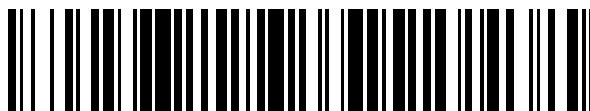


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 790 400**

51 Int. Cl.:

**C08F 220/34** (2006.01)

**C08F 8/28** (2006.01)

**D21H 17/37** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.02.2017 PCT/US2017/018025**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.08.2017 WO17146965**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.02.2017 E 17708078 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.04.2020 EP 3420005**

54 Título: **Terpolímero de poliacrilamida glioxalada, copolímero base de los mismos, composiciones que contienen los mismos, usos en la fabricación de papel y productos de los mismos**

30 Prioridad:

**26.02.2016 US 201662300144 P**

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

**27.10.2020**

73 Titular/es:

**BUCKMAN LABORATORIES INTERNATIONAL,  
INC (100.0%)  
1256 North Mclean Boulevard  
Memphis, TN 38108-0305, US**

72 Inventor/es:

**TEKOBO, SAMUEL y  
CASTER, JOHN**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 790 400 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**

Terpolímero de poliacrilamida glioxalada, copolímero base de los mismos, composiciones que contienen los mismos, usos en la fabricación de papel y productos de los mismos

5

Antecedentes de la invención

La presente invención se refiere a un terpolímero de poliacrilamida glioxalada, un copolímero base de los mismos, composiciones que contienen el terpolímero y su uso para la fabricación de papel y productos de los mismos.

10

La fabricación de papel generalmente incluye formar una composición de pulpa acuosa y luego laminar y secar la pulpa para formar un producto de papel deseado. Varios aditivos han sido utilizados para ayudar en el manejo coloidal, finos y de drenaje en el extremo húmedo de la máquina de papel. Estos aditivos han incluido materiales tales como almidón catiónico, copolímeros de bajo peso molecular de acrilamida y cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC), un terpolímero de acrilamida/DADMAC y glioxal, y otros materiales.

15

El documento de patente No. U.S. 8,435,382 se refiere a polímeros de poliacrilamida glioxalada estables al almacenamiento y composiciones acuosas con alto contenido de sólidos formuladas con ellos. El polímero de poliacrilamida glioxalada se obtiene de la reacción entre glioxal y un polímero base de poliacrilamida catiónica que comprende al menos 25% en peso de monómero catiónico. El polímero base de poliacrilamida comprende monómero de acrilamida y monómero catiónico copolimerizable con la acrilamida.

20

La publicación de la solicitud de patente No. 2011/112224 A1 se refiere a aditivos de resistencia aplicada en la superficie para papel, en donde los aditivos son una composición de recubrimiento que comprende una mezcla o combinación de una poliacrilamida casi neutra, un polímero catiónico y almidón. El polímero catiónico de las mezclas se puede preparar a partir de monómeros seleccionados de (met)acrilato de dimetilaminoetilo, cloruro de [2-(metacrililoiloxi)etil]trimetilamonio, cloruro de [3-(metacrililoilamino)propil]trimetilamonio, cloruro de [2-(acrililoiloxi)etil]trimetilamonio, cloruro de [3-(acrililoiloxi)propil]trimetilamonio, N,N-dimetilamino propil(met)acrilamida y otros mencionados en la referencia.

25

30

El documento WO 2006/068964 A1 describe ciertas resinas catiónicas reactivas que comprenden un copolímero reactivo con dialdehído producido a partir de un comonómero que es reactivo con dialdehído, un comonómero catiónico y un dialdehído. Los comonómeros catiónicos incluyen cloruro de [2-(metacrililoiloxi)etil]trimetilamonio, cloruro de [3-(metacrililoiloxi)propil]trimetilamonio, cloruro de [2-(acrililoiloxi)etil]trimetilamonio y cloruro de [3-(acrililoiloxi)propil]trimetilamonio.

35

Sería deseable proporcionar productos de poliacrilamida glioxalada que tengan una buena vida útil que pueda proporcionar propiedades optimizadas de retención y drenaje, y resistencia del papel.

40

Resumen de la presente invención

Una característica de la presente invención es proporcionar terpolímeros de poliacrilamida glioxalada que tengan buena vida útil, que pueden usarse para la fabricación de papel u otros métodos.

45

Otra característica de la presente invención es proporcionar un sistema aditivo superior para la fabricación de papel usando los terpolímeros indicados para mejorar el drenaje y la retención del extremo húmedo.

Una característica adicional de la presente invención es proporcionar un sistema aditivo superior para la fabricación de papel usando los terpolímeros indicados para proporcionar una buena resistencia a la humedad seca y/o temporal en productos de papel que los incorporan.

50

Una característica adicional de la presente invención es proporcionar un proceso para fabricar los terpolímeros de poliacrilamida glioxalada.

55

Otra característica de la presente invención es proporcionar copolímeros base de los terpolímeros de poliacrilamida glioxalada, que pueden usarse para el tratamiento de rotura en un sistema de fabricación de papel.

Las características y ventajas adicionales de la presente invención se expondrán en parte en la descripción que sigue, y en parte será evidente a partir de la descripción, o pueden aprenderse mediante la práctica de la presente invención. Los objetivos y otras ventajas de la presente invención serán realizados y alcanzados por medio de los elementos y combinaciones particularmente señalados en la descripción y las reivindicaciones adjuntas.

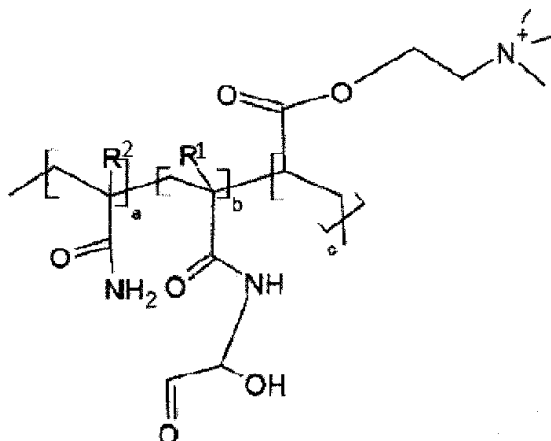
60

Para lograr estas y otras ventajas, y de acuerdo con los propósitos de la presente invención, tal como se incorpora y se describe ampliamente en el presente documento, la presente invención se refiere a un terpolímero que comprende al menos una unidad de monómero de glioxal, al menos una unidad de monómero que contiene amida primaria, y al

65

menos una unidad de monómero catiónico, en donde la al menos una unidad de monómero catiónico es o incluye una sal de alquil(met)acrilato de amonio cuaternario, teniendo dicho terpolímero la estructura (I):

(I)



5 en donde a es de 1 a 6600 unidades, b es de 1 a 3300 unidades y c es de 1 a 5300 unidades que se repiten aleatoriamente o no aleatoriamente en la estructura (I), y cada uno de R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>, que son iguales o diferentes, representan H, alquilo C<sub>1</sub>, alquilo C<sub>2</sub>, alquilo C<sub>3</sub> o alquilo C<sub>4</sub>, en donde el porcentaje en peso total de unidades a es de 17% a 23%, el porcentaje en peso total de unidades b es de 32% a 22% y el porcentaje en peso total de unidades c es de 51% a 55%, con base en el 100% del terpolímero, y en donde dicho terpolímero tiene un peso molecular promedio en peso que varía de 500,000 Daltons a 2,000,000 Daltons.

15 La presente invención se refiere además a una composición polimérica que comprende el terpolímero indicado, y un medio acuoso en el que se dispersa el terpolímero.

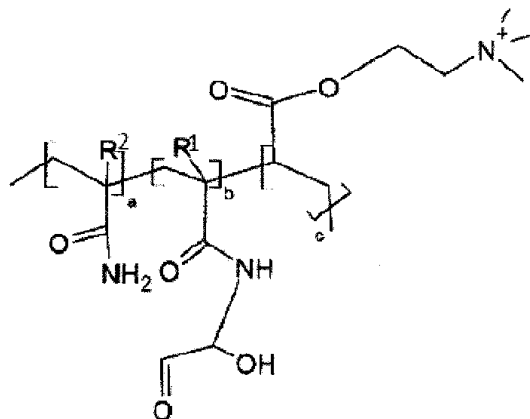
La presente invención se refiere además a un producto de papel que comprende el terpolímero indicado.

20 La presente invención se refiere además a un producto que comprende una capa de papel que contiene el terpolímero indicado, en donde el producto es láminas de papel, cartón, pañuelo de papel o tablero de pared.

La presente invención se refiere además a un proceso de fabricación de papel que comprende absorber una cantidad del terpolímero indicado sobre fibras de celulosa para la fabricación de papel en una suspensión acuosa, formar la suspensión en una banda y secar la banda.

25 La presente invención se refiere además a un proceso para preparar un terpolímero que comprende: copolimerizar de 20% a 45%, en peso, monómero que contiene amida primaria y de 30% a 55%, en peso, monómero catiónico copolimerizable con el monómero primario que contiene amida para formar un copolímero base, en donde el monómero catiónico comprende una sal de alquil(met)acrilato de amonio cuaternario; y copolimerizando el copolímero base con glioxal para formar un terpolímero, que comprende al menos una unidad de monómero de glioxal pendiente, teniendo dicho terpolímero estructura (I):

(I)



en donde a es de 1 a 6600 unidades, b es de 1 a 3300 unidades y c es de 1 a 5300 unidades que se repiten aleatoriamente o no en la estructura (I), y cada uno de R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>, que son iguales o diferentes, representan H, alquilo C<sub>1</sub>, alquilo C<sub>2</sub>, alquilo C<sub>3</sub> o alquilo C<sub>4</sub>, en donde el porcentaje en peso total de unidades a es del 17% al 23%, el porcentaje en peso total de unidades b es del 32% al 22% y el porcentaje en peso total de unidades c es del 51% al 55%, con base al 100% del terpolímero, y en donde dicho terpolímero tiene un peso molecular promedio en peso que varía de 500,000 Daltons a 2,000,000 Daltons.

