

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 979 284**

51 Int. Cl.:

D21H 17/34	(2006.01)	D21H 23/04	(2006.01)
D21H 17/37	(2006.01)	D21H 23/24	(2006.01)
D21H 17/44	(2006.01)		
D21H 17/45	(2006.01)		
D21H 17/47	(2006.01)		
D21H 17/54	(2006.01)		
D21H 17/55	(2006.01)		
D21H 19/20	(2006.01)		
D21H 19/24	(2006.01)		
D21H 21/20	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.01.2018** **PCT/IB2018/000067**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **26.07.2018** **WO18134675**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.01.2018** **E 18711393 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.03.2024** **EP 3571348**

54 Título: **Resina de resistencia en húmedo temporal de alto peso molecular para papel**

30 Prioridad:

18.01.2017 US 201762447615 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.09.2024

73 Titular/es:

SOLENIS TECHNOLOGIES CAYMAN, L.P.
(100.0%)
P.O.Box 309, Ugland House, South Church Street
George Town, Grand Cayman, KY1-1104 Cyaman,
KY

72 Inventor/es:

WRIGHT, MATTHEW

74 Agente/Representante:

DÍAZ DE BUSTAMANTE TERMINEL, Isidro

ES 2 979 284 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

Resina de resistencia en húmedo temporal de alto peso molecular para papel

5 ANTECEDENTES

En la discusión que sigue, se hace referencia a ciertos productos y/o métodos. Sin embargo, las siguientes referencias no deben interpretarse como una admisión de que estos productos y/o métodos constituyen técnica anterior. Los solicitantes se reservan expresamente el derecho de demostrar que dichos productos y/o métodos no califican SE como técnica anterior.

- 10 Ha sido un conocimiento bien establecido, así como una práctica comercial, usar poliacrilamida glioxalada en una variedad de calidades de papel para proporcionar al papel resistencia en seco y en húmedo temporal. Por ejemplo, la poliacrilamida glioxalada puede aumentar la resistencia en húmedo inicial de muchos pañuelos de papel domésticos que entran en contacto con el agua durante su uso. Las resinas de resistencia en húmedo aplicadas al papel son del tipo "permanente" o "temporal"; estos términos se refieren a cuánto tiempo el papel conserva su
- 15 resistencia en húmedo después de la inmersión en agua. La retención de la resistencia en húmedo es una propiedad deseable para algunos productos de papel. Sin embargo, los productos de papel con retención de resistencia en húmedo permanente pueden ser degradables sólo en condiciones severas, por lo tanto, la retención de resistencia en húmedo puede plantear un problema de eliminación para dichos productos de papel. Por consiguiente, las resinas de resistencia en húmedo temporal son deseables para usos de papel sanitario o desechable para los cuales es deseable una resistencia en húmedo inicial seguida de una disminución de la resistencia en húmedo.

- 20 En la técnica se conocen métodos para preparar polímeros de poliacrilamida glioxalados para su uso como resinas de resistencia en húmedo temporal. La patente estadounidense N.º 3.556.932 divulga la síntesis y el uso de polímeros de vinilamida iónicos solubles en agua que son termoendurecibles debido al contenido de glioxal que ha reaccionado. La patente estadounidense N.º 3.556.932 divulga polímeros de poliacrilamida que tienen, antes de la glioxalación, un peso molecular en el intervalo de 7.000 a 20.000 Dalton. Se dice que los polímeros glioxalados, cuando se aplican al papel, le confieren resistencia en húmedo, y se dice que el papel resultante posee la propiedad de perder una parte de su resistencia en húmedo cuando se sumerge en agua durante un período de tiempo moderado. Específicamente, se muestra que el papel elaborado con los copolímeros glioxalados descritos pierde aproximadamente el 50 % de su resistencia en húmedo inicial después de humedecerse durante 30 minutos.

- 25 La patente estadounidense N.º 4.605.702 divulga la síntesis y el uso de copolímeros glioxalados como aditivos de resistencia en húmedo temporal en la fabricación de papel. Los copolímeros de la patente estadounidense N.º 4.605.702, que se producen a partir de acrilamida y un comonomero catiónico, tienen un peso molecular (antes de la glioxalación) de aproximadamente 500 a aproximadamente 6000. Los polímeros ejemplificados varían de 1700 a 5520 Dalton de peso molecular (antes de la glioxalación). La patente estadounidense N.º 4.605.702 enseña que los productos de papel producidos con los copolímeros glioxalados, tras la inmersión en agua neutra a temperatura ambiente, presentan pérdidas de resistencia en húmedo superiores al 60 %. La pérdida de resistencia en húmedo para productos de papel preparados a partir de los polímeros ejemplificados varía del 63,5 al 75,6 % después de inmersión en agua neutra durante 16 horas. Se afirma que los copolímeros de la patente estadounidense N.º 4.605.702 se distinguen de los copolímeros la patente estadounidense N.º 3.556.932, porque la resistencia en húmedo impartida por los copolímeros glioxalados de la patente estadounidense N.º 4.605.702 disminuye más rápidamente en comparación con los copolímeros glioxalados divulgados en la patente estadounidense N.º 3.556.932. La patente estadounidense N.º 4.605.702 atribuye la diferencia en el rendimiento de estos materiales a diferencias en el peso molecular de los copolímeros antes de la glioxalación, donde un peso molecular más bajo como se usa en la patente estadounidense N.º 4.605.702, se muestra que proporciona una velocidad más rápida de
- 30
- 35
- 40
- 45 disminución de la resistencia en húmedo.

- Un inconveniente de los copolímeros glioxalados divulgados en la patente estadounidense N.º 4.605.702 es que su eficiencia para generar resistencia en húmedo inicial es significativamente menor que la de los copolímeros divulgados en la patente estadounidense N.º 3.556.932. Los datos presentados en la patente estadounidense N.º 4.605.702 ilustra que los copolímeros glioxalados divulgados deben añadirse en una dosis de dos a cuatro veces la dosis de copolímero glioxalado de la patente estadounidense N.º 3.556.932 para lograr el mismo nivel de resistencia en húmedo inicial en el producto de papel.
- 50

- La patente estadounidense N.º 7.727.359 divulga una resina termoendurecible que comprende una mezcla de productos de reacción de una primera cadena principal de poliacrilamida parcialmente glioxalada, una segunda cadena principal de poliacrilamida y un componente de glioxal. Se afirma que la resina produce sustratos fibrosos que tienen propiedades de tracción en húmedo temporal del mismo orden de magnitud que las divulgadas en la patente estadounidense N.º 4.605.702, pero la resistencia a la tracción en seco es intermedia a la de las patentes estadounidenses N.º 3.556.932 y 4.605.702.
- 55

El documento EP2386580A2 divulga una composición de polímero termoendurecible de polivinilamida glioxalado sustancialmente acuosa que comprende un producto de reacción de un polímero de vinilamida y glioxal, en donde el polímero de vinilamida tiene un peso molecular promedio de al menos aproximadamente 30.000 a al menos aproximadamente 5.000.000, en donde al menos el 40 % en peso del glioxal total y se ha consumido sustancialmente no contiene líquido orgánico.

La técnica anterior ha demostrado así que la velocidad de disminución de la resistencia en húmedo es inversamente proporcional al peso molecular del polímero de partida, de modo que sólo se pueden obtener altas velocidades de disminución con polímeros de partida de bajo peso molecular. Por tanto, para producir aditivos de copolímero glioxalado que presenten una alta velocidad de disminución de la resistencia en húmedo, los procesos de la técnica anterior se limitan al uso de polímeros de partida de acrilamida catiónicos de bajo peso molecular. Sin embargo, también se ha demostrado que la eficiencia para generar resistencia en húmedo es también inversamente proporcional al peso molecular del polímero de partida utilizado, de modo que los polímeros de bajo peso molecular dan como resultado aditivos con poca eficiencia para generar resistencia en húmedo.

Sigue existiendo una necesidad insatisfecha en la técnica de polímeros resistentes en húmedo con propiedades mejoradas para su uso en productos de papel, tales como papel higiénico, pañuelos faciales, toallas de papel y similares. La presente divulgación aborda esta necesidad.

RESUMEN

El siguiente resumen no es una descripción general extensa. No se pretende identificar elementos clave o críticos de las diversas realizaciones, ni delinear su alcance.

La presente divulgación se refiere a polímeros de vinilamida glioxalados con altas propiedades de disminución de resistencia en húmedo, que también presentan una alta eficiencia de generación de resistencia en húmedo. Los polímeros de vinilamida glioxalados se preparan mediante un proceso que utiliza copolímeros de vinilamida catiónicos de alto peso molecular dando como resultado una composición que comprende polímero de vinilamida glioxalado en un medio acuoso. La composición de copolímero de vinilamida glioxalado imparte ventajosamente a un producto de papel que comprende el copolímero de vinilamida glioxalado una combinación única de una alta disminución de la resistencia en húmedo junto con la generación de resistencia en húmedo con un alto nivel de eficiencia. Se proporciona un método para preparar los copolímeros de vinilamida glioxalados, así como métodos para su uso.

