria en el polímero de

base y también en el copolímero injertado. Para ciertos productos de papel, tales como papel de baño, son deseables propiedades de resistencia a la tracción en seco más altas y de resistencia a la tracción en húmedo más bajas.

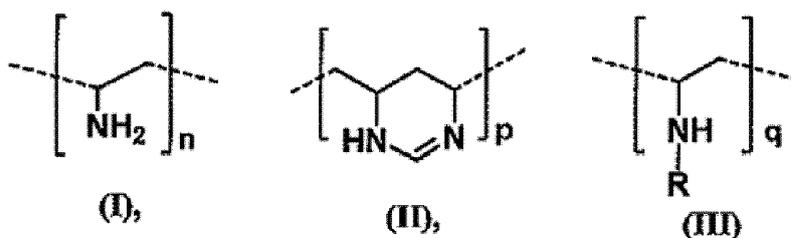
5 En una realización, la cantidad de compuestos de alquilcarbonilo α,β -insaturados, basándose en polímero que contiene vinilamina, es inferior a aproximadamente el 30 % molar, puede ser inferior al 20 % molar y puede ser inferior al 10 % molar para producir el aducto de Michael. Como se desvela en el presente documento, la relación del aducto de Michael del polímero que contiene vinilamina respecto a un monómero de vinilo para la polimerización por injerto puede variar de aproximadamente 40:60 a aproximadamente 80:20, puede ser de aproximadamente 20:80 a aproximadamente 60:40, puede ser de aproximadamente 10:90 a aproximadamente 50:50, y puede ser de aproximadamente 5:95 a aproximadamente 20:80.

10 En otra realización, un proceso de preparación de una composición a través de una polimerización por injerto iniciada por radicales libres de un monómero de vinilo basado en un polímero de base funcionalizado que contiene vinilamina, el proceso comprende la etapa de (1) disolver un polímero funcionalizado que contiene vinilamina en un medio, tal como agua, una solución ionizada, un disolvente o combinaciones de los mismos, (2) ajustar el pH de aproximadamente 1 a aproximadamente 4, puede ser de aproximadamente 2 a aproximadamente 4, puede ser de aproximadamente 3,0 a aproximadamente 3,8 y puede ser de aproximadamente 3,2 a aproximadamente 3,6, y (3) llevar a cabo polimerización por radicales libres a una temperatura de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 100 °C, puede ser de aproximadamente 40 °C a aproximadamente 80 °C, y puede ser de aproximadamente 55 °C a aproximadamente 75 °C, durante de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 300 minutos, puede ser de aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 150 minutos, y puede ser de aproximadamente 40 minutos a aproximadamente 80 minutos.

En otra realización, la polimerización por radicales libres se realiza a un pH de aproximadamente 3,0 a aproximadamente 3,8; a una temperatura de aproximadamente 40 °C a aproximadamente 80 °C durante de aproximadamente 40 minutos a aproximadamente 80 minutos.

25 En otra realización más, el polímero funcionalizado que contiene vinilamina está presente en un medio de reacción en una cantidad de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 20% de sólidos activos, puede ser de aproximadamente 1% a aproximadamente 15% de sólidos activos, puede ser de aproximadamente 2 % a aproximadamente 10% de sólidos activos, y puede ser de aproximadamente 3% a aproximadamente 8% de sólidos activos.

30 En otra realización más, un método para preparar una composición de copolímero injertado usando un polímero de base que contiene vinilamina, en el que el polímero de base comprende unidades monoméricas repetitivas distribuidas al azar que tienen la fórmula (I) (II) y (III):



35 en el que R es un compuesto de alquilcarbonilo α,β -insaturado que ha reaccionado a través de la adición de Michael por vinilamina; n, p y q indican el porcentaje molar (% molar) de las unidades repetidas de fórmula (I), (II) y/o (III) presentes en la polivinilamina funcionalizada; en el que n es al menos el 5 % molar, p es del 1 % molar al 80 % molar, q es del 1 % molar al 30 % molar.

40 En una realización, los iniciadores pueden usarse en el proceso actual para producir los copolímeros injertados de monómeros de vinilo y los polímeros de base funcionalizados que contienen vinilamina, tales como peróxido de hidrógeno, hidroperóxido de terc-butilo (TBHP), persulfatos de sodio, potasio o amonio, iniciadores azo y sistemas iniciadores redox.

En una realización, el iniciador es peróxido de hidrógeno o hidroperóxido de terc-butilo (TBHP).

45 Otra realización de la presente invención es el proceso mencionado anteriormente con una selección adecuada del iniciador y la temperatura de polimerización en combinación, en el que dicho iniciador es peróxido de hidrógeno, hidroperóxido de terc-butilo y persulfatos de sodio, potasio o amonio, puede ser peróxido de hidrógeno, hidroperóxido de terc-butilo, y puede ser peróxido de hidrógeno, en el que la temperatura para la polimerización por injerto puede ser de aproximadamente 40 °C a aproximadamente 90 °C, puede ser de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 80 °C, y puede ser de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 70 °C.

En otra realización más, se añade un iniciador de peróxido de hidrógeno al medio acuoso y la polimerización se lleva

a cabo a un pH de aproximadamente 3,0 a aproximadamente 3,8; a una temperatura de aproximadamente 40 °C a aproximadamente 80 °C durante de aproximadamente 40 minutos a aproximadamente 80 minutos.