Debe entenderse que tanto la descripción general anterior como la siguiente descripción detallada son solo de ejemplo y explicativas y pretende proporcionar una explicación adicional de la presente invención, como se reivindica.

Los dibujos adjuntos, que se incorporan y constituyen una parte de esta solicitud, ilustran algunas de las características de la presente invención y, junto con la descripción, sirven para explicar los principios de la presente invención.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra un esquema de reacción de una reacción de un polímero base con glioxal como un ejemplo de la presente invención.

La Figura 2 es un gráfico de barras que muestra los resultados para el tiempo de drenaje y la turbidez para pruebas a escala de mesa realizadas en pasta para molinos de papel usando un terpolímero de poliacrilamida glioxalada a diferentes dosificaciones de acuerdo con un ejemplo de la presente invención en comparación con un programa de aditivos de comparación.

La Figura 3 es un gráfico de barras que muestra los resultados para el tiempo de drenaje y la turbidez para las pruebas a escala de mesa realizadas en pasta para molinos de papel usando un terpolímero de poliacrilamida glioxalada después de un mes de almacenamiento a temperatura ambiente a diferentes dosificaciones de acuerdo con un ejemplo de la presente invención en comparación con un programa de aditivos de comparación.

La Figura 4 es un gráfico de barras que muestra los resultados de las pruebas de resistencia basadas en el índice de tracción realizado en hojas manuales obtenidas de suministros de pasta para molinos de papel tratados con terpolímero de poliacrilamida glioxalada a diferentes dosificaciones de acuerdo con un ejemplo de la presente invención en comparación con programas de aditivos de comparación con y sin enzima.

La Figura 5 es un gráfico de barras que muestra los resultados de las pruebas de resistencia basadas en el índice de explosión realizado en hojas manuales obtenidas de pasta para molinos de papel tratados con terpolímero de poliacrilamida glioxalada a diferentes dosificaciones de acuerdo con un ejemplo de la presente invención en comparación con programas de aditivos de comparación con y sin enzima.

La Figura 6 es un gráfico que muestra los resultados de las pruebas de resistencia basadas en la retención de resistencia al Aplastamiento del Anillo (%) determinado para las hojas manuales después del almacenamiento en una cámara de alta humedad, en la que las hojas manuales se obtuvieron de pasta para molinos de papel de contenedor corrugado antiguo (OCC) tratado con terpolímero de poliacrilamida glioxalada en diferentes dosificaciones de acuerdo con un ejemplo de la presente invención en comparación con los programas de aditivos de comparación y un blanco (sin polímero).

Descripción detallada de la presente invención.

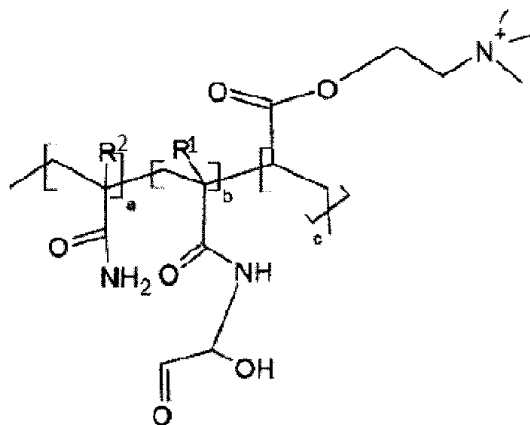
La presente invención se refiere, en parte, a terpolímeros de poliacrilamida glioxalada que pueden tener una vida útil prolongada y representan aditivos superiores para la fabricación de papel u otros procesos. Los terpolímeros de poliacrilamida glioxalada de la presente invención pueden usarse como aditivos para la fabricación de papel que proporcionan al papel resistencia y ratas de retención/drenaje (deshidratación) de fabricación de papel, que son mejores que los sistemas no tratados y pueden ser tan buenos, si no superiores, a los programas de tratamiento previos. Los esfuerzos para controlar el rendimiento de fabricación de papel pueden ser un desafío, ya que la retención del extremo húmedo, la rata de deshidratación y la turbidez u otras propiedades pueden ser propiedades competitivas. Es decir, las mejoras realizadas en uno pueden afectar negativamente a otro. El uso de los terpolímeros indicados en la presente invención puede proporcionar rendimientos bien equilibrados o mutuamente mejorados en estos y en otras propiedades de rendimiento asociadas con la fabricación de papel.

Los terpolímeros de poliacrilamida glioxalada contienen al menos una unidad de monómero de glioxal, al menos una unidad de monómero que contiene amida primaria y al menos una unidad de monómero catiónico. La al menos una unidad de monómero catiónico es o incluye una sal de alquil(met)acrilato de amonio cuaternario. Como se indicó, los terpolímeros de poliacrilamida glioxalada pueden tener una vida útil prolongada, tal como hasta aproximadamente un año (365 días) o más. Como se usa en el presente documento, "vida útil" puede referirse al período de tiempo en el que el terpolímero permanece estable, que se puede determinar midiendo la viscosidad de la solución de terpolímero hasta que la viscosidad aumenta más allá de un límite, tal como más de aproximadamente 7 cps en almacenamiento a 37°C, que puede correlacionarse con una gelificación significativa. Los terpolímeros de la presente invención pueden

aplicarse en ubicaciones habituales de tratamiento de extremo húmedo de máquinas de papel u otras ubicaciones. Como se muestra en los resultados de los experimentos descritos en el presente documento, el uso de los terpolímeros de poliacrilamida glioxalada en pasta para molinos de papel puede proporcionar papel con resistencia en seco (por ejemplo, Impacto de resistencia en seco), resistencia a la humedad temporal, retención, rata de drenaje (deshidratación) o más de uno de estos que son tan buenos, si no superiores, a los programas de aditivos comparativos que usan materiales comerciales. Se pueden obtener mayores eficiencias de retención de la fabricación de papel usando los terpolímeros de poliacrilamida glioxalada a una dosis relativamente baja, como una dosis tan baja tal como 0.1 libras/tonelada (50 ppm en peso) u otras dosificaciones. El uso de los terpolímeros de poliacrilamida glioxalada en un sistema aditivo en tratamientos de extremo húmedo, tal como una concentración de 0.01% a 5% de sustancias activas u otras concentraciones, puede disminuir la turbidez de las aguas blancas y aumentar simultáneamente las ratas de drenaje. Los terpolímeros o copolímeros base del terpolímero de la presente invención pueden usarse en el tratamiento de rotura con o sin recubrimiento en sistemas de fabricación de papel.

Como se indicó, los terpolímeros de poliacrilamida glioxalada de la presente invención contienen al menos una unidad de monómero de glioxal, al menos una unidad de monómero que contiene amida primaria y al menos una unidad de monómero catiónico, en donde la al menos una unidad de monómero catiónico es o incluye una sal de alquil(met)acrilato de amonio cuaternario. El terpolímero de poliacrilamida glioxalada tiene estructura (I):

(I)



en donde a es de 1 a 6600 unidades, b es de 1 a 3300 unidades, y c es de 1 a 5300 unidades que se repiten aleatoriamente o no aleatoriamente en la estructura (I), y R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> pueden ser iguales o diferentes y representan H, C<sub>1</sub> alquilo, alquilo C<sub>2</sub>, alquilo C<sub>3</sub> o alquilo C<sub>4</sub>. El coeficiente a puede ser de 100 a 5000 unidades (o de 50 a 6000 unidades, de 200 a 4000 unidades, de 300 a 3000 unidades, de 500 a 2500 unidades, de 750 a 2000 unidades, de 1000 a 4000 unidades, de 1500 a 4000 unidades, o de 2000 a 5500 unidades), b es de 100 a 2500 unidades (o de 50 a 3000 unidades, de 150 a 2500 unidades, de 250 a 2000 unidades, de 300 a 1500 unidades o de 500 a 1200 unidades), y c es de 100 a 4000 unidades (o de 50 a 4500 unidades, 150 a 4000 unidades, 250 a 3500 unidades, 350 a 3000 unidades, 500 a 2500 unidades, 750 a 2000 unidades o 1000 a 2000 unidades). El porcentaje en peso total (o mol) de unidades a es del 17% al 23%. El porcentaje en peso total (o mol) de unidades b es del 22% al 32%. El porcentaje en peso total (o mol) de unidades c es del 19% al 21%. El porcentaje en peso total (o mol) de unidades b puede ser del 25% al 28%. El porcentaje en peso total (o mol) de unidades c puede ser del 52% al 54%, basado en el 100% del terpolímero. Las unidades a, b y c de la estructura (I) pueden componer al menos el 60%, o al menos el 70%, o al menos el 80%, o al menos el 90%, o al menos el 95%, o al menos el 98%, o al menos el 99%, o 100% de todas (100%) de las unidades monoméricas del terpolímero de poliacrilamida glioxalada.

La estructura (I) se ilustra con la unidad a derivada de unidades de acrilamida y la unidad c derivada de unidades de etanamino, N,N,N-trimetil-2-((1-oxo-2-propenil)oxi)-cloruro. La unidad a puede derivarse de otros monómeros que contienen amida primaria, y/o la unidad c puede derivarse de otras sales de alquil(met)acrilato de amonio cuaternario, incluidas las descritas en el presente documento.