Se proporciona una composición de copolímero glioxalado reactivo frente a la celulosa que comprende un medio acuoso y de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 4 % en peso, de aproximadamente el 0,25 a aproximadamente el 4 % en peso, de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 3 % en peso, o de aproximadamente el 1,5 al 2,5 % en peso de un copolímero de vinilamida glioxalado reactivo frente a la celulosa, basándose en el peso total del medio acuoso,

en donde: el copolímero de vinilamida glioxalado se obtiene mediante reacción en un medio de reacción acuoso de glioxal y un copolímero de vinilamida catiónico; variando un peso seco de glioxal:copolímero catiónico en el medio de reacción acuoso entre de aproximadamente 5 a aproximadamente 40 de glioxal y de aproximadamente 95 a aproximadamente 60 de copolímero de vinilamida catiónico, entre de aproximadamente 10 a aproximadamente 30 de glioxal y de aproximadamente 90 a aproximadamente 70 de copolímero de vinilamida catiónico, entre de aproximadamente 20 a aproximadamente 25 glioxal y de aproximadamente 80 a aproximadamente 75 de copolímero de vinilamida catiónico, o entre aproximadamente 23 de glioxal y aproximadamente 77 de copolímero de vinilamida catiónico; teniendo el medio de reacción acuoso una concentración de sólidos totales de aproximadamente el 0,3 a aproximadamente el 3,0 %, de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 2,5 %, de aproximadamente el 0,65 % a aproximadamente el 2 %, de aproximadamente el 0,75 % a aproximadamente el 2 %, de aproximadamente el 0,75 a aproximadamente el 1,5 %, o de aproximadamente el 0,75 a aproximadamente el 1 %; teniendo el copolímero de vinilamida catiónica un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 15.000 Dalton a aproximadamente 46.100 Dalton, superior a de 20.000 Dalton a aproximadamente 46.100 Dalton, superior a de 20.000 Dalton a aproximadamente 25.000 Dalton, o de aproximadamente 20.500 Dalton, basándose en el peso total del copolímero de vinilamida catiónico antes de la reacción con glioxal, y compuesto por de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 95 % en peso de monómero de haluro de dialildimetilamonio y de aproximadamente el 95 a aproximadamente el 5 % en peso de monómero de acrilamida, de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 25 % en peso de monómero de haluro de dialildimetilamonio y de aproximadamente el 95 a aproximadamente el 75 % en peso de monómero de acrilamida, de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 15 % en peso de monómero de haluro de dialildimetilamonio y de aproximadamente el 95 a aproximadamente el 55 % en peso de monómero de acrilamida, de aproximadamente el 7,5 a aproximadamente el 92,5 % en peso de monómero de haluro de dialildimetilamonio y de aproximadamente el 92,5 a aproximadamente el 7,5 % en peso de monómero de acrilamida, de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 90 % en peso de monómero de haluro de dialildimetilamonio y de aproximadamente el 90 a aproximadamente el 10 % en peso de monómero de acrilamida, de aproximadamente el 15 a aproximadamente el 85 % en peso de monómero de haluro de dialildimetilamonio y de aproximadamente el 85 a aproximadamente el 15 % en peso de monómero de acrilamida, de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 60 % en peso de monómero de haluro de dialildimetilamonio y de

aproximadamente el 80 a aproximadamente el 40 % en peso de monómero de acrilamida, o de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 40 % en peso de monómero de haluro de dialildimetilamonio y de aproximadamente el 80 a aproximadamente el 60 % en peso de monómero de acrilamida, basándose en el peso total del copolímero catiónico antes de la glioxalación.

- 5 Se proporciona la composición de copolímero de vinilamida glioxalado reactivo frente a la celulosa que comprende un medio acuoso y de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 4 % en peso de un copolímero de vinilamida glioxalado reactivo frente a la celulosa, basándose en el peso total del medio acuoso, en donde el copolímero de vinilamida glioxalado se obtiene mediante reacción en un medio de reacción acuoso de glioxal y un copolímero de vinilamida catiónico, variando un peso seco de glioxal:copolímero catiónico en el medio de reacción acuoso entre de
- 10 aproximadamente 5 a aproximadamente 40 de glioxal y de aproximadamente 95 a aproximadamente 60 de copolímero de vinilamida catiónico, teniendo el medio de reacción acuoso una concentración de sólidos totales de aproximadamente el 0,3 a aproximadamente el 3,0 %, teniendo el copolímero de vinilamida catiónico un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 15.000 Dalton a aproximadamente 46.100 Dalton basándose en el peso total del copolímero de vinilamida catiónico antes de la reacción con glioxal, y compuesto por de
- 15 aproximadamente el 5 a aproximadamente el 95 % en peso de monómero de haluro de dialildimetilamonio y de aproximadamente el 95 a aproximadamente el 5 % en peso de monómero de acrilamida, basándose en el peso total del copolímero catiónico antes de la glioxalación.

- Se proporciona un método para preparar una composición de copolímero glioxalado reactivo frente a la celulosa que comprende: hacer reaccionar una mezcla de reacción sustancialmente acuosa de un copolímero de vinilamida catiónico y glioxal a un peso seco de glioxal:copolímero catiónico en el medio de reacción acuoso que varía entre de
- 20 aproximadamente 5 a aproximadamente 40 de glioxal y de aproximadamente 95 a aproximadamente 60 de copolímero de vinilamida catiónico, teniendo el medio de reacción acuoso una concentración de sólidos totales de aproximadamente el 0,3 a aproximadamente el 3,0 %, teniendo el copolímero de vinilamida catiónico un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 15.000 Dalton a aproximadamente 46.100 Dalton basándose en el peso total del copolímero de vinilamida catiónico antes de la reacción con glioxal y comprendiendo de
- 25 aproximadamente el 5 a aproximadamente el 95 % en peso de monómero de haluro de dialildimetilamonio y de aproximadamente el 95 a aproximadamente el 5 % en peso de monómero de acrilamida, basándose en el peso total del copolímero catiónico antes de la glioxalación y a un pH de reacción de 8,5 a 12. También se proporciona una composición de copolímero glioxalado reactivo frente a la celulosa preparada mediante este método.

- 30 Además se proporciona un método para fabricar papel que comprende uno de: (a) combinar la composición de copolímero glioxalado de la divulgación y fibras de celulosa; o (b) aplicar la composición glioxalada de la divulgación a un papel húmedo o seco.

- Se proporciona un aditivo o recubrimiento para resistencia del papel que comprende la composición de copolímero glioxalado de la divulgación. Además se proporciona un recubrimiento con o que comprende la composición de
- 35 copolímero glioxalado de la divulgación.

Debe entenderse que tanto la descripción general anterior como la siguiente descripción detallada son ilustrativas y explicativas y pretenden proporcionar una explicación adicional de los compuestos, composiciones y métodos divulgados.

DESCRIPCIÓN

- 40 Sigue existiendo una necesidad de polímeros resistentes en húmedo con propiedades mejoradas para su uso en productos de papel, tales como papel higiénico, pañuelos faciales, toallas de papel y similares. La presente divulgación aborda esta necesidad proporcionando polímeros de acrilamida glioxalados de resistencia en húmedo con propiedades de alta disminución de resistencia en húmedo, que también presentan una alta eficiencia de desarrollo de resistencia en húmedo, y un método para prepararlos.
- 45 Los copolímeros de acrilamida glioxalados fabricados mediante el proceso divulgado presentan una disminución de la resistencia en húmedo que es sustancialmente igual a la conseguida con los copolímeros divulgados en la patente estadounidense N.º 4.605.702 y, además, la eficiencia del desarrollo de resistencia en húmedo inicial a partir de los copolímeros divulgados del proceso divulgado es notablemente mayor que la demostrada por los copolímeros de la patente estadounidense N.º 4.605.702. Además, la eficiencia de desarrollo de resistencia en húmedo de los
- 50 copolímeros de acrilamida glioxalados preparados mediante el proceso divulgado también es mayor que la de los copolímeros divulgados en la patente estadounidense N.º 3.556.932.

Se proporcionan métodos de uso de los copolímeros de acrilamida glioxalada de resistencia en húmedo en productos de papel, junto con los productos de papel así fabricados.

DEFINICIONES

- 55 Como se usan en este documento, cada uno de los siguientes términos tiene el significado asociado a él en esta sección. A lo largo de la divulgación están presentes definiciones adicionales.

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

El término "aproximadamente" lo entenderán los expertos en la materia y variará en cierta medida dependiendo del contexto en el que se use. Como se usa en el presente documento, el término "aproximadamente" significa que el número que se describe puede desviarse en más o menos un cinco por ciento del número. Por ejemplo, "aproximadamente 250 g" significa entre 237,5-262,5 g. Cuando el término "aproximadamente" se usa en un intervalo, entonces el límite inferior puede ser de hasta menos el 5 % del número inferior y el límite superior puede extenderse hasta más el 5 % del número superior. Por ejemplo, un intervalo de aproximadamente 100 a aproximadamente 200 g indica un intervalo que se extiende desde tan sólo 95 g hasta 210 g.