En otras realizaciones, los polímeros que contienen vinilamina usados en el proceso actual incluyen, pero sin limitación, poli(N-vinilformamida) parcial o completamente hidrolizada, copolímeros de N-vinilformamida y vinilamina, copolímeros de vinilamina y amidina, copolímeros de N-vinilacetamida y vinilamina, terpolímeros de N-vinilformamida, vinilamina y amidina, terpolímeros de N-vinilformamida, vinilamina y sales de amonio cuaternario de metilcloruro de vinilamina, terpolímeros de N-vinilformamida, vinilamina y alcohol vinílico, terpolímeros de N-vinilformamida, vinilamina y acetato de vinilo, terpolímeros de N-vinilformamida, vinilamina y acrilamida, terpolímeros de N-vinilformamida, vinilamina y acrilato, terpolímeros de N-vinilformamida, vinilamina y cloruro de dialildimetilamonio, terpolímeros de N-vinilformamida, vinilamina y vinil trimetoxisilano, copolímeros de N-vinilamina y alcohol vinílico, copolímeros de N-vinilamina y cloruro de dialildimetilamonio, copolímeros de N-vinilo amina y ácido acrílico, y combinaciones de los mismos.

En una realización, el peso molecular (M_w) del polímero de base funcionalizado que contiene vinilamina puede variar de aproximadamente 2.000 a aproximadamente 1.000.000 de Daltons, puede ser de aproximadamente 4.000 a aproximadamente 800.000 Daltons, puede ser de aproximadamente 10.000 a 500.000 Daltons, y puede ser de aproximadamente 50.000 a aproximadamente 400.000 Daltons.

En otra realización, el peso molecular (M_w) del copolímero injertado puede estar en el intervalo de aproximadamente 4.000 a aproximadamente 2.000.000 de Daltons, puede ser de aproximadamente 6.000 a aproximadamente 1.000.000 de Daltons, puede ser de aproximadamente 100.000 a aproximadamente 700.000 Daltons, y puede ser de aproximadamente 100.000 a 400.000 Daltons.

En otra realización, un método para producir un copolímero injertado que comprende un polímero de base que contiene vinilamina en un medio acuoso y hacer reaccionar el polímero de base con monómeros de vinilo a un pH de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 4,0 y una temperatura de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 100 °C durante de aproximadamente 10 a 300 minutos, puede ser de aproximadamente 30 minutos a 150 minutos y puede ser de aproximadamente 40 minutos a aproximadamente 80 minutos.

En otra realización más, el polímero de base funcionalizado que contiene vinilamina está presente en un medio de reacción en una cantidad de aproximadamente el 0,1 % a aproximadamente el 20 % de sólidos activos, puede ser de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 15 % de sólidos activos, puede ser de aproximadamente el 2 % a aproximadamente el 10 % de sólidos activos, y puede ser de aproximadamente el 3 % a aproximadamente el 8 % de sólidos activos.

Sin desear estar limitados por la teoría, los copolímeros injertados de acrilamida y los polímeros de base funcionalizados que contienen vinilamina de la presente invención pueden sufrir auto-reticulación química en diversas condiciones, dando como resultado un cambio en las propiedades físicas y químicas para formar un gel o un polímero de alta viscosidad y alto peso molecular. Ejemplos típicos son la transamidación de vinilamina con poliacrilamida y la formación de polielectrolitos de las aminas con restos aniónicos derivados de amidas.

Los copolímeros injertados de un monómero de vinilo y un polímero de base funcionalizado que contiene vinilamina de la presente invención se pueden usar en la fabricación de papel como un aditivo de resistencia en seco para mejorar la resistencia en seco de papel y la cartulina, acelerar el drenaje de la fibra de la pasta y aumentar la retención de finos y rellenos por las fibras de pasta en el proceso de fabricación de papel.

También se prevé que la presente composición podría usarse como un agente de retención, control de depósitos y/o agente fijador, coagulante en procesos de fabricación de papel, floculante en el tratamiento de aguas residuales, plastificante, modificador de viscosidad, aditivo para el cuidado personal, material de recubrimiento y portadores de liberación lenta para diversas aplicaciones industriales.

Los copolímeros injertados de acrilamida y la polivinilamina funcionalizada de la presente invención proporcionaron propiedades de resistencia en seco mejoradas de productos de papel en comparación con un derivado de poliacrilamida tal como poliacrilamida glioxalada y almidón catiónico comercial. Se descubrió que los copolímeros injertados de la invención eran más efectivos a niveles de tratamiento de aproximadamente el 0,01 % en peso activo a aproximadamente el 0,5 % en peso activo basado en el peso de la pasta seca en relación con el derivado de poliacrilamida glioxalada. Los productos de papel fabricados con la composición de la presente invención tenían menor resistencia a la humedad permanente que aquellos fabricados con polivinilamina y poliacrilamida glioxalada.

En otra realización más, los copolímeros injertados de la presente invención pueden usarse en combinación con otras composiciones o aditivos para mejorar las propiedades físicas y de aplicación del copolímero injertado. Las composiciones o aditivos pueden ser catiónicos, aniónicos, anfóteros, sintéticos no iónicos o un polímero natural. Por ejemplo, los copolímeros injertados pueden usarse junto con un almidón catiónico o un almidón anfótero para mejorar las propiedades de resistencia de los productos de papel. O bien, los copolímeros injertados pueden usarse en combinación con un polímero aniónico, tal como un ácido poliacrílico, un copolímero de acrilamida, un ácido acrílico o una carboximetilcelulosa. O bien, podrían usarse en combinación con un polímero catiónico tal como

5 poliamidoaminas reticuladas, cloruros de polidialildimetilamonio y poliaminas; para formar un complejo de polielectrolitos mejorando así las propiedades de resistencia de los productos de papel. Los copolímeros injertados también pueden usarse en combinación con, por ejemplo, compuestos poliméricos funcionales aldehído, tales como poliacrilamidas glicoxaladas, aldehído celulosas y polisacáridos funcionales aldehído. Las composiciones individuales o cualquier combinación de diferentes composiciones pueden aplicarse junto con los polímeros injertados de la presente invención, o pueden aplicarse secuencialmente antes o después de la aplicación de los polímeros. Las composiciones individuales pueden mezclarse junto con los polímeros de la presente invención para formar una composición mezclada antes de su uso.

