

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 382 025**

51 Int. Cl.:
C08F 265/10 (2006.01)
C08J 3/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **01924646 .1**
96 Fecha de presentación: **03.04.2001**
97 Número de publicación de la solicitud: **1297039**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.04.2003**

54 Título: **Floculantes poliméricos estructuralmente modificados**

30 Prioridad:
29.06.2000 US 606581

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
04.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
04.06.2012

73 Titular/es:
**ONDEO NALCO COMPANY
ONDEO NALCO CENTER
NAPERVILLE, IL 60563-1198, US**

72 Inventor/es:
**WHIPPLE, Wesley, L.;
MALTESH, Chidambaram;
JOHNSON, Cathy;
GUDDENDORF, Tracey;
SIVAKUMAR, Ananthasubramanian y
ZAGALA, Angela**

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

ES 2 382 025 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

Floculantes poliméricos estructuralmente modificados

CAMPO TÉCNICO

5 La presente invención se refiere a polímeros solubles en agua estructuralmente modificados preparados iniciando la polimerización de una disolución acuosa de monómeros bajo polimerización de radicales libres y añadiendo por lo menos un modificador después de que ha ocurrido por lo menos 30% de la polimerización de los monómeros, y al uso de los polímeros como floculantes.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10 Los floculantes poliméricos solubles en agua se utilizan comúnmente para clarificar suspensiones de materia orgánica de naturaleza proteinácea o celulósica, tales como aquellas que se encuentran en efluentes de tratamiento de plantas industriales y aguas cloacales, o en papeleras.

15 Estos materiales suspendidos son hidrófilos por naturaleza y con frecuencia tienen gravedades específicas bastante cercanas a los licores acuosos en los que se suspenden, y difieren en un modo notable con suspensiones minerales más hidrófobas en el sentido que frecuentemente son mucho más difíciles de flocular desde el punto de vista económico con reactivos químicos antes de una etapa de desecación física, tal como filtración, flotación, sedimentación o desecación. Estas dificultades son particularmente notables cuando están presentes proporciones superiores de materia suspendida, que comúnmente implican concentraciones de 0,5 por ciento en peso y más, donde las suspensiones adaptan una consistencia de tipo pasta y comúnmente se describen como fangos.

20 Se sabe que la clarificación o desecación de cloacas y fangos industriales y suspensiones orgánicas similares pueden ser asistidas por reactivos químicos, añadidos con el fin de inducir un estado de coagulación o floculación que facilita el proceso de separación sólido/líquido o líquido/líquido del agua. Para este propósito, se han utilizado cal viva o sales de hierro o aluminio. Más recientemente, se han encontrado útiles los polielectrólitos sintéticos, particularmente ciertos copolímeros catiónicos y aniónicos de acrilamida.

25 Si bien se han utilizado medios estrictamente mecánicos para efectuar la separación de sólidos/líquido, los métodos modernos a menudo dependen de las técnicas de separación mecánica que se aumentan con materiales poliméricos sintéticos y naturales para acelerar el índice al cual se pueden eliminar los sólidos del agua. Estos procedimientos incluyen el tratamiento de agua natural con polímeros coagulantes catiónicos que sedimentan partículas inorgánicas suspendidas y hacen que el agua pueda utilizarse para propósitos industriales o municipales. Otros ejemplos de estos procedimientos incluyen la eliminación de especies solubles de color de desechos de efluentes de papeleras y el uso de floculantes poliméricos para el tratamiento de agua industrial, como acondicionadores de fango para el tratamiento de sistemas de agua municipales, como auxiliares de retención y drenaje en la fabricación de papel, como productos químicos para recuperar sustancias útiles y valiosas de aguas blancas en el proceso de fabricación de papel y en rotura de emulsión.

35 Una prueba de referencia para evaluar la eficacia de un floculante es la llamada prueba de drenaje en la que el polímero se añade al fango y se mezcla, de modo que el polímero flocula el fango. La mezcla se vierte luego a través de un filtro prensa, y la velocidad a la cual se drena agua se toma como medida del desempeño del polímero.