Intervalos: a lo largo de esta divulgación, se pueden presentar diversos aspectos de la divulgación en un formato de intervalo. Debe entenderse que la descripción en formato de intervalo es simplemente por conveniencia y brevedad y no debe interpretarse como una limitación inflexible del alcance de la divulgación. Por consiguiente, se debe considerar que la descripción de un intervalo ha divulgado específicamente todos los subintervalos posibles, así como los valores numéricos individuales dentro de ese intervalo. Por ejemplo, se debe considerar que la descripción de un intervalo tal como de 1 a 6 tiene subintervalos específicamente divulgados tales como de 1 a 3, de 1 a 4, de 1 a 5, de 2 a 4, de 2 a 6, de 3 a 6, etc., así como números individuales dentro de ese intervalo, por ejemplo, 1, 2, 2,7, 3, 4, 5, 5,3 y 6. Esto se aplica independientemente de la amplitud del intervalo.

Para los fines de esta divulgación, el producto de los métodos para preparar un aducto de polivinilamida funcionalizado reactivo frente a la celulosa que comprende hacer reaccionar una mezcla de reacción sustancialmente acuosa de copolímero de vinilamida y un agente reactivo frente a la celulosa se denomina indistintamente "aducto", "aducto formado" o "aducto de polivinilamida funcionalizado reactivo frente a la celulosa".

El término "agente reactivo frente a la celulosa" se refiere a un compuesto que contiene dos o más grupos funcionales capaces de formar enlaces covalentes con celulosa, por ejemplo, un dialdehído. El glioxal y el glutaraldehído son dialdehídos de ejemplo.

Los términos "vinilamida" y "acrilamida", como se usan en el presente documento, se refieren a cualquier monómero vinílico que contenga una funcionalidad amida incluyendo, pero sin limitación, acrilamida, metacrilamida, N-metilacrilamida o cualquier otra acrilamida sustituida.

Los términos "copolímero de vinilamida de partida", "copolímero de acrilamida de partida", "copolímero de vinilamida principal" y "copolímero de acrilamida principal" se refieren a un polímero que comprende monómeros vinílicos usados en la preparación de un aducto de polivinilamida funcionalizado reactivo frente a la celulosa.

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

El término "copolímero catiónico" se refiere al copolímero de vinilamida de partida antes de la glioxalación. Los copolímeros catiónicos pueden incluir monómeros no iónicos y aniónicos siempre que la carga agregada del copolímero sea catiónica.

Para los fines de esta divulgación, la reacción de los grupos amida colgantes de los copolímeros de vinilamida de partida con glioxal (un tipo de agente reactivo frente a la celulosa) se denomina "reacción de glioxalación" o simplemente "glioxalación". El producto de la reacción de glioxalación se denomina indistintamente "polivinilamida glioxalada", "poliacrilamida glioxalada", "copolímero de polivinilamida glioxalado", "polímero de poliacrilamida glioxalado", "aducto de polivinilamida glioxalado" y "aducto de poliacrilamida glioxalado".

Como se usa en el presente documento, "G-PAM" o "g-pam" es una abreviatura de polímero de poliacrilamida glioxalado.

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

El término "mezcla de reacción sustancialmente acuosa" se refiere a la formación de aductos llevada a cabo en condiciones en las que la presencia de aceites orgánicos no excede el peso del polímero de vinilamida. Por ejemplo, la formación de aductos puede llevarse a cabo en condiciones en las que el peso total de los aceites orgánicos sea menos del 50 % en peso del polímero de vinilamida, es menos de aproximadamente 20 % en peso del polímero de vinilamida, menos del 10 % en peso del polímero de vinilamida, menos de aproximadamente el 5 % en peso del polímero de vinilamida, o menos de aproximadamente el 1 % en peso del polímero de vinilamida. Como alternativa, el medio de reacción sustancialmente acuoso está exento de aceite.

La "concentración de sólidos totales" de la mezcla de reacción de glioxalación se refiere al "% en peso del copolímero de vinilamida y glioxal" antes de la reacción (es decir, antes de la formación del aducto) y se define como

sigue:

$$\% \text{ en peso de sólidos totales} = \frac{\text{masa del copolímero de vinilamida y glioxal}}{\text{masa de la mezcla de reacción de glioxalación}} \quad \text{Ec. 1}$$

en donde la "masa de la mezcla de reacción de glioxalación" incluye los disolventes.

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

5 "Peso molecular" como se usa en esta divulgación se refiere al peso molecular promedio en peso (Mw). A menos que se indique lo contrario, todo el peso molecular se mide en unidades de Dalton. El peso molecular se puede determinar mediante métodos estándar tales como cromatografía de permeación en gel (GPC). Por ejemplo, el peso molecular promedio en peso puede determinarse mediante técnicas de calibración convencionales usando tampón acetato y las siguientes columnas de polihidroxilo hidrófilo: dos (2) columnas PL Aquagel-OH MIXED (7,5 mm x 300 mm, 8 micras) usadas en serie, y una precolumna PL Aquagel-OH (7,5 mm x 50 mm, 8 micras). Todas estas columnas están disponibles de Agilent Technologies. Se pueden usar patrones de óxido de polietileno y polietilenglicol para calibrar el conjunto de tres columnas.

10 Los términos "concentración de copolímero de vinilamida" y "concentración de copolímero de acrilamida" se refieren a la concentración del copolímero de partida antes de la reacción con el agente reactivo frente a la celulosa (es decir, antes de la formación del aducto).

15 Como se usa en el presente documento, "desarrollo de resistencia en húmedo inicial", "eficiencia del desarrollo de resistencia en húmedo" y "generación de resistencia en húmedo" se refieren a la cuantificación de la resistencia en húmedo impartida al papel como resultado de la adición de un aditivo polimérico de refuerzo en húmedo. La resistencia en húmedo inicial, como se usa en el presente documento, se puede medir mediante la técnica de medición estandarizada descrita en los ejemplos.

20 Como se usan en el presente documento, "resistencia en húmedo temporal" y "disminución de la resistencia en húmedo" se refieren al cambio en la resistencia en húmedo residual impartida al papel como resultado de la adición de un aditivo polimérico de refuerzo en húmedo, en función de la cantidad de tiempo que el papel ha sido rehumedecido. Por ejemplo, una "disminución de la resistencia en húmedo de 5 minutos" se refiere a la disminución de la resistencia en húmedo determinada después de que el papel se haya rehumedecido durante 5 minutos. La disminución de la resistencia en húmedo se puede evaluar mediante la técnica de medición descrita en los ejemplos.

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

DESCRIPCIÓN DETALLADA

La presente divulgación proporciona un copolímero de vinilamida glioxalado reactivo frente a la celulosa, así como una composición que comprende un medio acuoso que contiene el copolímero de vinilamida glioxalado. En el presente documento se divulga un proceso para glioxalar copolímeros de acrilamida que se descubrió inesperadamente que permite el uso de copolímeros de peso molecular relativamente alto (peso molecular medido antes de la glioxalación) en productos de papel, al mismo tiempo que proporciona una alta velocidad de disminución de la resistencia en húmedo con el tiempo en el producto de papel. Se ha descubierto que una combinación de: 1) peso molecular del copolímero de vinilamida de partida; 2) concentración de copolímero de vinilamida en una solución de reacción; 3) proporción de polímero de acrilamida catiónico respecto a reticulante de dialdehído; y 4) pH de reacción, proporciona esta combinación única de propiedades de alta eficiencia de resistencia en húmedo y alta disminución de resistencia en húmedo a lo largo del tiempo. Las características del proceso divulgado incluyen el uso de copolímeros de acrilamida de partida con un peso molecular en el intervalo de 15.000 a 46.100 Dalton, la reacción de los copolímeros de vinilamida de partida con glioxal a una concentración de sólidos totales (% en peso del copolímero de partida y glioxal en la mezcla de reacción) entre el 0,3 y el 3,0 %, un intervalo de peso seco de 95:5 a 60:40 (copolímero:glioxal), y llevar a cabo de la reacción de glioxalación a un pH entre 8,5 y 12. La reacción puede llevarse a cabo durante un tiempo de 10 a 300 minutos.

Copolímero de partida

Los copolímeros de vinilamida de partida que se usan en la formación de aductos (tal como glioxalación) se pueden obtener mediante métodos de síntesis de polímeros conocidos por los expertos en la materia, tales como polimerización por radicales libres o catálisis redox de un monómero de vinilamida, y uno o más comonómeros. El copolímero de vinilamida es catiónico. También se pueden incluir en las formulaciones agentes de reticulación con

múltiples funcionalidades vinílicas polimerizables para impartir estructura al polímero principal. Se puede usar un agente de transferencia de cadena, tal como hipofosfito de sodio, para controlar el peso molecular de las moléculas de polímero, así como para introducir ramificaciones.