10 En otra realización más, los copolímeros injertados de la presente invención se pueden usar en combinación con otros aditivos para mejorar las propiedades físicas y de aplicación del copolímero injertado. Los aditivos pueden ser dispersiones acuosas como las descritas en la patente de Estados Unidos N° 5.938.937. Estos tipos de dispersiones se denominan comúnmente "dispersiones en salmuera". La patente de Estados Unidos N° 5.938.937 enseña que diversas combinaciones de polímeros de dispersión altamente catiónicos de bajo peso molecular y elevado contenido de sales inorgánicas pueden ser eficaces para producir un polímero de dispersión acuosa catiónico. Sin embargo, otras dispersiones acuosas se describen en la patente de Estados Unidos N° 7.323.510, que enseña que puede prepararse una dispersión acuosa de un polímero catiónico que contiene amida en el que la dispersión tiene un bajo contenido de sal inorgánica. Una dispersión de este tipo generalmente está compuesta por dos polímeros diferentes: (1) un polímero dispersante altamente catiónico de un peso molecular más bajo ("polímero dispersante") y (2) un polímero menos catiónico de un peso molecular más alto que forma una fase de partículas discretas cuando se sintetiza en condiciones particulares ("fase discreta"). Perform™ PK2350 y Perform™ PK2320 son productos disponibles de Solenis LLC que son dispersiones acuosas de un polímero catiónico que contiene amida con un bajo contenido de sal inorgánica.

25 Se ha descubierto sorprendentemente que las dispersiones acuosas de un polímero catiónico que contiene amida se pueden mezclar con los copolímeros injertados que contienen vinilamina de la presente invención para formar una composición que no está gelificada ni tiene una viscosidad prohibitivamente alta. La mezcla de la presente invención proporciona un drenaje mejorado además de una resistencia en seco mejorada. La relación de la dispersión acuosa de un polímero catiónico que contiene amida respecto a los copolímeros injertados que contienen vinilamina puede variar de 2:98 a aproximadamente 40:60, puede ser de aproximadamente 3:97 a aproximadamente 30:70 y puede ser de aproximadamente 5:95 a aproximadamente 20:80. La relación molar de polímero de base de vinilamina funcionalizado respecto a un monómero de vinilo para la polimerización por injerto puede variar de aproximadamente 5:95 a aproximadamente 40:60, puede ser de aproximadamente 10:90 a aproximadamente 30:70 y puede ser de aproximadamente 5:95 alrededor de las 20:80.

35 En los siguientes ejemplos, se usó la cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) para medir el peso molecular. El análisis se realizó usando columnas de permeación de gel (CATSEC 4000 + 1000 + 300 + 100) y equipos cromatográficos de la serie Waters 515 con una mezcla de NaNO₃ al 1 %/ácido trifluoroacético al 0,1 % en H₂O:CH₃CN 50:50 como la fase móvil. El caudal fue de 1,0 mililitros por minuto (ml/min). El detector era un refractómetro diferencial Hewlett Packard 1047A. La temperatura de la columna se ajustó a 40 °C y la temperatura del detector fue de 35 °C. El peso molecular promedio en número (Mn) y promedio en peso (Mw) de los polímeros se calcularon en relación con la poli(2-vinil piridina) estándar de peso molecular estrecho disponible en el mercado.

40 El término polímero "activo" tal como se usa en el presente documento representa el peso total del polímero como un porcentaje de una solución de todos los monómeros y compuestos modificadores utilizados para preparar dicho polímero basándose en el peso seco.

45 La viscosidad Brookfield (BV) se midió usando un viscosímetro DV-II (Brookfield Viscosity Lab, Middleboro, MA). Se conectó un husillo seleccionado (número 2) al instrumento, que se ajustó a una velocidad de 30 RPM. La solución de reacción se prepara con un contenido específico de polímero activo (véase la tablas I, II y III). El husillo de viscosidad Brookfield se insertó cuidadosamente en la solución para no atrapar ninguna burbuja de aire y a continuación se hizo girar a la velocidad mencionada anteriormente durante 3 minutos a 24 °C. Las unidades se dan en centipoise (cps).

50 La actividad de drenaje de la invención se determinó utilizando una modificación del analizador de drenaje dinámico, equipo de prueba disponible de AB Akribi Kemikonserter, Sundsvall, Suecia. La modificación consiste en sustituir en la máquina una cámara de mezcla y un medio de filtración con un volumen de muestra más pequeño y un área de sección transversal. En estas pruebas se utilizó un volumen de muestra de 250 mililitros (ml) con una consistencia del 0,3 % y un diámetro de filtración transversal de 47 milímetros (mm) (tamiz de malla 60). El dispositivo de prueba aplica un vacío de 400 mbar a la parte inferior del medio de separación. El dispositivo mide electrónicamente el tiempo entre la aplicación de vacío y el punto de ruptura del vacío, es decir, el tiempo en que la interfaz aire/agua pasa a través de la esterilla de fibra espesante. Los resultados se dan como el tiempo de drenaje con un tiempo de drenaje menor que se prefiere. Un índice de drenaje (DI) se puede calcular como el tiempo de drenaje para el sistema de control sin aditivos dividido por el tiempo que tarda el sistema con aditivos. Por lo tanto, un DI más alto demuestra una mejora en el drenaje.