40 Con respecto al mecanismo de los procedimientos de separación, las partículas por naturaleza tienen o bien una carga catiónica o aniónica. Por consiguiente, estas partículas con frecuencia son eliminadas por un polímero coagulante o floculante soluble en agua que tiene una carga opuesta a aquella de las partículas. Esto se denomina proceso de separación de sólidos/líquidos potenciado por polielectrólitos, donde se añade un polímero dispersable o soluble en agua iónicamente cargado para neutralizar las partículas cargadas o las gotitas de emulsión que se han de separar. La dosificación de estos polímeros es crítica para el desempeño del procedimiento. Con muy poco polímero iónicamente cargado, las partículas suspendidas no se neutralizarán con carga e incluso se seguirán repeliendo entre sí. Con demasiado polímero, el polímero se desperdiciará, o lo que es peor, presentará un problema por sí mismo.

50 Sin perjuicio de la variedad de polímeros comercialmente disponibles que se ha descubierto que son capaces de flocular o coagular fangos, hay varias circunstancias que tienden a limitar la utilidad de estos reactivos. Si bien son factibles ciertos tratamientos económicos de fangos con estos reactivos conocidos, con frecuencia los fangos requieren dosis muy altas y no rentables de reactivos para el tratamiento exitoso. Además, las variaciones con frecuencia ocurren en el fango de cualquier fuente. Por ejemplo, las variaciones en el suministro de material para el proceso de provisión de aguas residuales/fango/papel y/o en las condiciones de oxidación que pueden estar implicadas en la producción de estas aguas conduce a una diversidad de tipos de partículas que deben eliminarse. Asimismo, no es frecuente encontrar fangos que sean, por alguna razón, no susceptibles a floculación mediante cualquiera de los agentes floculantes poliméricos conocidos.

Por lo tanto, existe la necesidad de una mejor familia de polímeros que proporcionen mejor drenaje en dosis inferiores en desecación de fango. Asimismo, existe una necesidad continua de tratamientos para aumentar la eficiencia de la fabricación de pulpa y papel.

5 El documento EP 202.780 describe polímeros reticulados particulados de acrilamida con por lo menos 5 por ciento en moles de dialquilaminoalquil acrilato para uso como floculantes en aplicaciones de alta cizalladura.

La adición de un agente de reticulación tanto al comienzo como durante el proceso de polimerización bajo condiciones tales que su disponibilidad para reacción es sustancialmente constante durante todo el proceso se describe en la patente estadounidense núm. 4.950.725.

10 El documento EP 374.458 describe floculantes catiónicos solubles en agua ramificados de alto peso molecular formados a partir de monómeros polimerizados en presencia de agentes de transferencia de cadena tales como isopropanol y agentes de ramificación tales como metileno bisacrilamida, en donde el agente de transferencia de cadena se añade para prevenir la reticulación. La reticulación puede tornar el polímero insoluble en agua.

15 La adición del agente de transferencia de cadena en la conclusión de la polimerización de un copolímero de DADMAC/acrilamida para producir un copolímero lineal de peso molecular más alto se describe en el documento EP 363.024.

La patente estadounidense núm. 4.913.775 describe el uso de polímeros catiónicos sustancialmente lineales tales como copolímeros de sales cuaternarias de acrilamida/cloruro de metil dimetilaminoetilacrilato y bentonita como aditivos en la fabricación de pulpa o papel.

20 La patente estadounidense núm. 5.393.381 describe el uso de un polvo de poli(acrilamida) catiónico ramificado tal como un copolímero de sales cuaternarias de acrilamida/dimetilaminoetilacrilato y bentonita para fabricación de papel o cartón.

SUMARIO DE LA INVENCION

25 Hemos descubierto que la adición en una etapa tardía a una reacción de polimerización de un modificador estructural como se describe en el presente documento produce la formación de un floculante estructuralmente modificado más eficaz. Cuando el modificador estructural es un agente de transferencia de cadena, los polímeros solubles en agua resultantes típicamente tienen una velocidad mayor de solubilización, viscosidades específicas más reducidas y más análogos activos que no modificados. Esto es aplicable a polímeros catiónicos, aniónicos o no iónicos, sintetizados usando técnicas de emulsión agua en aceite, dispersión o polimerización en gel.