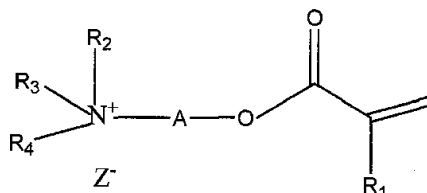
El peso molecular del terpolímero de poliacrilamida glioxalada varía de 500,000 Daltons a 2,000,000 Daltons, o de 700,000 Daltons a 1,750,000 Daltons, o de 900,000 Daltons a 1,500,000 Daltons, 1,000,000 Daltons a 1,250,000 Daltons. Todos los pesos moleculares en el presente documento son pesos moleculares promedio en peso medidos por cromatografía de permeación en gel (GPC) a menos que se indique lo contrario.

Los terpolímeros de poliacrilamida glicosilada de la presente invención incluyen unidades repetitivas de al menos uno o más compuestos monómeros que contienen amida primaria. La unidad de monómero que contiene amida primaria puede ser acrilamida, metacrilamida, etacrilamida, crotonamida, N-butil acrilamida, N-metil acrilamida, N-metil

metacrilamida, N-etil acrilamida, N-etil metacrilamida, N-isopropil (met)acrilamida, u otro compuesto de monómero de amida primaria, o cualquier combinación de los mismos. La unidad de monómero que contiene amida primaria puede ser preferiblemente acrilamida.

- 5 La sal de alquil(met)acrilato de amonio cuaternario que se puede usar para las unidades de monómero catiónico en los terpolímeros de poli(acrilamida glicoxalada de la presente invención puede tener estructura (II):

(II)



- 10 en donde R<sub>1</sub> es hidrógeno o metilo, A es un grupo alquileo de cadena lineal que tiene 2 o 3 átomos de carbono, Z es un halógeno y R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub>, que pueden ser iguales o diferentes, es un grupo alquilo C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, o C<sub>3</sub> o grupo bencilo. Z puede ser Cl, F, Br o I.

La sal de alquil(met)acrilato de amonio cuaternario puede ser:

- 15 etanaminio, N,N,N-trimetil-2-((1-oxo-2-propenil) oxi)-cloruro (también denominado como (cloruro de 2-(acrililoiloxi)etil)trimetilamonio),  
 Cloruro de (2-(metacrililoiloxi)etil)trimetilamonio,  
 Cloruro de (3-(acrililoiloxi)propil)trimetilamonio,  
 20 Cloruro de (3-(metacrililoiloxi)propil)trimetilamonio,  
 Cloruro de (2-(acrililoiloxi)etil)bencil-dimetilamonio,  
 Cloruro de (2-(metacrililoiloxi)etil)bencil-dimetilamonio,  
 Cloruro de (3-(acrililoiloxi)propil)bencil-dimetilamonio,  
 Cloruro de (3-(metacrililoiloxi)propil)bencil-dimetilamonio,

- 25 o cualquier combinación de los mismos.

La sal de alquil(met)acrilato de amonio cuaternario puede ser preferiblemente etanaminio, N,N,N-trimetil-2-((1-oxo-2-propenil) oxi)-cloruro.

- 30 Como se indica, los terpolímeros de poli(acrilamida de la presente invención están glicoxalados. La unidad b en la estructura (I) puede derivarse en parte del glicoxal. El glicoxal puede reaccionar con grupos amida en el copolímero base, tal como se describe en el presente documento, para formar un grupo glicoxalado pendiente, tal como se muestra por la estructura de la unidad b en la estructura (I). El glicoxal ("CHOCHO") es un dialdehído que tiene la estructura  
 35 O=C(H)-C(H)=OH.

- El terpolímero de poli(acrilamida glicoxalada puede ser el producto de reacción de glicoxal y un copolímero base del monómero que contiene amida primaria y el monómero catiónico (sal de alquil(met)acrilato de amonio cuaternario). El copolímero base puede estar compuesto por las unidades indicadas a y c de estructura (I). La unidad de monómero que contiene amida primaria puede proporcionar los sitios de reacción primaria en la cadena principal de polímero base a la que los sustituyentes de glicoxal pueden unirse posteriormente.

- El copolímero base, o el producto polimérico base de la copolimerización del monómero que contiene amida primaria y el monómero catiónico, para uso en la presente invención, puede prepararse mediante polimerización por radicales libres en un sistema acuoso. Para preparar un copolímero base de una composición química y distribución de monómeros deseados, el complemento completo de monómeros catiónicos, monómeros que contienen amida primaria y cualquier otro monómero que se incorpore al copolímero base se puede agregar todo a la vez al comienzo de la reacción de polimerización. Alternativamente, los monómeros catiónicos, los monómeros que contienen la amida primaria y cualquier otro monómero a incluir en el copolímero base se pueden agregar continuamente durante el transcurso del tiempo de la reacción de polimerización. Los expertos en la materia pueden reconocer otras opciones para hacer reaccionar los monómeros catiónicos con el monómero primario que contiene amida, tales como secuencialmente, lote, semi-lote y similares. Los iniciadores de radicales libres comúnmente usados que se pueden usar en la presente invención incluyen diversos peróxidos, compuestos azoicos, persulfatos de potasio y amonio, y un sistema iniciador rédox.

- 55 El producto de copolímero base puede comprender de 20% a 45%, en peso, el monómero que contiene amida primaria y de 30% a 55%, en peso, el monómero catiónico copolimerizable con el monómero que contiene amida primaria, o de 25% a 40% en peso del monómero que contiene amida primaria y del 35% al 50% en peso del monómero catiónico,

o del 30% al 35% en peso del monómero que contiene amida primaria y del 40% al 45% %, en peso, el monómero catiónico u otros valores de rango. El copolímero base puede tener un peso molecular promedio en peso que varía de 500,000 Daltons a 1,600,000 Daltons, o de 750,000 Daltons a 1,250,000 Daltons, o de 900,000 Daltons a 1,100,000 Daltons, u otros valores. El peso molecular puede verse influenciado por el cambio de la temperatura de reacción, el nivel de sólidos en la reacción, la cantidad de iniciador, la cantidad de agente de transferencia de cadena y por otros métodos utilizados por los expertos en la técnica. Los ejemplos de agentes de transferencia de cadena adecuados incluyen, pero no se limitan a, alcohol isopropílico, mercaptanos, formiato de sodio y acetato de sodio.

El copolímero base opcionalmente puede contener al menos un monómero no nucleófilo para reducir las reacciones entrecruzadas de amida-glioxal durante la glioxalación del copolímero base en una reacción posterior separada. Los ejemplos de monómeros no nucleófilos adecuados incluyen, pero no se limitan a, acetato de vinilo, N-vinilpirrolidona, N,N-dimetilacrilamida, acrilonitrilo, estireno, hidroxilalquil(met)acrilatos y similares. El porcentaje en peso de esta unidad no nucleófila puede variar de cero a 45 (por ejemplo, 0% en peso a 45% en peso, 1% en peso a 40% en peso, 5% en peso a 35% en peso, 10% en peso a 30% en peso, 15% en peso a 25% en peso, etc.), basado en el peso total del copolímero base.

El copolímero base puede aislarse de la solución de reacción después de la síntesis y secarse para proporcionar una partícula sólida seca, por ejemplo, como un polvo seco fluido, forma del producto. El copolímero base se puede aislar de la solución de reacción deshidratando el copolímero base, y se puede secar y formar un polvo mediante secado por pulverización u otras técnicas de secado conocidas. El copolímero base es estable en forma de partículas secas. En vista de esto, el copolímero base en forma de partículas sólidas secas puede manipularse, transportarse y almacenarse en menos volúmenes a granel en comparación con las dispersiones de fluidos o suspensiones del material. Otra ventaja del copolímero base es que el copolímero base se puede glioxalar en cualquier lugar. El copolímero base no necesita ser glioxalado inmediatamente después de la síntesis. El copolímero base se puede manipular y almacenar como un material estable hasta la glioxalación en una fecha posterior. El copolímero base puede estar glioxalado fuera del sitio o en el sitio (in situ) en el molino de fabricación de papel donde se aplicará. El propio copolímero base se puede aplicar como agente activo en el tratamiento de rotura en un sistema de fabricación de papel. La etapa de glioxalación se puede omitir para el tratamiento de rotura recubierto y no recubierto utilizando el copolímero base como agente activo.

Los copolímeros base están glioxalados para proporcionar terpolímeros que son particularmente adecuados para uso como aditivos para la fabricación de papel, tal como aditivos para el procesamiento de extremo húmedo y el desarrollo de resistencia del papel.

Una glioxalación de un copolímero base de acuerdo con una ilustración de ejemplo se indica esquemáticamente en la Figura 1

La acrilamida u otro monómero que contiene amida primaria en el copolímero base puede proporcionar los sitios de reacción primarios en el esqueleto del polímero base al que están unidos los sustituyentes glioxal. El glioxal puede reaccionar con los grupos amida para formar un grupo glioxalado pendiente, como se muestra en la estructura de la unidad b en la estructura (I). En otro esquema de reacción (no mostrado), el glioxal puede usarse para entrecruzar dos cadenas de esqueleto del copolímero base del terpolímero. Si se desea dicho entrecruzamiento, el copolímero base puede formularse para tener un número suficiente de acrilamida u otros monómeros que contienen amida primaria en su estructura (grupos amida pendiente) de modo que, una vez funcionalizado con glioxal, el polímero resultante pueda ser termoendurecible. Como se usa en la presente memoria, "termoendurecible" y "entrecruzamiento", y términos similares pretenden abarcar el cambio estructural y/o morfológico que ocurre, por ejemplo, por reacción química covalente o interacción iónica entre moléculas separadas en una composición. Si no se desea el entrecruzamiento en el producto terpolímero, como se indica, se pueden incorporar monómeros no nucleófilos en el copolímero base para reducir las reacciones de entrecruzamiento amida-glioxal durante la glioxalación del copolímero base.