60 La prueba de drenaje se realizó en pasta de papel que era una mezcla de un 25 % de Kraft de madera blanda sin

blanquear y un 75 % de medio reciclado con 50 partes por millón (ppm) de dureza, 25 ppm de alcalinidad, almidón oxidado GPC D15F al 2,5 % (Grain Processing Corp., Muscatine, Iowa) y 2000 microSeimen por centímetro ($\mu\text{S}/\text{cm}$) de conductividad. El pH del sistema era 7,0 y el refinado de la pasta era de aproximadamente 400 CSF para la fibra Kraft y 300 CSF para el medio reciclado.

5 Estas y otras realizaciones se definen en los siguientes ejemplos. Debe entenderse que estos ejemplos se proporcionan solo a modo de ilustración. Por lo tanto, diversas modificaciones además de las mostradas y descritas en el presente documento serán evidentes para los expertos en la materia. Aunque la invención se ha descrito con referencia a medios, materiales y realizaciones particulares, debe entenderse que la invención no se limita a los detalles descritos, y se extiende a todos los equivalentes dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

10 **EJEMPLOS**

Los siguientes ejemplos demuestran que los polímeros injertados de la composición actual ayudan a mejorar la resistencia en seco, la resistencia en húmedo, la retención y las propiedades de drenaje del papel cuando la composición se usa como aditivo durante los procesos de fabricación del papel. Estos ejemplos y los datos presentados a continuación ilustran mejor los beneficios de la composición actual y no están destinados a ser limitantes.

Ejemplo 1. Copolímero injertado de polivinilamina funcionalizada con acrilamida y cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio (APTAC) (PVAm/APTAC-g-PAM).

El siguiente ejemplo representa un procedimiento general para fabricar los copolímeros injertados de acuerdo con la presente invención.

20 La polivinilamina funcionalizada con cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio (APTAC) se preparó usando un procedimiento similar descrito en el ejemplo 1 de la patente de Estados Unidos N°. 7.902.312. Como ejemplo típico, se añadió una solución de polivinilamina (100 gramos (g), 14,0 % de sólidos activos) a un matraz de reacción de 1 litro (l) y se ajustó a pH 11,3-11,5 usando NaOH al 50 %. Se añadió gota a gota una solución de cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio (1,63 gramos (g) de sólidos activos) a 60 °C durante 20 minutos. La mezcla resultante se agitó a 60 °C durante 2 horas para dar una polivinilamina funcionalizada con cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio.

Una solución de la polivinilamina funcionalizada preparada usando el procedimiento anterior se diluyó para lograr los sólidos activos diana deseados en el intervalo del 10 % al 24 % y se ajustó a pH 3,6 añadiendo ácido clorhídrico al 37 % en agitación y se purgó con nitrógeno gaseoso durante 30 minutos. Se añadió solución de sulfato ferroso heptahidratado (2 g, 1 %) y la temperatura de la solución resultante se elevó a 60 °C. Se añadió gota a gota acrilamida (75,60 g de sólidos activos) durante 60 minutos con agitación mientras se añadían simultáneamente 30,0 g de solución de peróxido de hidrógeno (5 %) durante un período de tiempo de 90 minutos. La reacción se mantuvo a de 60 °C a 65 °C durante 1 hora después de completar la adición de peróxido de hidrógeno. La solución de reacción se enfrió a continuación a temperatura ambiente y el pH se ajustó a 5,0 usando hidróxido de sodio (50 % en peso).

Los ejemplos 1-1 a 1-6 fueron composiciones preparadas como se describe en el ejemplo 1 usando diferentes porcentajes molares de cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio (APTAC) respecto a polivinilamina y diferentes proporciones molares de la polivinilamina funcionalizada respecto a acrilamida. Las condiciones y los resultados analíticos se resumen en la Tabla I.

40

Tabla I. Polivinilamina funcionalizada con injerto de APTAC y poli(acrilamida)

Ejemplos	APTAC (% molar frente a polivinilamina)	Polivinilamina/acrilamida (relación molar)	Viscosidad (cps)	Mw	% de polímero activo
1-1	4	10:90	870	186.000	13,2
1-2	4	14:86	1320	184.500	13,8
1-3	4	16:84	780	215.300	13,6
1-4	1	16:84	630	200.000	17,3
1-5	1	15:85	530	128.000	20,8
1-6	1	14:86	360	100.000	21,7

El ejemplo 2 representa un procedimiento general para preparar copolímeros comparativos mediante la adición simultánea de un monómero de acrilamida y un iniciador. Una solución de una polivinilamina como el polímero de base para la polimerización por injerto se diluyó para lograr los sólidos activos diana deseados en el intervalo del 10 % al 24 % y se ajustó a pH 3,6 añadiendo ácido clorhídrico al 37 % mientras se agita y purga con nitrógeno gaseoso durante 30 minutos. Se añadió solución de sulfato ferroso (300 ppm basándose en acrilamida) y la temperatura se elevó a 70 °C. Se añadió gota a gota una acrilamida durante 60 minutos con agitación mientras se añadía simultáneamente una solución de peróxido de hidrógeno (0,5 % p/p basándose en acrilamida) durante 90 minutos. La reacción se mantuvo a 70 °C durante 1 hora después de que se completara la adición de peróxido de hidrógeno. La solución de reacción se enfrió a continuación a temperatura ambiente y el pH de la solución se ajustó a 5,0 usando hidróxido de sodio (50 %).

Los ejemplos 2-1 a 2-2 fueron las composiciones preparadas como se describe en el ejemplo 2 usando diferentes porcentajes molares de polivinilamina respecto a acrilamida. Estas dos composiciones también se usaron como ejemplos comparativos para comparar con las composiciones del ejemplo 1 para el rendimiento de resistencia en seco en hojas de papel.