30 Por consiguiente, en su aspecto principal, la presente invención se refiere a un polímero soluble en agua no iónico, catiónico o aniónico estructuralmente modificado, donde el polímero comprende una mezcla de polímero lineal y polímero ramificado de cadena larga, teniendo dicha mezcla de polímero una viscosidad específica reducida por encima de 3 dl/g, donde el polímero se prepara iniciando la polimerización de una disolución acuosa de monómeros bajo condiciones de polimerización de radicales libres para formar una disolución de polímero y añadiendo por lo menos un modificador estructural a la disolución de polímero después de que ha ocurrido por lo menos 30% de polimerización de los monómeros.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

Definiciones de términos

Tal como se emplean en la presente memoria, las siguientes abreviaturas y términos tienen los siguientes significados.

40 "AcAm" para acrilamida.

"DADMAC" para cloruro de dialildimetilamonio.

"DMAEA" para acrilato de dimetilamionetilo.

"DMAEM" para dimetilaminoetil metacrilato.

"DMAEA-BCQ" para dimetilaminoeti acrilato, sal cuaternaria de cloruro de bencilo.

45 "DMAEA•MCQ" para dimetilaminoetil acrilato, sal cuaternaria de cloruro de metilo.

"EDTA•4Na⁺" para ácido etilendiamintetracético, sal de tetrasodio.

"Alfonic® 1412-60" es un alcohol lineal etoxilado (60% óxido de etileno), comercializado por Vista Chemical Co., Houston, TX.

"Span 80" para sorbitán monoleato comercializado por ICI Specialty Chemicals, Wilmington, DE.

"Triton® N-101" para nonilfenoxi polietoxi etanol, comercializado por Rohm and Haas Co., Filadelfia, PA.

"Tween 61" para POE (4) sorbitán monostearato, comercializado por ICI Specialty Chemicals, Wilmington, DE.

"AIBN" para 2,2'-azobis(isobutironitrilo), comercializado por E. I. duPont Nemours & Co. Inc.; Wilmington, DE.

5 "AIVN" para 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), comercializado por E. I. duPont Nemours & Co. Inc.; Wilmington, DE.

"POE" para polioxietileno.

10 "RSV" equivale a Viscosidad Específica Reducida por sus siglas en inglés. Dentro de una serie de homólogos de polímeros que son sustancialmente lineales y bien solvatados, las mediciones de "viscosidad específica reducida (RSV)" para disoluciones de polímeros diluidas son una indicación de la longitud de la cadena polimérica y del peso molecular promedio de acuerdo con Paul J. Flory, en "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, NY., © 1953, Chapter VII, "Determination of Molecular Weights", pág. 266-316. La RSV se mide a una concentración polimérica determinada y a una temperatura determinada, y se calcula de la siguiente manera:

$$RSV = \frac{[(\eta/\eta_0) - 1]}{c}$$

η = viscosidad de la disolución polimérica

15 η_0 = viscosidad del disolvente a la misma temperatura

c = concentración del polímero en disolución.

20 Las unidades de concentración "c" son (gramos/100 ml o g/decilitro). Por lo tanto, las unidades de RSV son dl/g. En esta solicitud de patente, se utiliza una disolución molar de 1,0 de nitrato de sodio para medir la RSV, a menos que se especifique otra cosa. La concentración polimérica en este disolvente es 0,045 g/dl. La RSV se mide a 30 °C. Las viscosidades η y η_0 se miden usando un viscosímetro de dilución semimicro Cannon Ubbelohde, tamaño 75. El viscosímetro se monta en una posición perfectamente vertical en un baño de temperatura constante ajustado hasta 30 ± 0,02 °C. El error inherente en el cálculo de RSV es de aproximadamente 2 dl/gramos. Cuando dos homólogos de polímero dentro de una series tienen RSV similares, esto es una indicación de que tienen pesos moleculares similares.