Como método de síntesis para los terpolímeros de poli(acrilamida glioxalada de la presente invención), el copolímero base puede hacerse reaccionar con glioxal a un pH de 7 a 10 u otros valores de pH. La relación en peso del glioxal al copolímero base puede variar aproximadamente de 0.01:1 a aproximadamente 0.6:1, o de aproximadamente 0.1:1 a aproximadamente 0.3:1, respectivamente, u otras relaciones. La temperatura de reacción se puede mantener en el rango de 15°C a 50°C u otras temperaturas de reacción adecuadas. Se puede agregar un regulador para controlar el pH de la solución durante toda la reacción. Los reguladores adecuados pueden ser o incluir un fosfato de sodio, pirofosfato de sodio, bórax y/o Tris. Una vez que la solución alcanza la viscosidad deseada, se puede agregar ácido diluido para bajar el pH y detener la reacción. El pH final de la solución puede variar de 2 a 5 u otros valores de pH. Alternativamente, ya sea la solución de glioxal o la solución de copolímero base se puede agregar a la mezcla de reacción lentamente con el tiempo. Como opción, tanto el glioxal como la solución de polímero base se pueden agregar a la mezcla de reacción lentamente con el tiempo. Aún otras opciones para hacer reaccionar el glioxal y un polímero base reconocido por los expertos en la técnica pueden adaptarse para su aplicación a la síntesis de los terpolímeros de la presente invención.

Los productos de reacción de terpolímero de poli(acrilamida glicoxalada de la presente invención pueden usarse directamente de la solución de reacción, o pueden aislarse de la solución de reacción y re-dispersarse en otro medio líquido para manipulación y almacenamiento antes de su uso. Los productos de terpolímero de poli(acrilamida glicoxalada de la presente invención se pueden dispersar en un medio acuoso para proporcionar composiciones aditivas. Las composiciones de terpolímeros de poli(acrilamida glicoxalada de acuerdo con la presente invención se pueden emplear o almacenar fácilmente para su uso posterior en la fabricación de papel como una solución acuosa. Las composiciones son altamente estables al almacenamiento, incluso a temperaturas superiores a la temperatura ambiente. No es necesario agregar estabilizadores u otros aditivos que promuevan la vida de almacenamiento a las composiciones poliméricas de acuerdo con la presente invención para lograr una vida útil significativamente mejor sobre las formulaciones convencionales de copolímero de poli(acrilamida glicoxalada. Por lo tanto, como una opción, el terpolímero y/o una formulación que contiene el terpolímero tiene 0% en peso de estabilizadores, y/o depuradores, y/o surfactantes. Las composiciones de terpolímero de poli(acrilamida glicoxalada de acuerdo con la presente invención no necesitan estabilizadores extraños, depuradores de aldehído y/o surfactantes, y similares, para lograr las mejoras en la estabilidad durante el almacenamiento, aunque estos materiales no están categóricamente excluidos. Como opción, las composiciones de terpolímero de poli(acrilamida glicoxalada de la presente invención no pueden contener dichos aditivos estabilizadores o pueden estar esencialmente libres de ellos (es decir, contienen < 0.1% en peso de estabilizadores totales, depuradores (por ejemplo, depuradores de aldehído) y/o surfactantes).

Generalmente, las composiciones de terpolímero de poli(acrilamida glicoxalada de acuerdo con la presente invención, como cuando están destinadas para su uso como un agente de refuerzo de papel o aditivo de retención/drenaje, pueden tener una concentración de sólidos en un medio acuoso (por ejemplo, agua desionizada o agua corriente) de aproximadamente 1% y aproximadamente 30%, en peso, o de aproximadamente 10% a aproximadamente 30%, en peso, o de aproximadamente 11% a aproximadamente 15%, en peso o de aproximadamente 12% a aproximadamente 15%, en peso, u otros porcentajes, en peso/volumen (p/v).

Los terpolímeros de poli(acrilamida glicoxalada recién sintetizados de la presente invención pueden usarse inmediatamente o pueden almacenarse antes de su uso. Una ventaja de los terpolímeros de poli(acrilamida glicoxalada de la presente invención es que los terpolímeros pueden almacenarse de manera estable, como en composiciones acuosas, durante largos períodos de tiempo antes de su uso. El terpolímero de poli(acrilamida glicoxalada puede tener una vida útil de al menos 21 días, o al menos 30 días, o al menos 60 días, o al menos 90 días, o al menos 180 días, o hasta o más de un año (365 días o más), o períodos de tiempo más largos, o de 21 días a 365 días, o de 30 días a 365 días, o de 60 días a 365 días, o de 90 días a 365 días, o de 180 días a 365 días, o otros períodos de tiempo, tal como cuando se almacena a una temperatura de 35 a 85°F (1.7 a 29°C).

Cuando se usa una composición de terpolímero de poli(acrilamida glicoxalada de acuerdo con la presente invención en la fabricación de papel, el terpolímero se puede agregar en cualquier momento antes, durante y/o después de que se forma el papel. La composición puede añadirse convenientemente en el extremo húmedo de una instalación de fabricación de papel a las suspensiones diluidas de fibra de celulosa, normalmente en un punto en el que se añaden convencionalmente resinas de resistencia en húmedo. Alternativamente, la composición se puede agregar a un papel preparado previamente mediante acolchado, aspersión, inmersión y/o impresión y similares.

Cuando se usa como un aditivo de extremo húmedo, el terpolímero puede ponerse en contacto con papel o cartón haciendo pulpa en un material de pulpa antes de drenar para proporcionar una suspensión de pulpa tratada, luego drenar la suspensión de pulpa y formar una suspensión de pulpa tratada drenada en papel o cartón. El terpolímero se puede usar en un proceso de extremo húmedo de fabricación de papel que comprende absorber una cantidad del terpolímero en fibras de fabricación de papel de celulosa en suspensión acuosa, formar la suspensión en una banda y secar la banda. Las fibras de fabricación de papel de celulosa pueden comprender rotura.

La cantidad del terpolímero usado puede ser una cantidad efectiva para aumentar al menos una propiedad de papel seleccionada de retención, tasa de drenaje o resistencia en seco del papel o retención de resistencia en seco de alta humedad, en comparación con el papel hecho con la suspensión en ausencia del terpolímero. La cantidad del terpolímero puede ser efectiva para aumentar al menos una propiedad del papel (por ejemplo, tasa de retención o drenaje o resistencia en seco del papel) en una cantidad de al menos 10%, o al menos 12.5%, o al menos 15%, o al menos 20%, o al menos 30% u otros aumentos, en comparación con el papel hecho con la suspensión en ausencia del terpolímero. La cantidad del terpolímero puede ser efectiva para aumentar al menos una propiedad del papel (por ejemplo, tasa de retención o drenaje) en una cantidad de al menos 50%, o al menos 60%, o al menos 70%, o al menos 80%, o al menos 90%, o al menos 100%, u otros aumentos, en comparación con el papel hecho con la suspensión en ausencia del terpolímero. Como ejemplo, la propiedad de papel lograda puede ser una retención porcentual de aplastamiento del anillo (o retención de alta resistencia a la humedad) de al menos 30% (cuando se almacena a alta humedad durante al menos 24 horas) en comparación con la resistencia en seco original. Esta retención del porcentaje de aplastamiento del anillo (o retención de alta resistencia a la humedad) puede ser de al menos 40%, al menos 50%, al menos 60%, al menos 70% o al menos 75%, como de 30% a 80% o de 40% a 80%, o de 50% a 80%, o de 60% a 80%.

La composición se puede agregar a la pulpa de papel en un amplio rango de valores de pH. La composición se puede agregar a la pulpa de papel a un pH de aproximadamente 5 a aproximadamente 8, tal como un pH de 5.5 a 7.0 u otros



valores de pH. Las composiciones descritas anteriormente pueden ser fácilmente absorbidas por las fibras de celulosa a estos valores de pH.

Se puede proporcionar un producto de papel que comprende el terpolímero de poliacrilamida glioxalada de la presente invención. El producto puede comprender al menos una capa de papel o banda que contiene el terpolímero de poliacrilamida glioxalada, tal como láminas de papel, cartón, pañuelo de papel o tablero de pared. La composición no se limita al tratamiento de ningún tipo particular de papel y puede encontrar aplicación en papel Kraft, papel de sulfito, papel semiquímico, papel reciclado y similares, incluido el papel producido con pulpa blanqueada, pulpa sin blanquear o combinaciones de los mismos.

La cantidad añadida de terpolímero de poliacrilamida glioxalada puede ser tan baja como aproximadamente 0,03% en peso del peso seco de las fibras de celulosa, y puede ser aproximadamente 10% en peso o menor o mayor. Se puede usar una cantidad en el intervalo de aproximadamente 0.1% en peso a 5% en peso del peso del papel seco. La cantidad añadida de terpolímero de poliacrilamida glioxalada, en base sólida, puede expresarse en términos de aproximadamente 0.1 libras a aproximadamente 10 libras (lb) de terpolímero/tonelada de fibra seca, o de aproximadamente 0.1 lb. a aproximadamente 5 lb. de terpolímero/tonelada de fibra seca, o de aproximadamente 0.1 lb. a aproximadamente 3 lb. de terpolímero/tonelada de fibra seca, o de aproximadamente 0.1 lb. a aproximadamente 2 lb. de terpolímero/tonelada de fibra seca, o de aproximadamente 0.1 lb. a aproximadamente 1 lb. de terpolímero/tonelada de fibra seca, donde 1 libra/tonelada es de 500 ppm en peso.