Tabla II. Polivinilamina con injerto de poli(acrilamida) mediante el proceso A

Ejemplos	Polivinilamina/acrilamida (relación molar)	Viscosidad (cps)	Mw	% de polímero activo
2-1	10:90	595	92800	14,0
2-2	15:85	366	123000	13,5

El ejemplo 3 representa un procedimiento de reacción de un solo paso para preparar copolímeros injertados comparativos. Se añadió una solución de polivinilamina como el polímero de base para la polimerización por injerto a un matraz de reacción y se diluyó para lograr los sólidos activos diana deseados en el intervalo del 10 % al 24 %, y el pH se ajustó a 3,6 añadiendo un 37 % de ácido clorhídrico con agitación. Se añadió una acrilamida a la solución con agitación y se purgó con nitrógeno gaseoso durante 30 minutos. Se añadió solución de sulfato ferroso (300 ppm basada en acrilamida) a la solución de purga y la temperatura se ajustó a 70 °C. Se añadió gota a gota una solución de peróxido de hidrógeno (0,5 % p/p basándose en acrilamida) durante 120 minutos. La reacción se mantuvo a 70 °C durante 30 minutos después de completar la adición de peróxido de hidrógeno. La solución de reacción se enfrió a continuación a temperatura ambiente y el pH se ajustó a 5,0 usando hidróxido de sodio (50 %). Debido a la naturaleza exotérmica de la polimerización de acrilamida, este procedimiento de reacción de un solo paso funciona mejor para la síntesis de polímeros injertados que contienen más del 30 % de polivinilamina.

Los ejemplos 3-1 a 3-3 usan las composiciones preparadas como se describe en el ejemplo 2, usando diferentes porcentajes molares de polivinilamina respecto a acrilamida. Las condiciones y los resultados analíticos se resumen en la Tabla III.

Tabla III. Polivinilamina con injerto de poli(acrilamida) mediante el proceso B

Ejemplos	Polivinilamina/acrilamida (relación molar)	Viscosidad (cps)	Mw	% de polímero activo
3-1	20:80	7870	240000	13,1
3-2	25:75	19376	336000	12,8
3-3	50:50	307	336000	12,7

Ejemplo comparativo 1. Una composición combinada de una poli(acrilamida) (Perform®PC8134, de Ashland Incorporated, Wilmington, DE, EE. UU.) con polivinilamina a una relación 80:20 p/p basándose en el polímero activo.

El ejemplo 4 ilustra las propiedades de resistencia en seco de las hojas de papel preparadas con el copolímero injertado de acrilamida y polivinilamina y la polivinilamina funcionalizada con APTAC de los ejemplos anteriores se compararon con las propiedades de resistencia en seco de la hoja de papel preparada con una resina de resistencia en seco de poli(acrilamida) glioxalada (GPAM) (Hercobond® 1000, de Ashland Incorporated, Wilmington, DE, EE. UU.). El papel se preparó usando una máquina de fabricación de papel ubicada en 500 Hercules Rd., Wilmington DE. La pasta de papel era de Kraft blanqueada de madera dura Quinessec al 70 % y Kraft blanqueada de madera blanda Rayonier al 30 % refinada por separado usando el refinador de dos niveles Andritz a 500 ml de refinado CFS

5 y a continuación mezclada para producir una pasta con dureza de 100 ppm y alcalinidad de 50 ppm. El pH del sistema fue de 7,0 con la temperatura de la pasta en suspensión a 50 °C. El peso de base fue de 25 libras por 3000 pies². El copolímero injertado preparado en los ejemplos anteriores y Hercobond® 1000 se añadieron como agentes de resistencia en seco al extremo húmedo de la máquina de fabricación de papel al nivel del 0,4 % en peso de polímero activo frente a pasta de papel seca. A menos que se indique lo contrario, se añadió floculante PerForm® PC 8713 (Ashland Incorporated, Wilmington, DE) al extremo húmedo de la máquina de papel en una cantidad del 0,0125 % de pasta seca. Se determinaron las propiedades de resistencia a la tracción en seco (Método de prueba TAPPI T494, om-01) y resistencia a la tracción en húmedo. Las propiedades de resistencia a la tracción en seco de las hojas de papel preparadas con los ejemplos de la presente invención se compararon con las preparadas con Hercobond® 1000, y se expresan como % frente a Hercobond® 1000 en la tabla IV.

Tabla IV. Rendimientos de resistencia de la poliacrilamida injertada en hojas de papel

Productos	Composiciones (relación molar)	% de resistencia a la tracción en seco	% de resistencia a la tracción en húmedo
Referencia	GPAM (Hercobond® 1000)	100	100
Ejemplo 1-1	PVAm/APTAC-g-PAM (10/0,4/90)	101,2	81,4
Ejemplo 1-2	PVAm/APTAC-g-PAM (14/0,56/84)	110,4	96,5
Ejemplo 1-3	PVAm/APTAC-g-PAM (16/0,64/84)	115,2	74,8
Ejemplo 1-4	PVAm/APTAC-g-PAM (16/0,16/84)	106,6	63,5
Ejemplo 1-5	PVAm/APTAC-g-PAM (15/0,15/85)	105,3	63,8
Ejemplo 1-6	PVAm/APTAC-g-PAM (14/0,14/86)	105,2	60,8
Ejemplo 2-1	PVAm-g-PAM (10/90)	96,3	75,4
Ejemplo 2-2	PVAm-g-PAM (15/85)	106,0	121,9
Ejemplo 3-1	PVAm-g-PAM (20/80)	107,5	152,7
Ejemplo 3-2	PVAm-g-PAM (25/75)	147,7	185,5
Ejemplo 3-3	PVAm-g-PAM (50/50)	151,8	175,4
Ejemplo comparativo 1	Mezcla de PVAm y PAM (20/80)	98,9	168,0

Los datos en la tabla IV se evaluaron usando el 0,4 % en peso de polímero activo frente a pasta de papel seca a menos que se indique lo contrario.