25 "IV" equivale a viscosidad intrínseca, que es la RSV extrapolada al límite de dilución infinita, estando la dilución infinita cuando la concentración de polímero es igual a cero.

"En base a la fórmula" significa que la cantidad de reactivo añadido se basa en el peso total de la fórmula.

30 "En base al polímero activo" y "en base a monómero" significan la cantidad de un reactivo añadido basado en el nivel de monómero vinílico en la fórmula, o el nivel de polímero formado después de la polimerización, asumiendo 100% de conversión.

"Aguas naturales" significa agua de fuentes geográficas naturales, incluyendo ríos, lagos, agua de pozo, agua de lluvia y similar.

35 "Agua del procedimiento" significa agua utilizada en un procedimiento tal como un procedimiento de fabricación (máquina de papel), producción de acero, procedimiento de producción química, procedimientos de refinería, procedimientos de producción de alimentos (es decir, procedimientos de azúcar) y similares.

"Aguas residuales" significa agua de un procedimiento de fabricación, desechos municipales u otras aguas que requieren ser tratadas antes de la descarga a una corriente receptora, lago o similar.

40 "Procedimiento para fabricación de papel" significa un método para elaborar productos de papel a partir de pulpa, que comprende formar una pasa de papel celulósica acuosa, drenar la pasta para formar una hoja y secar la hoja. Las etapas para formar, drenar y secar la pasta de papel pueden llevarse a cabo en un modo convencional generalmente conocido por los expertos en la técnica. Los coagulantes convencionales, los floculantes convencionales, las micropartículas, aluminio, almidón catiónico o sus combinaciones se pueden utilizar como auxiliares con el polímero soluble en agua estructuralmente modificado de la presente invención, si bien debe enfatizarse que no se requiere ningún auxiliar para la actividad de retención y drenaje eficaz.

45 "Monómero" significa un compuesto alílico, vinílico o acrílico polimerizable. El monómero puede ser aniónico, catiónico o no iónico. Se prefieren los monómeros de vinilo, e incluso más lo monómeros acrílicos.

Los monómeros solubles en agua no iónicos representativos incluyen acrilamida, metacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N,N-dietilacrilamida, N-isopropilacrilamida, N-vinilformamida, N-vinilmetilacetamida, N-vinilpirrolidona, hidroxietil metacrilato, hidroxietil acrilato, hidroxipropil acrilato, hidroxipropil metacrilato, N-t-butilacrilamida, N-metilolacrilamida y similares.

- 5 Los monómeros aniónicos representativos incluyen ácido acrílico y sus sales, incluyendo aunque sin limitarse a ello, acrilato de sodio y acrilato de amonio, ácido metacrílico y sus sales, incluyendo aunque sin limitarse a ello, metacrilato de sodio y metacrilato de amonio, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS), la sal de sodio de AMPS, vinilsulfonato de sodio, estireno sulfonato, ácido maleico y sus sales, incluyendo aunque sin limitarse a ello, sal de sodio y sal de amonio, sulfonato itaconato, sulfopropil acrilato o metacrilato u otras formas solubles en agua de estos u otros ácidos carboxílicos o sulfónicos polimerizables. Acrilamida sulfometilada, alil sulfonato, vinil sulfonato de sodio, ácido itacónico, ácido acrilamidometilbutanoico, ácido fumárico, ácido vinilfosfónico, ácido vinilsulfónico, ácido alilfosfónico, acrilamida sulfometilada, acrilamida fosfonometilada y similares.