La presente invención se aclarará además mediante los siguientes ejemplos, que están destinados a ser puramente de ejemplo de la presente invención, en los que todos los porcentajes, partes, relaciones y similares son proporciones en peso a menos que se especifique lo contrario.

### Ejemplos

En estos experimentos, se preparó un copolímero base a partir de acrilamida y monómeros de sal de alquil(met)acrilato de amonio cuaternario, y el copolímero base resultante fue glioxalado. El terpolímero de poliacrilamida glioxalada resultante se probó en cuanto a resistencia en seco y en húmedo, retención de agua, drenaje y vida útil (estabilidad).

#### Ejemplo 1

##### Síntesis de copolímero base

En un recipiente de reacción, equipado con un condensador de reflujo, agitador y termómetro, se agregaron con agua, formiato de sodio y una primera porción de etanaminio, N,N,N-trimetil-2-(((1-oxo-2-propenilo)oxi)-cloruro, referido en la presente memoria por la abreviatura "DMAEAQ" (solución acuosa de DMAEAQ al 40% en peso). Luego se calentó el recipiente a 55°C y se mantuvo a esta temperatura. Al recipiente se le añadió lentamente acrilamida ("Am"), una porción adicional (2da) de DMAEAQ y persulfato de amonio. El tiempo de adición de acrilamida y DMAEAQ fue de 300 minutos y el tiempo de adición de persulfato de amonio fue de 330 minutos. La acrilamida era una solución acuosa de Am al 40-55% en peso. La porción adicional de DMAEAQ se agregó durante este período de adición de 300 minutos. La mezcla de reacción se calentó luego a 70°C durante 1 hora adicional y luego se enfrió. El copolímero base se aisló de la solución de reacción por deshidratación, y se secó y se transformó en un polvo mediante secado por pulverización. La Tabla 1 enumera las dosificaciones de adición de todos los compuestos utilizados en la síntesis del copolímero base.

Tabla 1. Dosificaciones de preparación de copolímero base y MW

	Agua (g)	Formiato de sodio (g)	DMAEAQ, 1° (g)	Acrilamida (g)	DMAEAQ, Segundo (g)	Persulfato de amonio (g)	Total DMAEAQ (% en peso)	Peso molecular promedio en peso (Da)
Copolímero base	1000	2	20	50	20	(2% en agua)	40	2M

## Ejemplo 2

## Glioxalación

- 5 Las composiciones se prepararon a partir del copolímero base en polvo seco de acrilamida: etanaminio, N,N,N-trimetil-2-((1-oxo-2-propenil) oxi)-cloruro ("Am: DMAEAQ") que se preparó en el Ejemplo 1.

Una cantidad del copolímero base de polvo seco del Ejemplo 1 se redujo en un recipiente de reacción mezclando el copolímero base en polvo, glioxal y pirofosfato de sodio (como regulador) durante no más de una hora a una temperatura de 25°C-30°C. Después de 60 minutos de mezcla, el pH de la mezcla de reacción se elevó a 9 usando solución de hidróxido de sodio (NaOH al 2%). Una vez que la viscosidad de la mezcla alcanzó aproximadamente 100 cp, se añadió agua de dilución y el pH de la solución se redujo a 2,5 inmediatamente usando ácido sulfúrico (2%) para detener la reacción entre el glioxal y el grupo amida pendiente. El producto de terpolímero se almacenó a 25°C en un medio acuoso hasta la prueba adicional, como se describe en los siguientes ejemplos. La Tabla 2 enumera las dosificaciones de todos los componentes utilizados para la glioxalación. El producto de la reacción fue una composición acuosa que contenía el polímero de poli(acrilamida glioxalada como contenido activo en el mismo.

Tabla 2. Dosificaciones de glioxalación.

Producto AM:Gly:DMAEAQ	Agua (g)	Copolímero base (g)	Glioxal (40%) (g)	Pirofosfato de sodio (g)	Agua de dilución (g)	Contenido activo final (% en peso)
	900	40	20	2	60	4

## 20 Ejemplo 3

## Pruebas de rendimiento

- 25 Las preparaciones de papel y las pruebas de rendimiento se llevaron a cabo con el producto terpolímero de poli(acrilamida glioxalada del Ejemplo 2 como sigue. Una libra/tonelada es 500 ppm en peso.

## Pruebas de retención, drenaje y turbidez

- 30 El producto terpolímero del Ejemplo 2, muestra designada (1225-42), se aplicó a la pasta obtenida de un molino de fabricación de papel comercial. El rendimiento en 0.5, 0.1, 0.2, 0.3 y 0.4 libras secas de terpolímero/tonelada de fibra seca se comparó con un programa de comparación que era una combinación de X911 (2 lb./ton)/BFL5132 (1.3 lb./ton)/BFL5504 (2.6 lb./ton). BUFLOC® 5132 (poliamina catiónica) y BUFLOC® 5504 (polímero catiónico) están disponibles en Buckman Laboratories International, Inc. (Memphis, Tennessee, EE. UU.). X911 es para comparación, y es un producto disponible comercialmente.

- 35 El drenaje y la retención se determinaron usando un probador de drenaje/retención Mutek DFR-4. Un proceso de deshidratación más rápido indica una mayor tasa de producción y un menor consumo de energía durante el proceso de secado del papel. En una prueba típica, se añadieron 800 mL de pasta a un probador de drenaje/retención Mutek DFR-4 y luego se desgarró a 550 rpm durante cinco segundos. El programa de aditivo de comparación o terpolímero se añadió luego a la pasta y la suspensión se mezcló a 550 rpm durante cinco segundos adicionales. Luego se detuvo la mezcla y se registró el tiempo de drenaje de 550 mL de agua a través de un alambre en malla 60. La turbidez del filtrado se registró usando un turbidímetro HACH 2100. Una turbidez más baja indica una mayor eficiencia de retención.

- 45 Como se muestra en la figura 2, el gráfico de barras muestra el tiempo de drenaje y los resultados de turbidez para la pasta tratada con terpolímero (1225-42) seco a 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 lb/tonelada. En cada dosificación, las barras se agrupan en conjuntos de tres, en donde la barra izquierda es para un cambio del 150%, la barra central es para un cambio del 250% y la barra derecha es para un cambio del 350%. La línea en la figura 2 es para turbidez. Los resultados varían con una notable mejora del 60-85% en el tiempo de drenaje y la turbidez en comparación con un programa de comparación. Como se muestra en los resultados en la figura 3, se mejoró el drenaje y la retención utilizando el terpolímero. El primer programa de aditivos de comparación en el eje X (X911 / BFL5132 y BFL 5504) representa el punto de referencia de comparación para el programa de drenaje y retención. Todos los datos se compararon con la comparación y se informaron como porcentaje de cambio.

- 55 La evaluación de retención de mesa y drenaje de agua anterior se repitió usando el mismo suministro de pasta para molino de fabricación de papel después de un mes (aproximadamente 28 días) de almacenamiento de la misma composición de terpolímero (muestra 122542) y programa de comparación a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C). La figura 3 muestra los resultados de retención/drenaje y turbidez de este estudio para el terpolímero (Am: Gly: DMAEAQ) ("1225-42") con dosificaciones nuevamente establecidas en 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 y 0.5 lb/ton en seco, y para los del programa de comparación (X911/BFL5132/BFL5504) en las dosificaciones indicadas de sus componentes  
60 (todo en libras/tonelada). Los resultados de este estudio mostraron excelentes resultados, similares al primer estudio

(Figura 2), que demostró la repetibilidad de los resultados. Los resultados de estos estudios también mostraron que el producto terpolímero (1225-42) mejoró significativamente la retención y el drenaje hasta una mejora del 80%.

Pruebas de resistencia

5 Pruebas de resistencia a la tracción: se realizaron pruebas de resistencia a la tracción tanto en seco como en húmedo. Además, las pruebas de resistencia al estallido de Mullen (seco) y las pruebas de aplastamiento del anillo (húmedas) se realizaron en hojas manuales tratadas con terpolímero (1225-42) y otras tratadas con programas de comparación, que fueron 911/BFL5132/BFL5504 y BBD408/MP830/BFL5504 en las dosificaciones indicadas en las Figuras 4 y 5  
10 (todo en libras/tonelada). BBD408 es BUBOND® 408, que está disponible en Buckman Laboratories International, Inc. MP830 está disponible comercialmente.

Preparación de hoja manual.

15 Las hojas manuales se prepararon usando pasta obtenida del mismo molino de fabricación de papel, que se preparó esencialmente de acuerdo con el método estándar Tappi T205, con las siguientes modificaciones:

(1) Se añadió 1% en peso de terpolímero o programa de comparación, según corresponda, a 0,5% en peso de pasta bajo cizallamiento. (2) Se prepararon cuatro hojas manuales de tres gramos en un molde de hoja manual estándar.  
20 (3) Después de dos prensas húmedas, las hojas manuales se secaron durante 15 minutos en un secador de velocidad Emerson (Modelo 130) a 105°C. Se mantuvieron 4 kg de peso en el secador durante el proceso de secado. (4) Las hojas manuales obtenidas se acondicionaron en una sala de humedad constante (50% de humedad, 23°C) durante 15 horas antes de la prueba.