15 La tabla IV compara varios copolímeros injertados representativos de la presente invención con una poliacrilamida glioxalada, Hercobond® 1000. Todos los copolímeros injertados de acrilamida y los polímeros de base de polivinilamina funcionalizados con cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio (APTAC) a diferentes niveles evaluados (ejemplo 1-1 a 1-6) dieron una mejor resistencia a la tracción en seco en relación con Hercobond® 1000 en la misma base activa. Los copolímeros injertados (ejemplo 1-1 a 1-6) de la presente invención también proporcionaron una resistencia a la tracción en húmedo inferior a la poliacrilamida glioxalada, Hercobond® 1000. Las composiciones de copolímero injertado de la presente invención (ejemplos 1-2 a 1-6) también proporcionaron una mayor resistencia a la tracción en seco que los copolímeros injertados de polímeros de base de acrilamida y polivinilamina que no estaban funcionalizados con APTAC pero contenían una cantidad similar de amina primaria de polivinilamina a 15-20 % molar (ejemplos 2-1, 2-2 y 3-1). El copolímero injertado con la base de polivinilamina que no estaba funcionalizada por APTAC (ejemplo 3-1) tenía una resistencia a la tracción en seco más alta que (107,5 % frente al 98,8 %) el ejemplo comparativo 1 se preparó mezclando una poliacrilamida con polivinilamina en la misma base de sólidos activos.

30 EJEMPLO 5: La tabla V demuestra que mezclar una pequeña cantidad de polímero de dispersión acuosa catiónica (Perform™ PK 2320) en una solución de polímero PVAm/APTAC-g-PAM da como resultado un producto con un drenaje sorprendentemente mejorado (ejemplos 5-2, 5-3 y 5-4 en comparación con 5-1 sin adición de dispersión catiónica).

Tabla V. Polivinilamina funcionalizada con injerto de APTAC y poliácridamida y mezclas de dispersión acuosa catiónica

Ejemplos	% molar de APTAC frente a polivinilamina	Polivinilamina/acrilamida (relación molar)	PK2320 (% en peso)*	PVAm/APTAC-g-PAM (% en peso)*	Índice de drenaje
5-1	1,0	21:79	0	0,2	126
5-2	1,0	21:79	0,0125	0,2	151
5-3	1,0	21:79	0,025	0,2	166
5-4	1,0	21:79	0,05	0,2	192
HB6363	-	-	-	0,2	204

* polímero activo frente a pasta de papel seca

5 Las tablas VI y VII contienen ejemplos comparativos de polímeros de polivinilamina funcionalizados con injerto de APTAC y poliácridamida (PVAm/APTAC-g-PAM) combinados con coaditivos como bentonita (Bentolite H disponible de BYK Additives Inc., Gonzales, TX) y sílice coloidal (PerForm® 9025 disponible de Solenis, LLC, Wilmington, DE), que se usan comúnmente como coadyuvante para el drenaje de partículas inorgánicas en la industria del papel. La tabla VIII contiene ejemplos comparativos de polímeros PVAm/APTAC-g-PAM con dispersantes catiónicos, coagulantes o floculantes añadidos tales como PerForm® PC 8229, Prestafix®PC125 y Prestafix®PC1229 disponibles de Solenis, LLC, Wilmington, DE. La tabla VI muestra solo una pequeña mejora cuando se añade bentonita a la pasta en suspensión con polímeros PVAm/APTAC-g-PAM; a diferencia de las grandes mejoras de drenaje demostradas en la tabla V. No fue posible preparar una mezcla de producto único estable con sílice porque la sílice coloidal precipitó fácilmente en presencia de las soluciones de polímero. Los datos que se muestran en la Tabla VII representan el índice de drenaje para las composiciones coaditivas de polímeros PVAm/APTAC-g-PAM y sílice coloidal. El DI se reduce con sílice añadida. La tabla VIII demuestra que los fijadores, coagulantes y floculantes alternativos no proporcionan el rendimiento de drenaje sinérgico de añadir los polímeros PVAm/APTAC-g-PAM con dispersiones acuosas catiónicas como se muestra en la tabla 5.

Tabla VI. Polivinilamina funcionalizada con injerto de APTAC y poliácridamida con coaditivo de bentonita

Ejemplos comparativos	APTAC (% molar frente a polivinilamina)	Polivinilamina/acrilamida (relación molar)	Dosificación de polímero (% en peso)*	Coaditivo de bentonita (% en peso)*	Índice de drenaje
6-1	1,7	15:85	0,2	0,4	115
6-2	1,7	25:75	0,2	0,4	123

*producto activo frente a pasta de papel seca

20 Tabla VII Polivinilamina funcionalizada con injerto de APTAC y poliácridamida (1,0 % molar de APTAC, relación de PVAm:AM de 21:79) con coaditivo de sílice

Ejemplos comparativos	PVAm/APTAC-g-PAM (% en peso)*	Dosificación de sílice (% en peso)*	Índice de drenaje
7-1	0,2	-	126
7-2	0,2	0,05	121
7-3	0,2	0,1	111
7-4	0,2	0,2	115

*producto activo frente a pasta de papel seca

Tabla VIII Polivinilamina funcionalizada con injerto de APTAC y poliacrilamida (1,0 % molar de APTAC, relación de PVAm:AM de 21:79) con coaditivos alternativos