- 15 Los monómeros catiónicos representativos incluyen dialquilaminoalquil acrilatos y metacrilatos y sus sales cuaternarias o de ácidos, aunque sin limitación, sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetil acrilato metilo, sal cuaternaria de acrilato metil sulfato, sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetil acrilato bencilo, sal de ácido sulfúrico de dimetilaminoetil acrilato, sal de ácido clorhídrico de dimetilaminoetil acrilato, cloruro de dimetilaminoetil metacrilato metilo, sal cuaternaria de dimetilaminoetil metacrilato metil sulfato, sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetil metacrilato bencilo, sal de ácido sulfúrico de dimetilaminoetil metacrilato, sal de ácido clorhídrico de dimetilaminoetil metacrilato, dialquilaminoalquilacrilamidas o metacrilamidas y sus sales cuaternarias o de ácido tales como cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio, sal cuaternaria de dimetilaminopropil acrilamida metil sulfato, sal de ácido dimetilaminopropil acrilamida sulfúrico, sal de ácido dimetilaminopropil acrilamida clorhídrico, cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio, sal cuaternaria de dimetilaminopropil metacrilamida metil sulfato, sal de ácido dimetilaminopropil metacrilamida sulfúrico, sal de ácido dimetilaminopropil metacrilamida clorhídrico, dietilaminoetilmetacrilato, dietilaminoetilmetacrilato, cloruro de dialildietilamonio y cloruro de dialilmetil amonio. Los grupos alquilo son en general alquilo C1-4.

"Modificador estructural" significa un agente que se añade a la disolución de polímero acuosa para controlar la estructura del polímero y las características de solubilidad. El modificador estructural se selecciona del grupo que consiste en agentes de reticulación y agentes de transferencia de cadena.

- 30 "Agente de transferencia de cadena" significa cualquier molécula, utilizada en la polimerización de radicales libres, que reaccionará con un radical polimérico formando un polímero muerto y un radical nuevo. En particular, la adición de un agente de transferencia de cadena a una mezcla de polimerización produce la ruptura de la cadena y una reducción concomitante en el tamaño de la cadena de polimerización. Por lo tanto, la adición de un agente de transferencia de cadena limita el peso molecular del polímero que se está preparando. Los agentes de transferencia de cadena representativos incluyen alcoholes tales como metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, alcohol butílico y glicerol, y similares, compuestos de sulfuro tales como alquiltioles, tioureas, sulfitos y disulfuros, ácidos carboxílicos tales como ácido fórmico y ácido málico, y sus sales y fosfitos tales como hipofosfito sódico y sus combinaciones. Véanse Berger et al., "Transfer Constants to Monomer, Polymer, Catalyst, Solvent, and Additive in Free Radical Polymerization," Sección II, pág. 81-151, en "Polymer Handbook," editado por J. Brandrup and E. H. Immergut, tercera edición, John Wiley & Sons, New York (1989) y George Odian, Principles of Polymerization, segunda edición, John Wiley & Sons, New York (1981). Un alcohol preferido es 2-propanol. Los compuestos de sulfuro preferidos incluyen etanotiol, tiourea y bisulfito de sodio. Los ácidos carboxílicos que se prefieren incluyen ácido fórmico y sus sales. Los agentes de transferencia de cadena más preferidos son hipofosfito de sodio y formiato de sodio.

- 45 "Agente de reticulación" o "agente de ramificación" significa un monómero multifuncional que cuando se añade a un monómero o monómeros de polimerización se producen polímeros "reticulados" en los que una ramificación o ramificaciones de una molécula polimérica se unen a otras moléculas poliméricas. Los reticulantes preferidos son monómeros polietilénicamente insaturados. Los agentes de reticulación preferidos representativos incluyen N,N-metilenobisacrilamida, N,N-metilenobismetacrilamida, trialilamina, sales de trialilamonio, etilenglicol dimetacrilato, dietilenglicol dimetacrilato, polietilenglicol diacrilato, trietilenglicol dimetilacrilato, polietilenglicol dimetacrilato, N-vinilacrilamida, N-metilalilacrilamida, glicidil acrilato, acroleína, glioxal y viniltrimetoxisilano (VTMS), viniltriethoxisilano, viniltriisopropoxisilano, viniltri-n-butoxisilano, viniltriisobutoxisilano, viniltriheptoxisilano, vinilmetoxidihexiloxisilano, vinildimetoxioctiloxisilano, vinilmetoxidioctiloxisilano, viniltriociloxisilano, vinilmetoxidilauriloxisilano, vinildimetoxilauriloxisilano, vinilmetoxidioleiloxisilano y vinildimetoxioleiloxisilano. Un monómero vinilacoxisilano más preferido es viniltrimetoxisilano.