25 Hoja manual de propiedades físicas.

Las pruebas de resistencia a la tracción (en seco) y resistencia a la rotura (Mullen) se llevaron a cabo con base en los métodos estándar Tappi T494 y T220, respectivamente. Para las pruebas de tensión en húmedo, cada muestra se corta para tener una pulgada de ancho. Después de remojar en agua desionizada durante 60 segundos, la muestra se extrae a un índice de 1 pulgada/min y se registra la carga en la falla.  
30

La figura 4 ilustra el impacto del terpolímero (1225-42) en la mejora de la resistencia a la tracción a dosificaciones de 0.1 y 0.2 lb./tonelada en comparación con el programa de comparación resistencia/retención y drenaje (911/BFL5132/BFL5504). Además, el terpolímero (1225-42) se comparó con un programa alternativo de ayuda de resistencia/retención (BBD 408, MP 830 y BFL 5504).  
35

La figura 5 ilustra el impacto del terpolímero (122542) en la mejora de la resistencia al estallido en dosificación de 0.1 y 0.2 lb./tonelada en comparación con el programa de comparación resistencia/retención y drenaje (911/BFL5132/BFL 5504). Además, como se indicó, el terpolímero (1225-42) se comparó con un programa alternativo de ayuda de resistencia/retención de comparación (BBD 408, MP 830 y BFL 5504).  
40

Los resultados de estos estudios mostrados en las Figuras 4 y 5 demuestran que las formulaciones de terpolímeros preparadas de acuerdo con la presente invención son efectivas para el manejo de extremo húmedo de los programas de retención, drenaje y resistencia.  
45

Ejemplo 4

Pruebas de rendimiento

50 Se realizaron preparaciones de papel adicionales y pruebas de rendimiento con el producto terpolímero de poliacrilamida glicoxalada del Ejemplo 2 como sigue. Una libra/tonelada es 500 ppm en peso.

Pruebas de resistencia

55 Se realizaron pruebas de retención de alta resistencia a la humedad en seco. Las pruebas de Aplastamiento del Anillo se llevaron a cabo en hojas manuales tratadas con el producto terpolímero del Ejemplo 2, designado BLX14348 para este ejemplo, y otras tratadas con programas de comparación (controles positivos) y un blanco (un control sin polímero). El rendimiento a 0.1, 0.2, 0.4 y 0.7 libras de terpolímero seco (BLX14348)/tonelada de fibra seca se comparó con BB408 y XP3106 a las dosificaciones indicadas en la FIG. 6 (todo en libras/tonelada). BB408 es BUBOND® 408,  
60 que está disponible en Buckman Laboratories International, Inc. XP3106 es para comparación, y es un producto disponible comercialmente. BB408 se usó a 8 lb./ton y XP3106 se usó a 15 lb./ton. La hoja manual en blanco (control), como se indica, no se trató con polímero.

Preparación de hoja manual.

65

Las hojas manuales se prepararon usando pasta de contenedores de cartón corrugado antiguo (OCC) obtenido de un molino de fabricación de papel comercial, que de otro modo se prepararon esencialmente de la misma manera que las hojas manuales en el Ejemplo 3.

5 Hoja manual de propiedades físicas.

Se realizaron pruebas de Aplastamiento del Anillo (TAPPI T818) en muestras originales de todos los tipos indicados de las hojas manuales, y las muestras restantes de las hojas manuales se almacenaron en una cámara de alta humedad (%HR) durante al menos 24 horas. Después de alcanzar una humedad objetivo para todas las muestras almacenadas, se realizó una prueba de Aplastamiento del anillo para todas las muestras almacenadas. La retención de la resistencia al Aplastamiento del anillo (%) se determinó con base en una comparación matemática de los valores de resistencia originales y los valores de resistencia almacenados para cada tipo de hoja manual que se probó. Se determinaron los valores medios del % de retención del Aplastamiento del Anillo para cada tipo de hoja manual. Los resultados se muestran en la Figura 6)

Los resultados en la Figura 6 muestran que las hojas manuales tratadas con un terpolímero de la presente invención tenían una mayor retención de resistencia a la humedad en seco en comparación con las hojas manuales tratadas con los compuestos de comparación y el blanco. La retención de resistencia excedió el 70% de la resistencia en seco original de la hoja manual a la dosificación más alta probada del terpolímero de la presente invención. La retención de resistencia fue al menos aproximadamente un 10% mayor o más en todas las dosificaciones probadas del terpolímero de la presente invención en comparación con las retenciones de resistencia de los compuestos de comparación, y al menos aproximadamente un 30% mayor o más en todas las dosificaciones probadas de terpolímero de la presente invención en comparación con la resistencia a la retención del blanco. Los resultados de estos estudios mostrados en la Figura 6 muestran que las formulaciones de terpolímero preparadas de acuerdo con la presente invención pueden ser eficaces para su uso en envases de papel donde se desean productos que permitan que las propiedades físicas del cartón permanezcan sin cambios, por ejemplo, sin colapsar, después de que el cartón absorbe la humedad del aire en condiciones de alta humedad durante el almacenamiento.

La presente invención puede incluir cualquier combinación de estas diversas características o realizaciones anteriores y/o a continuación como se establece en oraciones y/o párrafos. Cualquier combinación de características descritas en el presente documento se considera parte de la presente invención y no se pretende ninguna limitación con respecto a las características combinables.

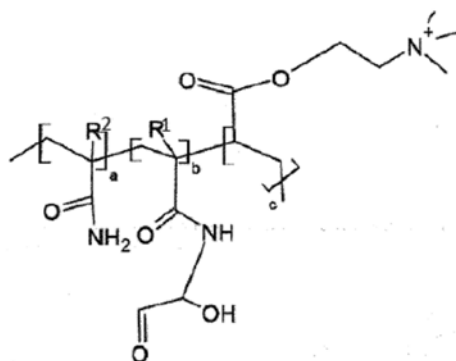
Además, cuando una cantidad, concentración u otro valor o parámetro se da como un rango, rango preferido o una lista de valores preferibles superiores y valores preferibles inferiores, debe entenderse que revela específicamente todos los rangos formados a partir de cualquier par de cualquier límite de rango superior o valor preferido y cualquier límite de rango inferior o valor preferido, independientemente de si los rangos se divulgan por separado. Cuando se enumera en el presente documento un rango de valores numéricos, a menos que se indique lo contrario, el rango tiene la intención de incluir los puntos finales del mismo, y todos los enteros y fracciones dentro del rango. No se pretende que el alcance de la invención se limite a los valores específicos mencionados al definir un rango.

Otras realizaciones de la presente invención serán evidentes para los expertos en la técnica a partir de la consideración de la presente especificación y práctica de la presente invención descrita en el presente documento.

## REIVINDICACIONES

1. Un terpolímero que comprende al menos una unidad de monómero de glicolal pendiente, al menos una unidad de monómero que contiene una amida primaria y al menos una unidad de monómero catiónico, en donde la al menos una unidad de monómero catiónico es una sal halógena de alquil(met)acrilato de amonio cuaternario, dicho terpolímero tiene estructura (I):

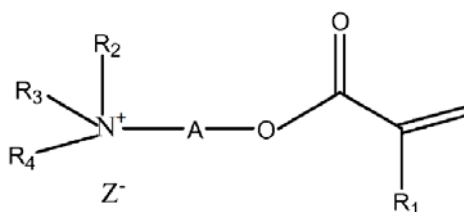
(I)



- 10 en donde a es de 1 a 6600 unidades, b es de 1 a 3300 unidades, y c es de 1 a 5300 unidades que se repiten aleatoriamente o no aleatoriamente en la estructura (I), y cada uno de  $R^1$  y  $R^2$ , que son iguales o diferentes, representan H, alquilo  $C_1$ , alquilo  $C_2$ , alquilo  $C_3$  o alquilo  $C_4$ , en el que el porcentaje en peso total de unidades a es del 17% al 23%, el porcentaje en peso total de unidades b es del 32% al 22% y el porcentaje en peso total de las unidades c son del 51% al 55%, con base en el 100% del terpolímero, y en donde dicho terpolímero tiene un peso molecular promedio en peso que varía de 500,000 Daltons a 2,000,000 Daltons, medido por GPC.

2. El terpolímero de la reivindicación 1, en el que la al menos una unidad de monómero que contiene amida primaria es acrilamida.
3. El terpolímero de la reivindicación 1, en el que la sal halógena de alquil(met)acrilato de amonio cuaternario tiene estructura (II):

(II)



- 25 en donde  $R_1$  es hidrógeno o metilo, A es un grupo alquileo de cadena lineal que tiene 2 o 3 átomos de carbono, Z es un halógeno, y cada uno de  $R_2$ ,  $R_3$ , y  $R_4$ , que son iguales o diferentes, es un grupo alquilo  $C_1$ - $C_3$  o grupo bencilo.

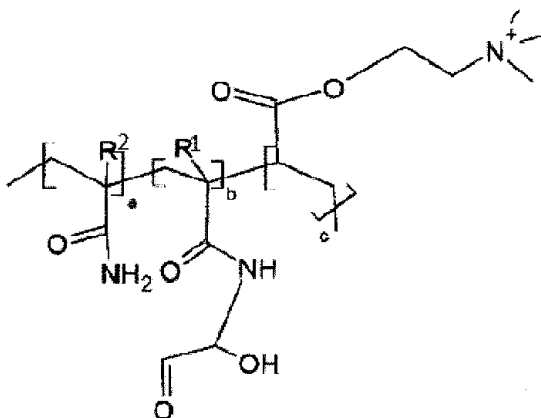
4. El terpolímero de la reivindicación 1, en el que la sal de alquil(met)acrilato de amonio cuaternario es etanamino, N,N,N-trimetil-2-((1-oxo-2-propenil)oxi)-cloruro, cloruro de (2-(metacrililoixi)etil)trimetilamonio, cloruro de (3-(acrililoixi)propil)trimetilamonio, cloruro de (3-(metacrililoixi)propil)trimetilamonio, cloruro de (2-(acrililoixi)etil)encil-dimetilamonio, cloruro de (2-(metacrililoixi)etil)encil-dimetilamonio, cloruro de (3-(acrililoixi)propil)encil-dimetilamonio, cloruro de (3-(metacrililoixi)propil)encil-dimetilamonio, o cualquier combinación de los mismos.