Ejemplos comparativos	PVAm/APTAC-g-PAM (% en peso)*	Coaditivo catiónico	Dosificación de aditivo catiónico (% en peso)*	Índice de drenaje
8-1	0,2	Ninguno	Ninguno	126
8-2	0,2	PC 1279	0,050	116
8-3	0,2	PC 8229	0,025	115
8-4	0,2	PC 125	0,050	111
*producto activo frente a pasta de papel seca				

5 Ejemplo 9 Los resultados mostrados en la tabla IX demuestran la buena estabilidad de la gelificación del polímero de vinilamina funcionalizado con injerto de poliacrilamida (PVAm/APTAC-g-PAM) mezclado con una dispersión acuosa que contiene amida catiónica, tal como PK2320. Para formar el producto único mezclado, la dispersión PK2320 se mezcló lentamente en la solución de polímero de polivinilamina al % en peso de activo enumerado en la tabla. Por ejemplo, en el ejemplo 9-1, 8,2 g de PK2320 con el 28,7 % de polímeros activos se mezclaron con 91,8 g de solución de polímero PVAm/APTAC-g-PAM con el 10,3 % de activos para formar la mezcla en la que el % en peso de PK 2320 activo es del 20 % del polímero activo total en solución. Como se muestra para comparación en 9-2 y 9-3, las composiciones de una polivinilamina funcionalizada con APTAC que no se han injertado con acrilamida y mezcladas con activos de dispersión catiónica similares, gelifican dentro de los 14 días de la preparación.

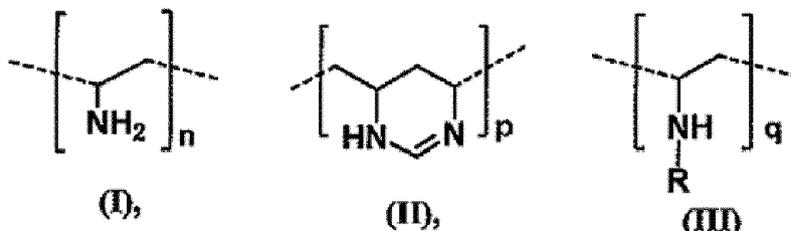
Tabla IX. Envejecimiento visual de productos combinados individuales

Ejemplos	Polímero de polivinilamina	PK2320 (% en peso)*	1 mes a 40 °C
9-1	PVAm/APTAC-g-PAM (21/1,0/79)	20,0	Fluido homogéneo
Comparativo 9-2	PVAm/APTAC (100/1,0)	17,5	Gel
Comparativo 9-3	PVAm/APTAC (100/1,0)	21,3	Gel
*% en peso activo en el producto combinado individual			

15 Aunque la presente invención se ha descrito con respecto a realizaciones particulares de la misma, es evidente que muchas otras formas y modificaciones de esta invención serán obvias para los expertos en la materia.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de copolímero injertado de un monómero de vinilo y un polímero de base funcionalizado que contiene vinilamina en la que el polímero de base funcionalizado que contiene vinilamina comprende unidades monoméricas repetitivas distribuidas al azar que tienen las fórmulas (I), (II) y (III),



en la que R es un compuesto de alquilcarbonilo α,β -insaturado que ha reaccionado mediante la adición de Michael por vinilamina en el polímero; n, p y q son los números que indican el % molar de las unidades repetitivas de fórmula (I), (II) y (III) presentes en el polímero de base funcionalizado que contiene vinilamina; y

- 10 en la que n es al menos el 5 % molar, p es del 1 % molar al 80 % molar, q es del 1 % molar al 30 % molar; en la que la relación molar del polímero de base funcionalizado que contiene vinilamina respecto al monómero de vinilo en el polímero injertado está en el intervalo de 10:90 a 50:50.

2. La composición de la reivindicación 1, en la que el monómero de vinilo se selecciona del grupo que consiste en acrilamida, ácido acrílico, metacrilamida, metacrilato de metilo, acrilonitrilo, acrilato de metilo, metacrilato de alquilo, N-(ácido 2-metilpropanosulfónico)acrilamida, N-(ácido glicólico)acrilamida, N-[3-cloruro de (propil)trimetilamonio]acrilamida, y combinaciones de los mismos; y en particular de acrilamida, metacrilamida, metacrilato de metilo y combinaciones de los mismos.

3. La composición de la reivindicación 1 o 2, en la que el compuesto de alquilcarbonilo α,β -insaturado se selecciona del grupo que consiste en acrilamida, metacrilamida, acrilamida de t-butilo, N-alquilacrilamida, N-alquilmetacrilamida, N-[3-cloruro de (propil)trimetilamonio]acrilamida, N-[3-cloruro de (propil)trimetilamonio]metacrilamida, acrilato de metilo, acrilato de alquilo, metacrilato de metilo, metacrilato de alquilo, acrilato de arilo, metacrilatos de arilo, cloruro de [2-(metacrililoiloxi)etil]-trimetilamonio, N-[3-(dimetilamino)propil]acrilamida, N-[3-(dimetilamino)propil]metacrilamida, N-etilacrilamida, acrilato de 2-hidroxi-etilo, acrilonitrilo, vinilpiridina, 1-vinil-2-pirrolidinona, cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio y combinaciones de los mismos.

4. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en la que el copolímero injertado comprende un polímero de base funcionalizado que contiene vinilamina que comprende unidades repetitivas de fórmula (I), (II) y (III) en la que n es al menos el 50 % molar, p es del 1 % molar al 30 % molar y q es del 1 % molar al 15 % molar, y en la que el monómero de vinilo es acrilamida.

5. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en la que la cantidad de compuesto de alquilcarbonilo α,β -insaturado a base de polímero que contiene vinilamina es menor del 30 % molar, particularmente menor del 20 % molar y más particularmente menor del 10 % molar.

6. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, que comprende uno o más aditivos, en particular un polímero catiónico que contiene amida.