Realizaciones preferidas

Los polímeros modificados solubles en agua preparados como se describe en la presente invención pueden ser catiónicos, aniónicos o no iónicos. Pueden ser polímeros en emulsión, polímeros en dispersión o polímeros en gel.

"Polímero en emulsión" y "polímero de látex" significan un polímero en emulsión agua en aceite que comprende un polímero catiónico, aniónico o no iónico de acuerdo con la presente invención en la fase acuosa, un aceite hidrocarbonado para la fase oleosa y un agente emulsionante agua en aceite. Los polímeros en emulsión inversa son hidrocarburos continuos con los polímeros solubles en agua dispersados dentro de la matriz hidrocarbonada. Los polímeros en emulsión inversa luego se "invierten" o activan para uso liberando el polímero desde las partículas usando cizalladura, dilución y, en general, otro tensioactivo. Véase la patente estadounidense núm. 3.734.873, incorporada a la presente memoria por referencia. Las preparaciones representativas de polímeros en emulsión inversa de alto peso molecular se describen en las patentes estadounidenses núm. 2.982.749; 3.284.393 y 3,734,873. Véanse también, "Mechanism, Kinetics and Modeling of the Inverse-Microsuspension Homopolymerization of Acrylamide," Hunkeler, et al., Polymer (1989), 30(1), 127-42; y "Mechanism, Kinetics and Modeling of Inverse-Microsuspension Polymerization: 2. Copolymerization of Acrylamide with Quaternary Ammonium Cationic Monomers," Hunkeler et al., Polymer (1991), 32(14), 2626-40.

La fase acuosa se prepara mezclando entre sí en agua uno o más monómeros solubles en agua, y cualquier aditivo de polimerización tal como sales inorgánicas, quelantes, tampones de pH y similares.

La fase oleosa se prepara mezclando entre sí un líquido hidrocarbonado inerte con uno o más tensioactivos solubles en aceite. La mezcla de tensioactivo debe tener un bajo HLB, para asegurar la formación de una emulsión continua oleosa. Los tensioactivos apropiados para polimerizaciones en emulsión agua en aceite que se comercializan, se compilan en la edición norteamericana de McCutcheon's Emulsifiers & Detergents. La fase oleosa puede necesitar ser calentada para asegurar la formación de una disolución oleosa homogénea.

La fase oleosa luego se carga al reactor equipado con una mezcladora, una termocupla, un tubo de purga de nitrógeno y un condensador. La fase acuosa se añade con agitación vigorosa al reactor que contiene la fase oleosa para formar una emulsión. La emulsión resultante se calienta hasta la temperatura deseada, se purga con nitrógeno y se añade un iniciador de radicales libres. La mezcla de reacción se agita durante varias horas bajo una atmósfera de nitrógeno a la temperatura deseada. Tras completar la reacción, el polímero en emulsión agua en aceite se enfría hasta temperatura ambiente, donde puede añadirse cualquier aditivo post-polimerización, como antioxidantes, o un tensioactivo de alto HLB (como se describe en la patente estadounidense 3.734.873).

El polímero en emulsión resultante es un líquido fluido. Se puede generar una disolución acuosa del polímero en emulsión agua en aceite añadiendo una cantidad deseada del polímero en emulsión a agua con agitación vigorosa en presencia de un tensioactivo de alto HLB (como se describe en la patente estadounidense 3.734.873).

"Polímero en dispersión" significa una dispersión de partículas finas de polímero en una disolución de sal acuosa que se prepara polimerizando monómeros con agitación en una disolución de sal acuosa en la que el polímero resultante es insoluble. Véanse las patentes estadounidenses núm. 5.708.071; 4.929.655; 5.006.590; 5.597.859; 5.597.858, y las patentes europeas núm. 657.478 y 630.909.