El copolímero catiónico antes de la glioxalación tiene un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 15.000 a aproximadamente 46.100 Dalton, incluyendo de aproximadamente 15.000 a aproximadamente 40.000 Dalton, de aproximadamente 15.000 a aproximadamente 35.000 Dalton, de aproximadamente 15.000 a aproximadamente 30.000 Dalton, de aproximadamente 15.000 a aproximadamente 25.000 Dalton; de aproximadamente 20.000 a aproximadamente 46.100 Dalton, incluyendo de aproximadamente 20.000 a aproximadamente 40.000 Dalton, de aproximadamente 20.000 a aproximadamente 35.000 Dalton, de aproximadamente 20.000 a aproximadamente 30.000 Dalton, de aproximadamente 20.000 a aproximadamente 25.000 Dalton; o más de 20.000 a aproximadamente 46.100 Dalton, incluyendo más de 20.000 a aproximadamente 40.000 Dalton, más de 20.000 a aproximadamente 35.000 Dalton, más de 20.000 a aproximadamente 30.000 Dalton, o más de 20.000 a aproximadamente 25.000 Dalton. Un copolímero catiónico de ejemplo tiene un peso molecular antes de la glioxalación de más de 20.000 a aproximadamente 46.100 Dalton, aproximadamente 20.500 Dalton o aproximadamente 46.100 Dalton.

El copolímero catiónico para glioxalación es un copolímero catiónico que comprende al menos dos unidades monoméricas diferentes: vinilamida, por ejemplo, monómero de acrilamida, y un monómero de haluro de dialildimetilamonio. Un copolímero catiónico de ejemplo comprende monómero de vinilamida y monómero de haluro de dialildimetilamonio, o contiene sólo monómero de vinilamida y monómero de haluro de dialildimetilamonio. El haluro del monómero de haluro de dialildimetilamonio puede incluir bromo (Br), cloro (Cl), yodo (I) o flúor (F). Un monómero de haluro de dialildimetilamonio de ejemplo es el cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC).

El copolímero catiónico comprende de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 95 % en peso de monómero de haluro de dialildimetilamonio y de aproximadamente el 95 a aproximadamente el 5 % en peso de monómero de acrilamida, de aproximadamente el 7,5 a aproximadamente el 92,5 % en peso de monómero de haluro de dialildimetilamonio y de aproximadamente el 92,5 a aproximadamente el 7,5 % en peso de monómero de acrilamida, de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 90 % en peso de monómero de haluro de dialildimetilamonio y de aproximadamente el 90 a aproximadamente el 10 % en peso de monómero de acrilamida, de aproximadamente el 15 a aproximadamente el 85 % en peso de monómero de haluro de dialildimetilamonio y de aproximadamente el 85 a aproximadamente el 15 % en peso de monómero de acrilamida, de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 60 % en peso de monómero de haluro de dialildimetilamonio y de aproximadamente el 80 a aproximadamente el 40 % en peso de monómero de acrilamida, o de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 40 % en peso de monómero de haluro de dialildimetilamonio y de aproximadamente el 80 a aproximadamente el 60 % en peso de monómero de acrilamida, basándose en el peso total del copolímero catiónico antes de la glioxalación. Un copolímero catiónico de ejemplo comprende de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 25 % en peso de monómero de haluro de dialildimetilamonio y de aproximadamente el 95 a aproximadamente el 75 % en peso de monómero de acrilamida, o de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 15 % en peso de monómero de haluro de dialildimetilamonio y de aproximadamente el 95 a aproximadamente el 55 % en peso de monómero de acrilamida.

El copolímero catiónico puede incluir una, dos, tres o más unidades de monómero catiónico, no catiónico o aniónico. Los copolímeros catiónicos pueden incluir monómeros no iónicos y aniónicos siempre que la carga agregada del copolímero sea catiónica.

Los monómeros catiónicos o monómeros potencialmente catiónicos adecuados incluyen dialildialquilaminas, 2-vinilpiridina, 2-(dialquilamino)alquil(met)acrilatos, dialquilaminoalquil(met)acrilamidas, incluyendo sales de adición de ácido y de amonio cuaternario de los mismos. Ejemplos específicos de tales monómeros catiónicos o monómeros potencialmente catiónicos son cloruro de (met)acrilolioxietiltrimetilamonio ((met)acrilato de dimetilaminoetilo, sal cuaternaria de cloruro de metilo), cloruro de 2-vinil-N-metilpiridinio, cloruro de (p-vinilfenil)-trimetilamonio, cloruro de (met)acrilato de 2-etiltrimetilamonio, 1-metacrilolil-4-metilpiperazina, poliacrilamidas de Mannich, es decir, poliacrilamida que reaccionó con un aducto de dimetilamina formaldehído para dar el cloruro de N-(dimetilaminometil) y (met)acrilamido propiltrimetil amonio.

Los monómeros aniónicos adecuados se pueden seleccionar de material vinílico ácido tal como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido alilsulfónico, ácido vinilsulfónico, ácido itacónico, ácido fumárico, monómeros potencialmente aniónicos tales como anhídrido maleico y anhídrido itacónico y sus sales de metales alcalinos y de amonio, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y sus sales, estirenosulfonato de sodio y similares.

Los monómeros no iónicos adecuados distintos de la vinilamida se pueden seleccionar del grupo que consiste en ésteres (met)acrílicos tales como (met)acrilato de octadecilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, metacrilato de metilo, (met)acrilato de hidroxietilo y acrilato de 2-etilhexilo; N-alquilacrilamidas, N-octil(met)acrilamida, N-terc-butilacrilamida, N-vinilpirrolidona, N,N-dialquil(met)acrilamidas tales como N,N'-dimetilacrilamida; estireno, acetato de vinilo, acrilatos de hidroxialquilo y metacrilato tales como acrilato de 2-hidroxietilo y acrilonitrilo.

El copolímero catiónico puede ser reticulado, ramificado o estructurado de otro modo o lineal. Por ejemplo, el

copolímero catiónico puede ser lineal, reticulado, de cadena transferida o reticulado y de cadena transferida (estructurado).

Los agentes de reticulación son habitualmente agentes de reticulación polietilénicamente insaturados. Ejemplos son metilen bis(met)acrilamida, cloruro de triálilamonio; cloruro de tetraálilamonio, diacrilato de poli(etilenglicol); dimetacrilato de poli(etilenglicol); N-vinilacrilamida; divinilbenceno; diacrilato de tetra(etilenglicol); cloruro de dimetilalilaminoetilacrilato de amonio; ácido dialiloxiacético, sal de Na; dialiloctilamida; triacrilato de etoxilato de trimetilolpropano; N-alilacrilamida N-metilalilacrilamida, triacrilato de pentaeritritol y combinaciones de los mismos. En lugar de estos o además de estos, se pueden usar otros sistemas para reticulación. Por ejemplo, la reticulación covalente a través de grupos colgantes se puede lograr mediante el uso de monómeros de epoxi o silano etilénicamente insaturados, o mediante el uso de agentes de reticulación polifuncionales tales como silanos, epoxis, compuestos metálicos polivalentes u otros sistemas de reticulación conocidos.

Concentración de sólidos totales en la solución de reacción

La reacción de glioxalación de la polivinilamida se lleva a cabo a concentraciones de la polivinilamida a las que se impide la gelificación. Además, en el método de la divulgación, la concentración de sólidos totales (siendo los sólidos totales el peso de copolímero de vinilamida de partida y glioxal) de la solución de reacción es de aproximadamente el 0,3 a aproximadamente el 3 % en peso de sólidos totales, de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 2,5 % en peso de sólidos totales, de aproximadamente el 0,65 a aproximadamente el 2 % en peso de sólidos totales, de aproximadamente el 0,75 a aproximadamente el 2 % en peso de sólidos totales, de aproximadamente el 0,75 a aproximadamente el 1,5 % en peso de sólidos totales, o de aproximadamente el 0,75 a aproximadamente el 1 % en peso de sólidos totales. Una concentración de sólidos totales de ejemplo en la solución de reacción de glioxalación es aproximadamente el 1 %.

Proporción de polímero de acrilamida de partida catiónico respecto a reticulante de dialdehído

El copolímero glioxalado se obtiene mediante reacción en un medio de reacción acuoso de una proporción en peso seco de glioxal:copolímero catiónico que varía entre de aproximadamente 5 a aproximadamente 40 de glioxal y de aproximadamente 95 a aproximadamente 60 de copolímero catiónico (es decir, de aproximadamente 5:95 a aproximadamente 40:60), incluyendo entre de aproximadamente 10 a aproximadamente 30 de glioxal y de aproximadamente 90 a aproximadamente 70 de copolímero catiónico (es decir, de aproximadamente 10:90 a aproximadamente 30:70), incluyendo entre de aproximadamente 20 a aproximadamente 25 de glioxal y de aproximadamente 80 a aproximadamente 75 de copolímero catiónico (es decir, de aproximadamente 20:80 a aproximadamente 25:75). El porcentaje en peso de glioxal y polímero catiónico se basa en el peso total de los reactivos secos antes de la etapa de glioxalación.