7. La composición de la reivindicación 6, en la que la proporción del polímero catiónico que contiene amida respecto al copolímero injertado que contiene vinilamina es de 2:98 a 40:60, particularmente de 3:97 a 30:70 y más particularmente de 5:95 a 20: 80.

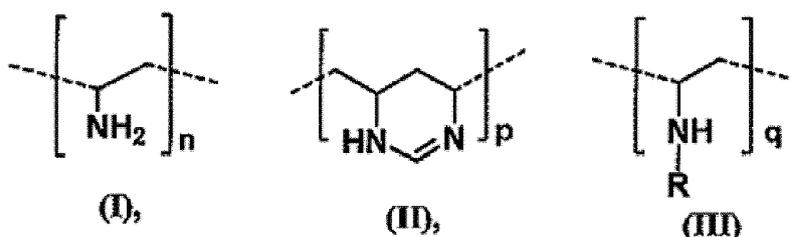
8. Un método de preparación de una composición de copolímero injertado que comprende las etapas de

(1) disolver un polímero de base funcionalizado que contiene vinilamina en un medio acuoso,

(2) ajustar el pH de 1 a 4 y

5 (3) llevar a cabo una polimerización por radicales libres a temperaturas de 30 °C a 100 °C durante de 10 minutos a 300 minutos para producir un copolímero injertado,

en el que el polímero de base funcionalizado que contiene vinilamina comprende unidades monoméricas repetitivas distribuidas al azar que tienen la fórmula (I) (II) y (III):



10 en el que R es un compuesto de alquilcarbonilo α,β -insaturado que ha reaccionado mediante la adición de Michael por vinilamina; n, p y q indican el porcentaje molar (% molar) de las unidades repetitivas de fórmula (I), (II) y (III) presentes en la polivinilamina funcionalizada;

y en el que n es al menos el 5 % molar, p es del 1 % molar al 80 % molar, q es del 1 % molar al 30 % molar.

15 9. El método de la reivindicación 8, en el que el polímero funcionalizado que contiene vinilamina es una poli(N-vinilformamida) parcial o completamente hidrolizada, copolímeros de N-vinilformamida y vinilamina, copolímeros de vinilamina y amidina, copolímeros de N-vinilacetamida y vinilamina, terpolímeros de N-vinilformamida, vinilamina y amidina, terpolímeros de N-vinilformamida, vinilamina y sales de amonio cuaternario de metilcloruro de vinilamina, terpolímeros de N-vinilformamida, vinilamina y alcohol vinílico, terpolímeros de N-vinilformamida, vinilamina y acetato de vinilo, terpolímeros de N-vinilformamida, vinilamina y acrilamida, terpolímeros de N-vinilformamida, vinilamina y acrilato, terpolímeros de N-vinilformamida, vinilamina y cloruro de dialildimetilamonio, terpolímeros de N-vinilformamida, vinilamina y vinil trimetoxisilano, copolímeros de N-vinilamina y alcohol vinílico, copolímeros de N-vinilamina y cloruro de dialildimetilamonio, copolímeros de N-vinilamina y ácido acrílico, terpolímeros de N-vinilformamida, N-vinilamina, cloruro de dialildimetilamonio y combinaciones de los mismos.

25 10. El método de la reivindicación 8 o 9, en el que el pH de la polimerización por injerto es de 2 a 4, particularmente de 3,0 a 3,8, y más particularmente de 3,2 a 3,6.

30 11. El método de la reivindicación 9 o 10, que comprende además añadir un iniciador a la reacción de polimerización, en el que el iniciador se selecciona del grupo que consiste en peróxido de hidrógeno, hidroperóxido de terc-butilo, persulfatos, iniciadores azo y sistemas iniciadores redox y combinaciones de los mismos, en particular peróxido de hidrógeno.

35 12. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 8-11, en el que las polivinilaminas funcionalizadas son aductos de Michael de polímeros que contienen vinilamina producidos haciendo reaccionar un polímero de base que contiene vinilamina seleccionado del grupo que consiste en copolímeros de poli(N-vinilformamida) parcial o completamente hidrolizados, copolímeros de N-vinilformamida y vinilamina, copolímeros de vinilamina y amidina, copolímeros de N-vinilacetamida y vinilamina, terpolímeros de N-vinilformamida, vinilamina y amidina, terpolímeros de N-vinilformamida, vinilamina y sales de amonio cuaternario de metilcloruro de vinilamina, terpolímeros de N-vinilformamida, vinilamina y alcohol vinílico, terpolímeros de N-vinilformamida, vinilamina y acetato de vinilo, terpolímeros de N-vinilformamida, vinilamina y acrilamida, terpolímeros de N-vinilformamida, vinilamina y acrilato, terpolímeros de N-vinilformamida, vinilamina, cloruro de dialildimetilamonio, terpolímeros de N-vinilformamida, vinilamina, vinil trimetoxisilano y combinaciones de los mismos, con compuestos que tienen un grupo alquilcarbonilo α,β -insaturado.

13. Un método de mejora de la resistencia en seco y/o el drenaje de un papel, cartulina o cartón que comprende:
añadir la composición de copolímero injertado de la reivindicación 1 a una materia prima de fabricación de papel;
y

5 producir el papel, cartulina o cartón.

14. El método de acuerdo con la reivindicación 13, en el que la composición se usa en combinación con uno o más aditivos, en particular una dispersión acuosa de un polímero catiónico que contiene amida.

10 15. El método de acuerdo con la reivindicación 14, en el que la proporción del polímero catiónico que contiene amida respecto al copolímero injertado que contiene vinilamina es de 2:98 a 40:60, particularmente de 3:97 a 30:70 y más particularmente de 5:95 a 20:80.

15