5. El terpolímero de la reivindicación 1, en el que la sal de alquil(met)acrilato de amonio cuaternario es etanolminio, N,N,N-trimetil-2-((1-oxo-2-propenil)oxi)-cloruro.

6. El terpolímero de la reivindicación 1, en el que la unidad de monómero que contiene amida primaria es acrilamida, metacrilamida, etacrilamida, crotonamida, N-butil acrilamida, N-metil acrilamida, N-metil metacrilamida, N-etil acrilamida, N-etil metacrilamida, N-isopropil (met)acrilamida, o cualquier combinación de los mismos.

7. Una composición polimérica que comprende un terpolímero de la reivindicación 1 y un medio acuoso en el que se dispersa el terpolímero.
8. Un producto de papel seleccionado entre láminas de papel, cartón, pañuelo de papel o tablero de pared que comprende el terpolímero de la reivindicación 1.
9. Un producto que comprende una capa de papel que contiene el terpolímero de la reivindicación 1, en el que el producto es lámina de papel, cartón, pañuelo de papel o tablero de pared.
10. Un proceso de fabricación de papel que comprende absorber una cantidad del terpolímero de la reivindicación 1 sobre fibras de fabricación de papel de celulosa en suspensión acuosa, formando la suspensión acuosa en una banda y secando la banda, en donde la cantidad de terpolímero es efectiva para aumentar la retención, la rata de drenaje o resistencia en seco del papel en comparación con el papel hecho con la suspensión sin el terpolímero.
11. El proceso de la reivindicación 10, en el que el papel comprende de 0.1 libra a 1 libra de terpolímero/tonelada de fibra seca (50 a 500 ppm en peso).
12. El proceso de la reivindicación 10, en el que el terpolímero se ha almacenado de 21 a 365 días a una temperatura de 35 a 85°F (1.7°C a 29°C) antes de dicha absorción.
13. El proceso de la reivindicación 10, en el que las fibras de fabricación de papel de celulosa comprenden rotura.
14. El proceso de la reivindicación 10, en el que el terpolímero se pone en contacto con papel o cartón que hace pulpa en un material de pulpa antes de drenar para proporcionar una suspensión de pulpa tratada, luego drena la suspensión de pulpa y forma una suspensión de pulpa tratada drenada en papel o cartón.
15. Un proceso para hacer un terpolímero que comprende:
- copolimerizar de aproximadamente 20% en peso a aproximadamente 45% en peso de monómero que contiene amida primaria y de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 55% en peso de monómero catiónico, que es copolimerizable con el monómero que contiene amida primaria, para formar un copolímero base, en el que el monómero catiónico comprende una sal halógena de alquil(met)acrilato de amonio cuaternario; y
- copolimerizar el copolímero base con glioxal para formar un terpolímero que comprende al menos una unidad de monómero de glioxal pendiente, teniendo dicho terpolímero estructura (I):

(I)



- en donde a es de 1 a 6600 unidades, b es de 1 a 3300 unidades y c es de 1 a 5300 unidades que se repiten aleatoriamente o no aleatoriamente en la estructura (I), y cada uno de R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>, que son iguales o diferentes, representan H, alquilo C<sub>1</sub>, alquilo C<sub>2</sub>, alquilo C<sub>3</sub> o alquilo C<sub>4</sub>, en el que el porcentaje en peso total de unidades a es del 17% al 23%, el porcentaje en peso total de unidades b es del 32% al 22% y el porcentaje en peso total de las unidades c son del 51% al 55%, con base en el 100% del terpolímero, y en donde dicho terpolímero tiene un peso molecular promedio en peso que varía de 500,000 Daltons a 2,000,000 Daltons.