Un medio de reacción acuoso de ejemplo contiene el 0,77 % en peso de sólidos de copolímero, el 0,23 % en peso de glioxal en seco y el 99 % de agua desionizada, correspondiente a una proporción en peso seco de glioxal:copolímero catiónico de 23:77.

pH de reacción

La adición de bases o cambiar el pH por encima de 7 es el método más común para catalizar la reacción de glioxalación. En el método de la divulgación, el pH de la reacción es un pH de 8,5 a 12, un pH de 9 a 11,5, un pH de 9,5 a 11 o un pH de 9,5 a 10,5. Un pH de ejemplo para la reacción es 10,5.

La duración de la reacción necesaria para obtener el producto deseado (por ejemplo, del 0,1 al 4 % en peso de copolímero glioxalado o del 0,25 al 4 % en peso de copolímero glioxalado en la composición acuosa) variará dependiendo de la concentración, la temperatura y el pH, así como de otros factores conocidos en la técnica que afectan la velocidad de glioxalación. La reacción de glioxalación de la presente divulgación se lleva a cabo durante de 10 a 300 minutos, de 25 a 250 minutos, de 50 a 200 minutos, de 100 a 200 minutos o de 100 a 150 minutos. Un tiempo de reacción de ejemplo es de 120 minutos.

La reacción de glioxalación se lleva a cabo a una temperatura que varía de 15 a 35 °C, de 20 a 30 °C o de 20 a 25 °C. Una temperatura de reacción de ejemplo es 20 °C.

La reacción de glioxalación se puede llevar a cabo en modo discontinuo o continuo. Por ejemplo, la reacción se puede llevar a cabo en un reactor continuo con capacidad de medición del pH en el sitio de fabricación de papel.

Los aditivos convencionales que se pueden añadir a la reacción de glioxalación son agentes quelantes para eliminar inhibidores de la polimerización, ajustadores de pH, iniciadores, tampones, tensioactivos o combinaciones de los mismos. El proceso divulgado se puede poner en práctica sin uno o todos de dichos aditivos convencionales.

Supervisión de la formación de copolímero glioxalado

La viscosidad típicamente se mide durante la reacción usando el adaptador UL para un viscosímetro BROOKFIELD serie LV. El adaptador UL no tiene número de husillo. Sólo es posible una configuración. Se retira la base de la copa

adaptadora y el conjunto se coloca directamente en la mezcla de reacción. Las mediciones de viscosidad se registran automáticamente cada segundo durante la duración de la reacción catalizada. El viscosímetro se ajusta a una velocidad de 60 rpm y la temperatura de la mezcla de reacción se mantiene a 25 °C.

La formación de copolímero glioxalado también puede supervisar supervisando el consumo de glioxal usando métodos conocidos en la técnica. Por ejemplo, uno de dichos métodos puede incluir el método divulgado por Mitchel, R.E.J, et al. "The use of Girard-T reagent in a rapid and sensitive method for measuring glyoxal and certain other odicarbonyl compounds," Analytical Biochemistry, volumen 81, número 1, julio de 1977, páginas 47-56. El porcentaje de glioxal residual se puede determinar a partir del 2 % en peso de soluciones acuosas de las polivinilamidas glioxaladas. El glioxal residual se elimina del polímero glioxalado mediante diálisis a través de un tubo de membrana de 3500 MWCO. Se derivatizan diez mililitros (ml) de muestra dializada añadiendo 2,0 ml de clorhidrato de o-(2,3,4,5,6 pentafluorobencil)-hidroxiamina (6,6 mg/ml) durante aproximadamente 2 horas. A continuación se extrae el glioxal de la solución de diálisis usando hexano-éter dietílico 1:1. El análisis del extracto se puede completar mediante cromatografía de gases en un instrumento cromatógrafo de gases (GC) #6 HP 5890 usando una columna DB-5 de 15 m, 0,53 mm de d.i., 1,5 µm df (longitud de la columna, diámetro interno y espesor de la película, respectivamente). Una vez que se determina el glioxal residual y se conoce la cantidad de glioxal previo a la reacción, se puede calcular el porcentaje de glioxal consumido.

Composición de copolímero glioxalado

La composición de copolímero glioxalado de la divulgación contiene el copolímero glioxalado en una cantidad de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 4 % en peso, incluyendo de aproximadamente el 0,25 a aproximadamente el 4 % en peso, de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 3 % en peso, o de aproximadamente el 1,5 al 2,5 % en peso, basándose en peso total del medio acuoso. Cuando la cantidad de copolímero glioxalado en la composición de copolímero glioxalado excede aproximadamente el 4 % en peso, entonces la gelificación se convierte en un problema.

La composición de copolímero glioxalado de la divulgación es una resina termoendurecible. La composición de copolímero glioxalado puede comprender más de un tipo de copolímero de vinilamida glioxalado o uno o más polímeros glioxalados útiles para aplicaciones de papel de resistencia en húmedo temporal. Como alternativa, la composición de copolímero glioxalado de la divulgación contiene sustancialmente sólo el copolímero glioxalado de la divulgación como componente de resina polimérica termoendurecible.

La composición de copolímero glioxalado tiene una viscosidad igual o menor que 100 centipoise (cP), una viscosidad de aproximadamente 5 a aproximadamente 100 cP, una viscosidad menor o igual que 30 cP, una viscosidad de aproximadamente 30 a aproximadamente 5 cP, una viscosidad de aproximadamente 25 a aproximadamente 10 cP, una viscosidad menor o igual que 25 cP, o una viscosidad menor que de 25 a aproximadamente 5 cP, medida usando un viscosímetro Brookfield, en donde 1 cP corresponde a 1 mPa.s.

La divulgación proporciona una composición de copolímero glioxalado reactivo frente a la celulosa que comprende un medio acuoso y de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 4 % en peso, de aproximadamente el 0,25 a aproximadamente el 4 % en peso, de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 3 % en peso, o de aproximadamente el 1,5 al 2,5 % en peso de un copolímero de vinilamida glioxalado reactivo frente a la celulosa, basándose en el peso total del medio acuoso, en donde: el copolímero de vinilamida glioxalado se obtiene mediante reacción en un medio de reacción acuoso de glioxal y un copolímero de vinilamida catiónico; variando un peso seco de glioxal:copolímero catiónico en el medio de reacción acuoso entre de aproximadamente 5 a aproximadamente 40 de glioxal y de aproximadamente 95 a aproximadamente 60 de copolímero de vinilamida catiónico, entre de aproximadamente 10 a aproximadamente 30 de glioxal y de aproximadamente 90 a aproximadamente 70 de copolímero de vinilamida catiónico, entre de aproximadamente 20 de aproximadamente 25 de glioxal y de aproximadamente 80 a aproximadamente 75 de copolímero de vinilamida catiónico, o entre aproximadamente 23 de glioxal y aproximadamente 77 de copolímero de vinilamida catiónico; teniendo el medio de reacción acuoso una concentración de sólidos totales del 0,3 al 3,0 %, del 0,5 al 2,5 %, del 0,65 % al 2 %, del 0,75 % al 2 %, del 0,75 al 1,5 % o del 0,75 al 1 %; teniendo el copolímero de vinilamida catiónica un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 15.000 Dalton a aproximadamente 46.100 Dalton, superior a de 20.000 Dalton a aproximadamente 46.100 Dalton, superior a de 20.000 Dalton a aproximadamente 25.000 Dalton, o aproximadamente 20.500 Dalton, basándose en el peso total del copolímero de vinilamida catiónico antes de la reacción con glioxal, y compuesto por de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 95 % en peso de monómero de haluro de dialildimetilamonio y de aproximadamente el 95 a aproximadamente el 5 % en peso de monómero de acrilamida, de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 25 % en peso de monómero de haluro de dialildimetilamonio y de aproximadamente el 95 a aproximadamente el 75 % en peso de monómero de acrilamida, de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 15 % en peso de monómero de haluro de dialildimetilamonio y de aproximadamente el 95 a aproximadamente el 55 % en peso de monómero de acrilamida, de aproximadamente el 7,5 a aproximadamente el 92,5 % en peso de monómero de haluro de dialildimetilamonio y de aproximadamente el 92,5 a aproximadamente el 7,5 % en peso de monómero de acrilamida, de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 90 % en peso de monómero de haluro de dialildimetilamonio y de aproximadamente el 90 a aproximadamente el 10 % en peso de monómero de acrilamida, de aproximadamente el 15 a aproximadamente el

85 % en peso de monómero de haluro de dialildimetilamonio y de aproximadamente el 85 a aproximadamente el 15 % en peso de monómero de acrilamida, de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 60 % en peso de monómero de haluro de dialildimetilamonio y de aproximadamente el 80 a aproximadamente el 40 % en peso de monómero de acrilamida, o de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 40 % en peso de monómero de haluro de dialildimetilamonio y de aproximadamente el 80 a aproximadamente el 60 % en peso de monómero de acrilamida, basándose en el peso total del copolímero catiónico antes de la glioxalación, en donde el monómero de acrilamida es acrilamida, metacrilamida, N-metilacrilamida o una acrilamida sustituida.

Uso de una composición de copolímero glioxalado

La composición de copolímero glioxalado de la divulgación es útil como aditivo de resina de resistencia en húmedo temporal de alto peso molecular para papel. Por consiguiente, la presente divulgación proporciona además un método para fabricar papel, que incluye una etapa de combinar una composición de copolímero glioxalado de la divulgación y una suspensión de fibras celulósicas o aplicar una composición de copolímero glioxalado a una banda de papel húmeda/seca. En el método de fabricación de papel, la secuencia en la que se combinan las fibras de celulosa con la composición de copolímero glioxalado no está particularmente limitada. Por ejemplo, el método puede incluir añadir la composición de copolímero glioxalado a una suspensión acuosa de fibras de celulosa; añadir fibras de celulosa a la composición de copolímero glioxalado; añadir la composición de copolímero glioxalado y fibras de celulosa a una solución acuosa; y/o hacer reaccionar en un medio de reacción acuoso que comprende fibras de celulosa una proporción en peso seco de glioxal:copolímero catiónico que varía de aproximadamente 5:95 a aproximadamente 40:60 para formar el copolímero glioxalado, en donde el copolímero glioxalado es de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 4 % en peso basándose en el peso total del medio de reacción acuoso. Por tanto, la divulgación proporciona un método para preparar papel con propiedades de resistencia en húmedo mejoradas que comprende las etapas de: a) proporcionar una suspensión densa acuosa de fibras celulósicas; b) añadir la composición de copolímero glioxalado de la divulgación a la suspensión densa acuosa; c) formar una banda a partir de la suspensión densa acuosa formada en la etapa b); y d) secar la banda, para formar un producto de papel que tenga una eficiencia mejorada en el desarrollo de resistencia en húmedo inicial, así como una mayor disminución de la resistencia en húmedo a lo largo del tiempo.

La composición de copolímero glioxalado se puede añadir a la pasta de papel espesa o diluida. Cuando se añade a la pasta de papel diluida, se puede añadir antes de la bomba de ventilador. Se imparte una cantidad sustancial de resistencia en húmedo cuando una cantidad tan pequeña como aproximadamente el 0,10 % en peso del copolímero glioxalado, basándose en el peso de fibra seca del copolímero glioxalado, se añade a la composición de pasta de fabricación. Por ejemplo, las dosis adecuadas incluyen de aproximadamente 0,10 a aproximadamente 40 (0,05-20 kg/tonelada métrica) libras de polímero seco por tonelada de materia prima seca, de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 (0,5-10 kg/tonelada métrica), de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 (0,5-5 kg/tonelada métrica), de aproximadamente 1 a aproximadamente 8 (0,5-4 kg/tonelada métrica) libras, o de 1,5 a aproximadamente 6 (1,0-3 kg/tonelada métrica) libras de polímero seco por tonelada de materia prima seca.

La aplicación de la composición de copolímero glioxalado al papel húmedo/seco se puede realizar mediante cualquier medio convencional. Los ejemplos incluyen, pero sin limitarse a, prensa encoladora, teñido en calandria, pulverización, inmersión, impresión o recubrimiento por cortina. Por consiguiente, la divulgación también proporciona un método para proporcionar papel con propiedades de resistencia en húmedo mejoradas que comprende las etapas de: a) pulverizar, sumergir, recubrir o aplicar de otro modo la composición de copolímero glioxalado de la divulgación sobre una banda húmeda o papel húmedo; y b) secar la banda húmeda recubierta o el papel húmedo, para formar un producto de papel que tiene una eficiencia mejorada del desarrollo inicial de la resistencia en húmedo, así como una mayor disminución de la resistencia en húmedo a lo largo del tiempo.

La divulgación incluye un producto de papel que contiene una composición de copolímero glioxalado reactivo frente a la celulosa que comprende un medio acuoso y de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 4 %, de aproximadamente el 0,25 a aproximadamente el 4 % en peso, de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 3 % en peso, o de aproximadamente el 1,5 a aproximadamente el 2,5 % en peso de un copolímero de vinilamida glioxalado reactivo frente a la celulosa, basándose en el peso total del medio acuoso, en donde: el copolímero de vinilamida glioxalado se obtiene mediante reacción en un medio de reacción acuoso de glioxal y un copolímero de vinilamida catiónico; variando un peso seco de glioxal:copolímero catiónico en el medio de reacción acuoso entre de aproximadamente 5 a aproximadamente 40 de glioxal y de aproximadamente 95 a aproximadamente 60 de copolímero de vinilamida catiónico, de aproximadamente 10 a aproximadamente 30 de glioxal y de aproximadamente 90 a aproximadamente 70 de copolímero de vinilamida catiónico, de aproximadamente 20 a aproximadamente 25 de glioxal y de aproximadamente 80 a aproximadamente 75 de copolímero de vinilamida catiónico, o aproximadamente 23 glioxal y aproximadamente 77 de copolímero de vinilamida catiónico; teniendo el medio de reacción acuoso una concentración de sólidos totales del 0,3 al 3,0 %, del 0,5 al 2,5 %, del 0,65 % al 2 %, del 0,75 % al 2 %, del 0,75 al 1,5 % o del 0,75 al 1 %; teniendo el copolímero de vinilamida catiónico un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 15.000 Dalton a aproximadamente 46.100 Dalton, superior a de 20.000 Dalton a aproximadamente 46.100 Dalton, superior a de 20.000 Dalton a aproximadamente 25.000 Dalton, o aproximadamente 20.500 Dalton, basándose en el peso total del copolímero vinilamida catiónico antes de la reacción con glioxal, y compuesto por de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 95 % en peso de monómero

de haluro de dialildimetilamonio y de aproximadamente el 95 a aproximadamente el 5 % en peso de monómero de acrilamida, de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 25 % en peso de monómero de haluro de dialildimetilamonio y de aproximadamente el 95 a aproximadamente el 75 % en peso de monómero de acrilamida, de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 15 % en peso de monómero de haluro de dialildimetilamonio y de aproximadamente el 95 a aproximadamente el 55 % en peso de monómero de acrilamida, de aproximadamente el 7,5 a aproximadamente el 92,5 % en peso de monómero de haluro de dialildimetilamonio y de aproximadamente el 92,5 a aproximadamente el 7,5 % en peso de monómero de acrilamida, de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 90 % en peso de monómero de haluro de dialildimetilamonio y de aproximadamente el 90 a aproximadamente el 10 % en peso de monómero de acrilamida, de aproximadamente el 15 a aproximadamente el 85 % en peso de monómero de haluro de dialildimetilamonio y de aproximadamente el 85 a aproximadamente el 15 % en peso de monómero de acrilamida, de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 60 % en peso de monómero de haluro de dialildimetilamonio y de aproximadamente el 80 a aproximadamente el 40 % en peso de monómero de acrilamida, o de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 40 % en peso de monómero de haluro de dialildimetilamonio y de aproximadamente el 80 a aproximadamente el 60 % en peso de monómero de acrilamida, basándose en el peso total del copolímero catiónico antes de la glioxalación, en donde el monómero de acrilamida es acrilamida, metacrilamida, N-metilacrilamida, o una acrilamida sustituida.

La divulgación incluye un producto de papel que contiene la composición de copolímero glioxalado, en donde el copolímero glioxalado es la forma de producto de reacción haciendo reaccionar una mezcla de reacción sustancialmente acuosa de un copolímero de vinilamida catiónico y glioxal a un peso seco de glioxal:copolímero catiónico en el medio de reacción acuoso que varía entre de aproximadamente 5 a aproximadamente 40 de glioxal y de aproximadamente 95 a aproximadamente 60 de copolímero de vinilamida catiónico, teniendo el medio de reacción acuoso una concentración de sólidos totales del 0,3 al 3,0 %, teniendo el copolímero de vinilamida catiónico un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 15.000 Dalton a aproximadamente 46.100 Dalton basándose en el peso total del copolímero de vinilamida catiónico antes de la reacción con glioxal y que comprenden de aproximadamente el 15 a aproximadamente el 85 % en peso de monómero de haluro de dialildimetilamonio y de aproximadamente el 85 a aproximadamente el 15 % en peso de monómero de acrilamida, basándose en el peso total del copolímero catiónico antes de la glioxalación y a un pH de reacción de 8,5 a 12.

EJEMPLOS

Los productos, composiciones y métodos de elaboración y uso se describen con más detalle con referencia a los siguientes ejemplos experimentales. Estos ejemplos se proporcionan únicamente con fines ilustrativos y no pretenden ser limitantes a menos que se especifique lo contrario. Por tanto, los productos, composiciones y métodos de la divulgación no deben interpretarse de ninguna manera como limitados a los siguientes ejemplos, sino que, más bien, debe interpretarse que abarcan todas y cada una de las variaciones que se vuelven evidentes como resultado de las enseñanzas proporcionadas en el presente documento.

Ejemplo 1 Síntesis y glioxalación de cadenas principales de copolímero de partida

Se preparó un copolímero catiónico que contenía el 8,6 % en peso de monómero de cloruro de dialildimetilamonio y el 91,4 % en peso de acrilamida como sigue.