FIG. 1

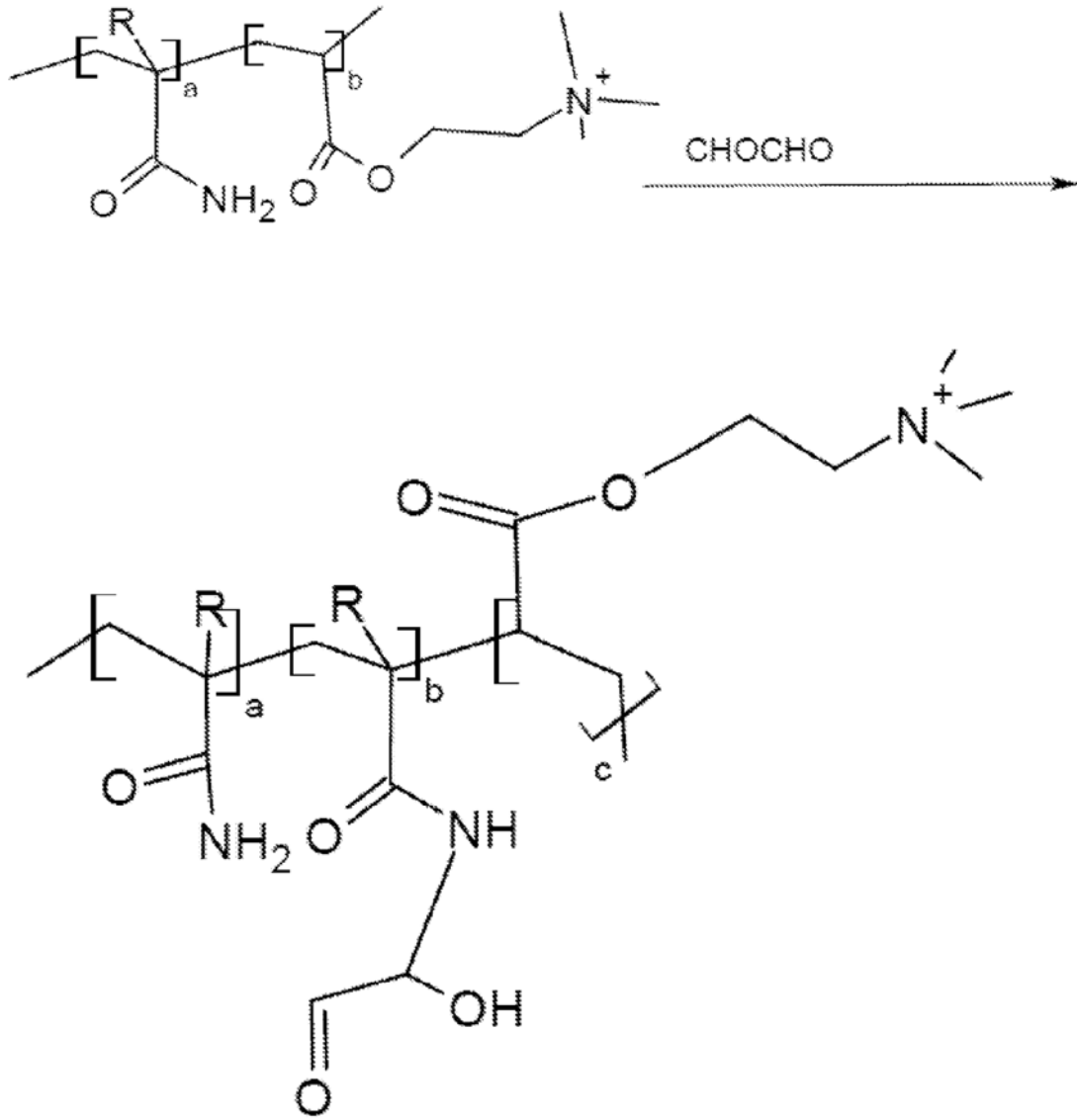




FIG. 2

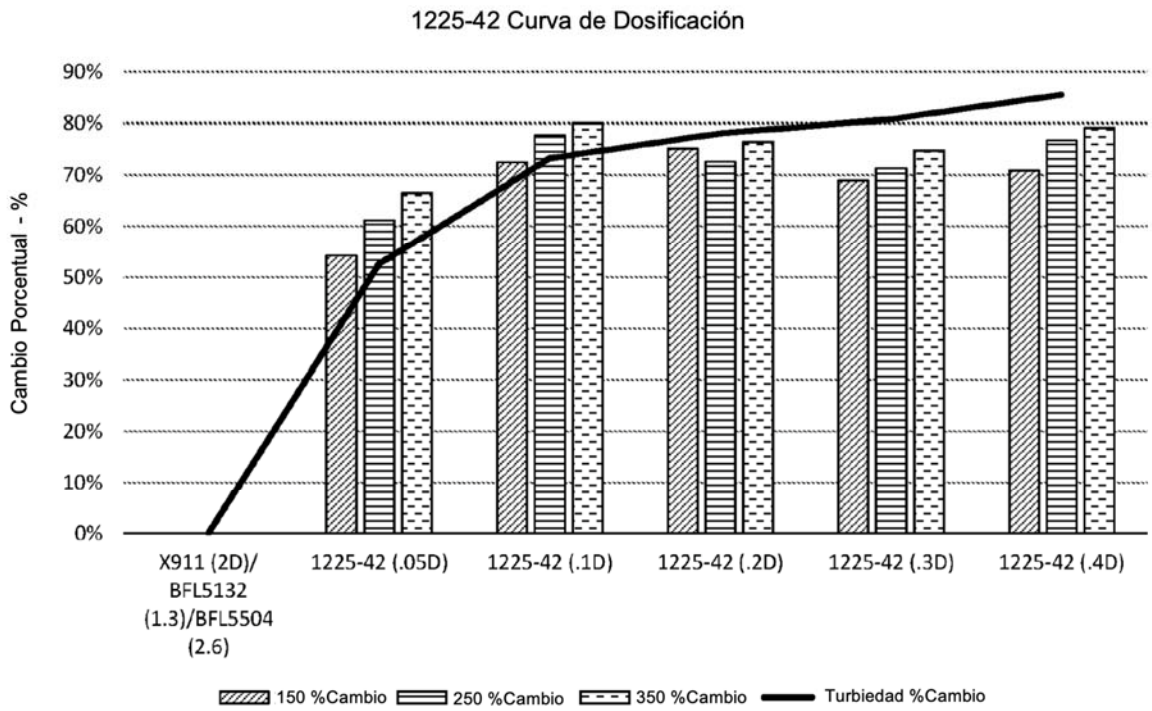


FIG. 3

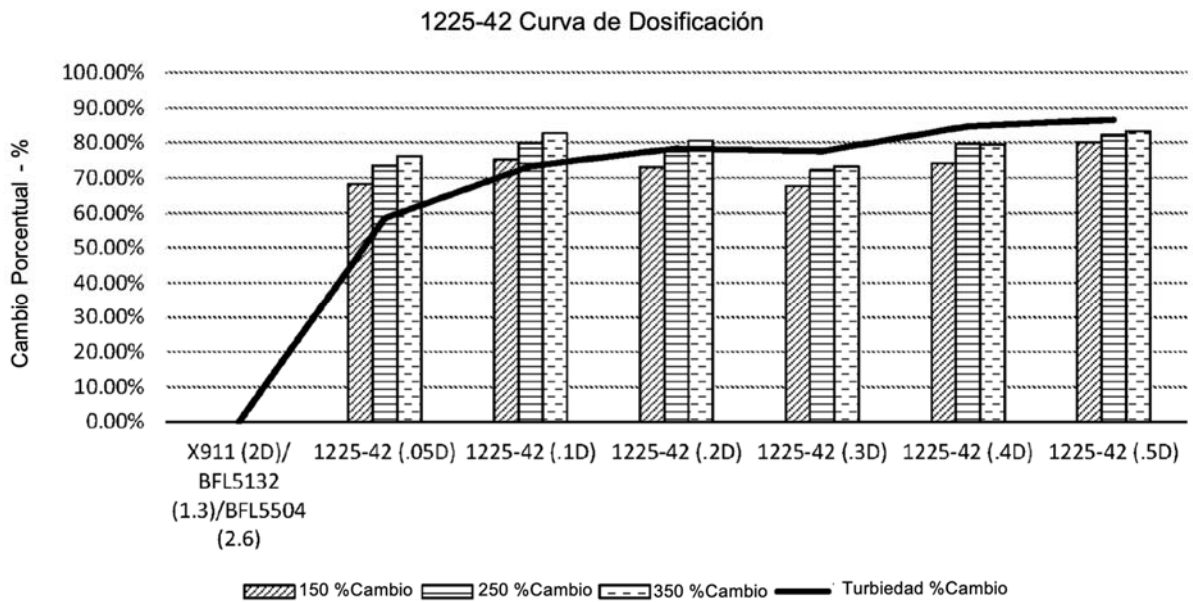


FIG. 4

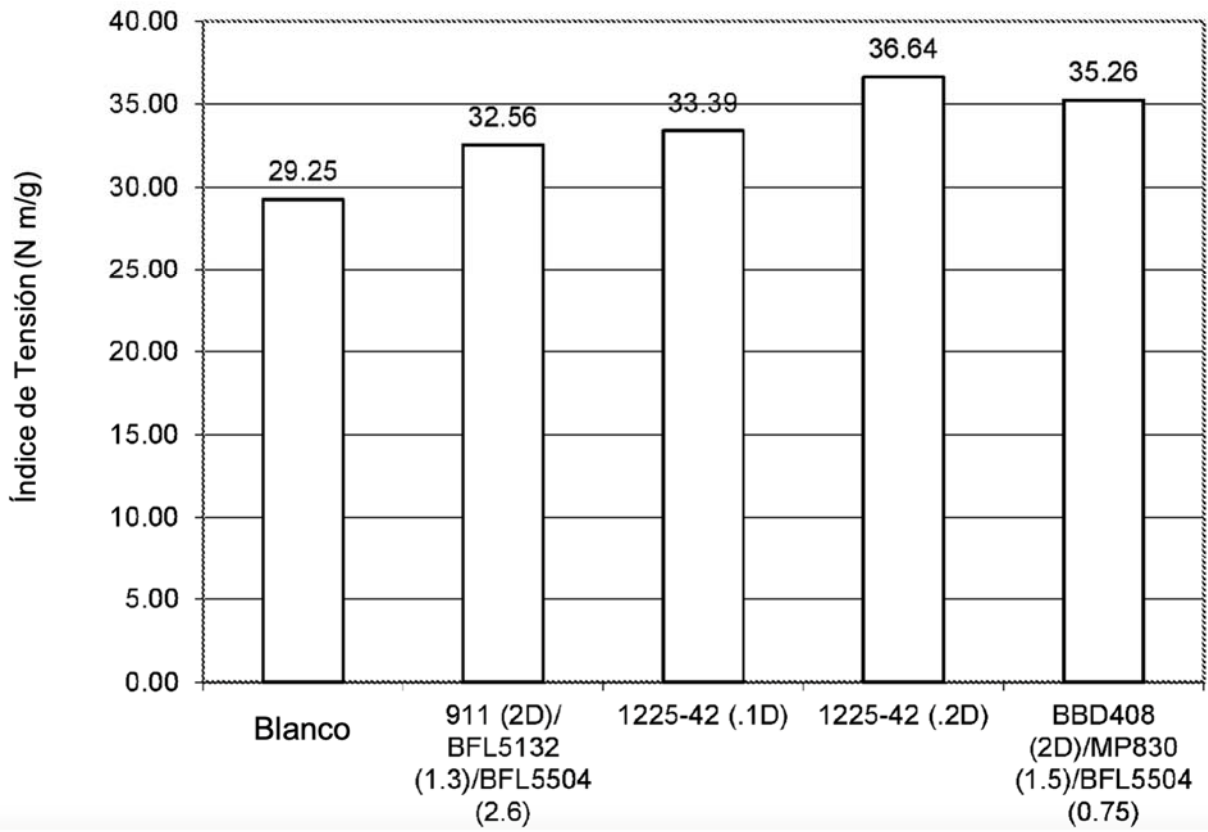


FIG. 5

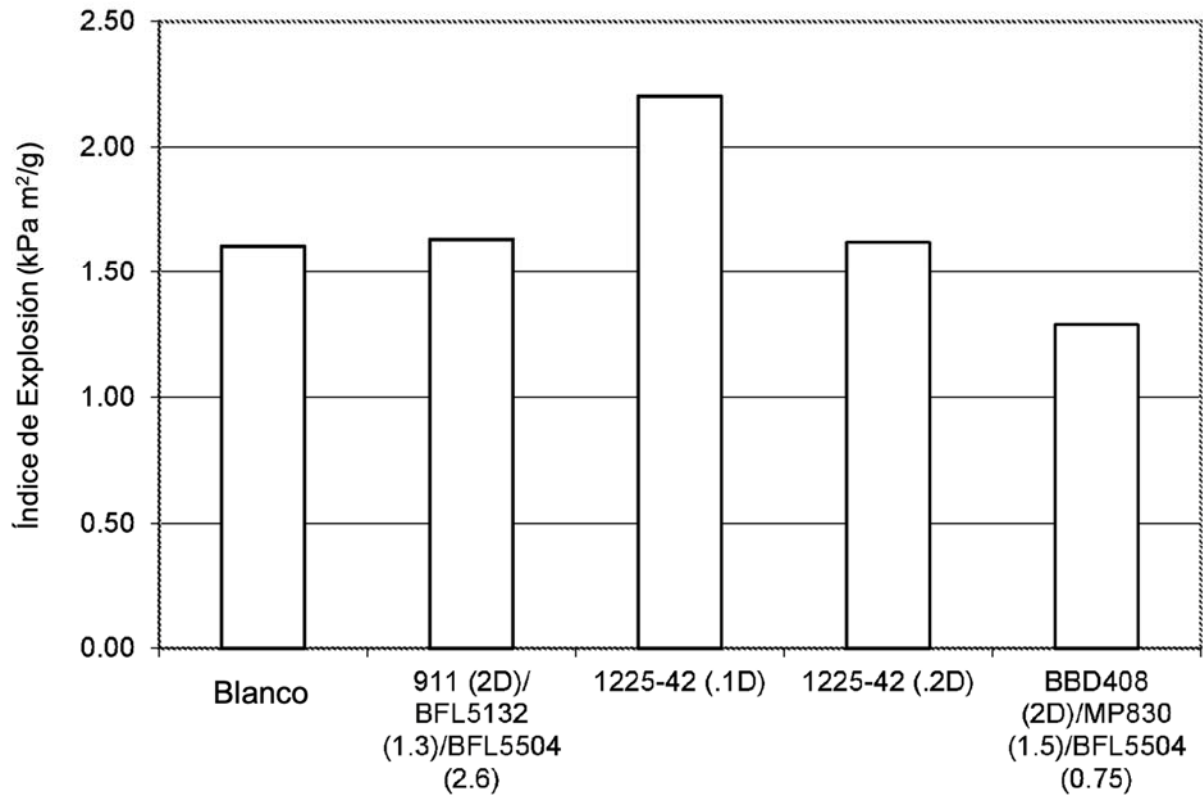


FIG. 6