Un recipiente de reacción adecuado de un litro, equipado con un condensador de reflujo, un agitador superior, un termopar y un rociador de nitrógeno, se cargó con 253,4 partes de agua, 21,8 partes de cloruro de dialildimetilamonio al 63,5 %, 0,91 partes de ácido adípico, 1,75 partes de hipofosfito sódico y 2,1 partes de persulfato de amonio. El contenido del reactor se calentó a 30 °C y se roció con nitrógeno durante 30 minutos. A continuación, se iniciaron simultáneamente dos alimentaciones continuas, la alimentación uno y la alimentación dos, cada una de las cuales duró 120 minutos. La alimentación uno contenía una mezcla de 276,5 partes de acrilamida al 53 %, 77 partes de agua desionizada, 0,32 partes de bromato de potasio y 2,17 partes de CHEL®DPTA-41 (BASF Corporation, Nueva Jersey; solución acuosa de dietilentriamina-pentaacetato de pentasodio). La alimentación dos contenía 1,4 partes de bisulfito de sodio, 15 partes de agua desionizada y 1,75 partes de hipofosfito de sodio. Una vez que se iniciaron las dos alimentaciones, se produjo una exoterminia y la temperatura del contenido del reactor aumentó a 75 °C, y se mantuvo a esta temperatura durante el resto de la reacción aplicando enfriamiento o calentamiento al sistema según fuera necesario. Después de 120 minutos, y se completaron las alimentaciones, la temperatura de la masa de reacción se elevó a 85 °C, y se añadieron 2 partes de persulfato de amonio disueltas en 47 partes de agua desionizada al contenido del reactor durante un periodo de dos minutos, que fue seguido de una retención de 120 minutos a 85 °C. Finalmente, el polímero se enfrió y se recogió. El copolímero resultante tenía un peso molecular de 20.500 Dalton (copolímero A).

El procedimiento seguido para producir el copolímero A se repitió dos veces más, siendo el único cambio la cantidad de hipofosfito de sodio añadido a la carga inicial del reactor y a la alimentación dos.

Cuando la carga de hipofosfito de sodio era de 0,49 partes añadidas por separado tanto a la carga del reactor inicial como a la alimentación dos, entonces el copolímero resultante tenía un peso molecular de 46.100 Dalton (copolímero B).

Cuando la carga de hipofosfito de sodio era de 0,26 partes añadidas por separado tanto a la carga del reactor inicial como a la alimentación dos, entonces el copolímero resultante tenía un peso molecular de 79.400 Dalton (copolímero comparativo C).

A continuación se glioxalaron las cadenas principales de copolímero. Se preparó una solución de reacción de glioxalación homogénea a partir de agua desionizada, copolímero A y glioxal al 40 %, de modo que la solución de reacción tenía el 0,77 % en peso de sólidos de copolímero, el 0,23 % en peso de glioxal en seco y el 99,0 % de agua desionizada. La concentración de sólidos totales de la solución de reacción fue del 1 %. Se realizó la adición gota a gota de una solución de hidróxido de sodio al 5 % a la solución de glioxalación, que estaba bajo mezcla continua, para elevar el pH de la solución a 10,5, y el pH se mantuvo en 10,5 y la temperatura se mantuvo a 2040 °C durante 120 minutos. Al final de los 120 minutos, el pH se redujo a un pH de la solución de 3,5 mediante la adición gota a gota de ácido sulfúrico. Se recogió la muestra final de copolímero glioxalado ("g-pam 1").

Se siguió el mismo procedimiento de glioxalación que el descrito anteriormente para producir copolímeros glioxalados a partir del copolímero B y el copolímero comparativo C, cuyos productos finales se recogieron y designaron "g-pam 2" y "g-pam 3", respectivamente.

Ejemplo 2 Copolímero glioxalado comparativo 1

Se produjo una muestra de poliácridamida glioxalada comparativa de la técnica anterior de acuerdo con el método descrito en el ejemplo 1 de la patente estadounidense N.º 4.605.702. El peso molecular (Mw) de este copolímero inicial fue de 3.070 Dalton. La muestra se designa en el presente documento como "g-pam comparativo 1".

Ejemplo 3 Copolímero glioxalado comparativo 2

Se produce una segunda muestra de g-pam comparativo de la técnica anterior de acuerdo con el método descrito en el ejemplo 1 de la patente estadounidense N.º 3.556.932. El peso molecular (Mw) de este copolímero inicial fue de 12.080 Dalton. La muestra se designa en el presente documento como "g-pam comparativo 2".

Ejemplo 4 Copolímero glioxalado comparativo 3

Se produjo un tercer g-pam comparativo glioxalando una muestra de copolímero A (20.500 Dalton) del ejemplo 1. El copolímero A se glioxaló mediante el método expuesto en el ejemplo 1 de la patente estadounidense N.º 3.556.932. El material glioxalado final se recogió y se designa en el presente documento "g-pam comparativo 3".

Ejemplo 5 Productos de papel

Se sintetizó una suspensión densa de pasta, acuosa a partir de una proporción 70:30 de fibras de madera dura respecto a de madera blanda, se batió hasta alcanzar un grado de refino estándar canadiense (CSF) de 380 y se diluyó hasta obtener una consistencia del 0,5 %, con un pH de 6,9. Se recogieron alícuotas de la suspensión densa de pasta, se colocaron bajo agitación superior y se añadieron soluciones de copolímero glioxalado a la suspensión densa de pasta para lograr niveles de adición finales de 5, 10 y 20 libras de g-pam (peso seco) por tonelada de pasta secada al horno. Una vez que se completó la adición del g-pam a la suspensión densa de pasta, la mezcla se agitó durante 30 segundos para permitir la absorción del g-pam sobre la fibra en la suspensión densa de pasta acuosa. Cada alícuota de suspensión densa de pasta con aditivo g-pam produjo una hoja de ensayo redonda de 200 centímetros cuadrados con un gramaje de 60 gramos por metro cuadrado. A continuación, la banda formada se presionó entre papel secante y se secó en un secador de tambor giratorio calentado con vapor a una temperatura de 240 °F (115,56 °C) para producir una hoja de ensayo.

La resistencia a la tracción en húmedo del papel acabado se midió de acuerdo con el método de prueba TAPPI T456. Cada valor de resistencia a la tracción es el promedio de 3 mediciones y se expresa en libras por pulgada (lbf/in). La "resistencia a la tracción en húmedo en 5 minutos" se determinó sumergiendo el papel tratado en agua a pH 7,0 durante 5 minutos y a continuación midiendo la resistencia a la tracción en húmedo. El % de disminución se calcula como (resistencia a la tracción en húmedo inicial - resistencia a la tracción en húmedo a los 5 minutos) / resistencia a la tracción en húmedo inicial. Los resultados se exponen en la tabla 1.

Tabla 1

	Dosis	Resistencia a la tracción en húmedo inicial (lbf/in)	Resistencia a la tracción en húmedo a los 5 minutos (lbf/in)	Disminución de la tracción en húmedo (%)
g-pam 1	5 lb/ton	0,89	0,46	48,93 %
	10 lb/ton	1,39	0,87	37,66 %
	20 lb/ton	2,20	1,08	50,86 %
g-pam comparativo 1	5 lb/ton	0,49	0,26	47,36 %
	10 lb/ton	0,49	0,25	49,51 %
	20 lb/ton	0,68	0,37	46,02 %
g-pam comparativo 2	5 lb/ton	0,87	0,51	41,34 %
	10 lb/ton	1,11	0,63	43,23 %
	20 lb/ton	1,21	0,84	30,48 %
g-pam comparativo 3	5 lb/ton	1,32	0,91	31,13 %
	10 lb/ton	1,94	1,52	21,77 %
	20 lb/ton	3,10	2,24	27,7 %

Los datos para g-pam 2 comparativo ilustran la buena resistencia en húmedo inicial impartida por el polímero de la patente estadounidense N.º 3.556.932, así como la deficiente disminución de la resistencia a la tracción en húmedo. Los datos para el g-pam comparativo 1 ilustran la disminución mejorada de la resistencia a la tracción en húmedo para un polímero de partida de menor peso molecular (en relación con la patente estadounidense N.º 3.556.932), así como la escasa resistencia en húmedo inicial impartida por un polímero de la patente estadounidense N.º 4.605.702.

En notable contraste, los datos para g-pam1 ilustran una resistencia en húmedo inicial tan buena como, o mejor, que la de un polímero de acuerdo con la patente estadounidense N.º 3.556.932, mientras que también tiene una disminución de la resistencia a la tracción en húmedo tan buena como, o mejor, que la de un polímero de acuerdo con la patente estadounidense N.º 4.605.702. Por tanto, el copolímero de vinilamida glioxalado de la presente divulgación posee inesperadamente tanto un aumento eficiente de la resistencia en húmedo inicial como una alta velocidad de disminución de la resistencia a la tracción en húmedo.

El g-pam 3 comparativo ilustra que la glioxalación del copolímero A con el método de glioxalación de la patente estadounidense N.º 3.556.932, mejoró la resistencia a la tracción en húmedo inicial del papel, en relación con el g-pam 2 comparativo, sin embargo, el papel tiene una disminución de la resistencia a la tracción en húmedo notablemente peor en relación con el g-pam 2 comparativo y el g-pam 1 comparativo. Por tanto, en comparación con los métodos de glioxalación de la técnica anterior, el método de glioxalación de la presente divulgación proporciona inesperadamente copolímeros glioxalados que imparten propiedades de resistencia en húmedo superiores al papel.

La resistencia al estallido Mullen del papel acabado se midió de acuerdo con el método de prueba TAPPI T403. La "resistencia al estallido en húmedo en 30 minutos" se determinó sumergiendo el papel tratado en agua a pH 7,0 durante 30 minutos y a continuación midiendo la resistencia al estallido en húmedo. El % de disminución se calcula como (resistencia al estallido en húmedo inicial - resistencia al estallido en húmedo a los 30 minutos) / resistencia al estallido en húmedo inicial. Los resultados se exponen en la tabla 2.

Tabla 2

	Dosis	Resistencia al estallido en húmedo inicial (Kpa*m ² /g)	Resistencia al estallido en húmedo a los 30 minutos (Kpa*m ² /g)	Disminución del estallido en húmedo (%)
g-pam comparativo 1	5 lb/ton	0,5987	0,2259	62 %
	10 lb/ton	0,8590	0,3209	63 %
	20 lb/ton	1,9569	0,9706	50 %
g-pam 1	5 lb/ton	0,6646	0,2675	60 %
	10 lb/ton	1,3702	0,5037	63 %
	20 lb/ton	2,2255	1,0959	51 %
g-pam 2	5 lb/ton	0,7545	0,3424	55 %
	10 lb/ton	1,6364	0,8440	48 %
	20 lb/ton	2,6607	1,5849	40 %
g-pam 3	5 lb/ton	0,9733	0,4919	49 %
	10 lb/ton	1,6115	0,9166	43 %
	20 lb/ton	2,9817	2,0527	31 %

Los datos para el "g-pam comparativo 1" ilustran una buena disminución de la resistencia al estallido en húmedo para este aditivo, sin embargo, también muestran que una mala resistencia al estallido en húmedo inicial es impartida por el polímero de la patente estadounidense N.º 4.605.702. Los datos para "g-pam 1" muestran un rendimiento igual en disminución de estallido en húmedo que el "g-pam 1 comparativo", al tiempo que demuestran ventajosamente un resultado de resistencia al estallido en húmedo inicial notablemente mayor. Los datos para "g-pam 2" y "g-pam 3" muestran el impacto del uso de polímeros de mayor peso molecular en el proceso de la divulgación, específicamente que los aditivos elaborados a partir de polímeros de mayor Mw muestran un resultado de resistencia al estallido en húmedo inicial más alto, y un nivel más bajo de disminución de la resistencia al estallido en húmedo.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de copolímero glioxalado reactivo frente a la celulosa que comprende un medio acuoso y del 0,1 al 4 % en peso de un copolímero de vinilamida glioxalado reactivo frente a la celulosa, basándose en el peso total del medio acuoso, en donde el copolímero de vinilamida glioxalado se obtiene mediante reacción en un medio de reacción acuoso de glioxal y un copolímero de vinilamida catiónico, variando un peso seco de glioxal:copolímero catiónico en el medio de reacción acuoso entre de 5 a 40 de glioxal y de 95 a 60 de copolímero de vinilamida catiónico, teniendo el medio de reacción acuoso una concentración de sólidos totales del 0,3 al 3,0 %, teniendo el copolímero de vinilamida catiónico un peso molecular promedio en peso de 15.000 Dalton a 46.100 Dalton basándose en el peso total del copolímero de vinilamida catiónico antes de la reacción con glioxal, y compuesto por del 5 al 95 % en peso de monómero de haluro de dialildimetilamonio y del 95 al 5 % en peso de monómero de acrilamida, basándose en el peso total del copolímero catiónico antes de la glioxalación.
2. La composición de copolímero glioxalado reactivo frente a la celulosa de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el copolímero de vinilamida catiónico tiene un peso molecular promedio en peso superior a de 20.000 Dalton a 25.000 Dalton, basándose en el peso total del copolímero de vinilamida catiónico antes de la reacción con glioxal.
3. La composición de copolímero glioxalado reactivo frente a la celulosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en donde la concentración de sólidos totales en el medio de reacción acuoso es del 0,5 al 2,5 %, del 0,65 % al 2 %, del 0,75 % al 2 %, del 0,75 al 1,5 % o del 0,75 al 1 %.
4. La composición de copolímero glioxalado reactivo frente a la celulosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde el peso seco de glioxal:copolímero catiónico en el medio de reacción acuoso varía entre de 10 a 30 de glioxal y de 90 a 70 de copolímero de vinilamida catiónico, entre de 20 a 25 de glioxal y de 80 a 75 de copolímero de vinilamida catiónico, o entre 23 de glioxal y 77 de copolímero de vinilamida catiónico.
5. La composición de copolímero glioxalado reactivo frente a la celulosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-4, obtenida mediante reacción llevada a cabo a un pH de reacción de 8,5 a 12, de 9 a 11,5, de 9,5 a 11, o de 9,5 a 10,5, o de 10,5.
6. La composición de copolímero glioxalado reactivo frente a la celulosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-5, obtenida mediante reacción llevada a cabo durante de 10 a 300 minutos, de 25 a 250 minutos, de 50 a 200 minutos, de 100 a 200 minutos o de 100 a 150 minutos.
7. La composición de copolímero glioxalado reactivo frente a la celulosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-6, obtenida mediante reacción llevada a cabo a una temperatura de 15 a 35 °C, de 20 a 30, de 20 a 25 °C o de 20 °C.
8. Un método para preparar una composición de copolímero glioxalado reactivo frente a la celulosa que comprende: hacer reaccionar una mezcla de reacción sustancialmente acuosa de un copolímero de vinilamida catiónico y glioxal a un peso seco de glioxal:copolímero catiónico en el medio de reacción acuoso que varía entre de 5 a 40 de glioxal y de 95 a 60 de copolímero de vinilamida catiónico, teniendo el medio de reacción acuoso una concentración de sólidos totales del 0,3 al 3,0 %, teniendo el copolímero de vinilamida catiónico un peso molecular promedio en peso de 15.000 Dalton a 46.100 Dalton basándose en el peso total del copolímero de vinilamida catiónico antes de la reacción con glioxal, y compuesto por del 5 al 95 % en peso de monómero de haluro de dialildimetilamonio y del 95 al 5 % en peso de monómero de acrilamida, basándose en el peso total del copolímero catiónico antes de la glioxalación y a un pH de reacción de 8,5 a 12.
9. El método para preparar una composición de copolímero glioxalado reactivo frente a la celulosa de acuerdo con la reivindicación 8, en donde el copolímero de vinilamida catiónico tiene un peso molecular promedio en peso superior a de 20.000 Dalton a 25.000 Dalton, basándose en el peso total del copolímero de vinilamida catiónico

antes de la reacción con glioxal.

10. El método para preparar una composición de copolímero glioxalado reactivo frente a la celulosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8-9, en donde la concentración de sólidos totales en el medio de reacción acuoso es del 0,5 al 2,5 %, del 0,65 % al 2 %, del 0,75 % al 2 %, del 0,75 al 1,5 %, o del 0,75 al 1 %.
11. El método para preparar una composición de copolímero glioxalado reactivo frente a la celulosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8-10, en donde:
 - el peso seco de glioxal:copolímero catiónico en el medio de reacción acuoso varía entre de 10 a 30 de glioxal y de 90 a 70 de copolímero de vinilamida catiónico, entre de 20 a 25 de glioxal y de 80 a 75 de copolímero de vinilamida catiónico, o entre 23 de glioxal y 77 de copolímero de vinilamida catiónico;
 - la reacción se lleva a cabo a un pH de reacción de 8,5 a 12, de 9 a 11,5, de 9,5 a 11, o de 9,5 a 10,5, o de 10,5;
 - la reacción se lleva a cabo durante de 10 a 300 minutos, de 25 a 250 minutos, de 50 a 200 minutos, de 100 a 200 minutos o de 100 a 150 minutos; y
 - la reacción se lleva a cabo a una temperatura de 15 a 35 °C, de 20 a 30, de 20 a 25 °C o de 20 °C.
12. Un método para fabricar papel que comprende uno de: (a) combinar la composición de copolímero glioxalado de una cualquiera de las reivindicaciones 1-7 y fibras de celulosa; o (b) aplicar la composición glioxalada de una cualquiera de las reivindicaciones 1-8 a un papel húmedo o seco.
13. Un aditivo o recubrimiento para resistencia del papel que comprende la composición de copolímero glioxalado de una cualquiera de las reivindicaciones 1-7.
14. Un papel recubierto con o que comprende la composición de copolímero glioxalado de una cualquiera de las reivindicaciones 1-7.