En un procedimiento típico para preparar un polímero en dispersión, una disolución acuosa que contiene una o más sales inorgánicas o hidrófobas, uno o más monómeros solubles en agua, cualquier aditivo de polimerización tal como auxiliares de procesamiento, quelantes, tampones de pH y un polímero estabilizante soluble en agua se cargan a un reactor equipado con una mezcladora, una termocupla, un tubo de purga y un condensador de agua. La disolución monomérica se mezcla vigorosamente, se calienta hasta la temperatura deseada y luego se añade iniciador soluble en agua. La disolución se purga con nitrógeno mientras se mantiene la temperatura, y se mezcla por varias horas. Después de este periodo, la mezcla se enfría hasta temperatura ambiente, y se carga cualquier aditivo post-polimerización al reactor. Las dispersiones continuas de agua de polímeros solubles en agua son líquidos fluidos con viscosidades del producto en general de 100-10,000 cP, medidas a baja cizalladura.

En un procedimiento típico para preparar polímeros en gel, se prepara una disolución acuosa que contiene uno o más monómeros solubles en agua y cualquier aditivo de polimerización adicional tal como quelantes, tampones de pH y similar. Esta mezcla se carga a un reactor equipado con una mezcladora, una termocupla, un tubo de purga de nitrógeno y un condensador de agua. La disolución se mezcla vigorosamente, se calienta hasta la temperatura deseada y luego se añaden uno o más iniciadores de polimerización de radicales libres solubles en agua. La disolución se purga con nitrógeno mientras se mantiene la temperatura y se mezcla durante varias horas. Típicamente, la viscosidad de la disolución aumenta durante este periodo. Después de que se completa la copolimerización, los contenidos del reactor se enfrían hasta temperatura ambiente y luego se transfieren para almacenamiento. Las viscosidades del polímero en gel varían en gran medida y dependen de la concentración y el peso molecular del componente de polímero activo.

Las reacciones de polimerización descritas en este documento se inician por medios que resultan en la generación de un radical libre adecuado. Se prefieren los radicales derivados térmicamente, en los que las especies de radicales producen la disociación homolítica térmica de un azo, peróxido, hidroperóxido y compuesto periestérico. Los iniciadores especialmente preferidos son los compuestos azo, incluyendo dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2-amidinopropano), dihidrocloruro de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano], 2,2'-azobis(isobutironitrilo) (AIBN), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) (AIVN) y similares.

Las condiciones de polimerización utilizadas en la presente memoria se seleccionan de modo tal que el polímero resultante soluble en agua, estructuralmente modificado tiene un peso molecular de 2 millones a 30 millones, y una viscosidad intrínseca por encima de 1, más preferiblemente por encima de 6 e incluso más preferiblemente entre 15 y 30 dl/g. La viscosidad específica reducida del polímero soluble en agua estructuralmente modificado está por encima de 3, preferiblemente por encima de 12 y frecuentemente por encima de 24 dl/g.

Los modificadores estructurales se añaden a la mezcla de reacción después de comenzar la polimerización de los monómeros y antes de completar la polimerización de los monómeros. Se pueden añadir todos de una sola vez como un solo tratamiento, o en porciones. El nivel de modificador añadido a la disolución de polímero acuosa depende de la eficiencia del modificador estructural, la concentración de polímero y el grado de polimerización al cual se añade.

El grado de polimerización de monómeros se determina mediante el cambio en la densidad de la reacción para polimerización en emulsión agua en aceite, de forma calorimétrica midiendo el calor de la reacción por espectroscopia infrarroja cuantitativa, o de forma cromatográfica midiendo el nivel de monómero sin reaccionar.

Cuando un agente de transferencia de cadena es el agente modificador estructural, el agente de transferencia de cadena puede añadirse todo en una sola vez como un tratamiento individual, en porciones o en un modo tal que el índice de adición equipare la conversión de polímero. En una realización, la adición se puede realizar como un tratamiento individual que se añade después de aproximadamente 30%, preferiblemente después de aproximadamente 50% de la polimerización de los monómeros. El nivel de agente de transferencia de cadena añadido oscila en general entre aproximadamente 1 y aproximadamente 30.000 ppm, preferiblemente entre aproximadamente 25 y aproximadamente 10.000 ppm y más preferiblemente entre aproximadamente 50 y aproximadamente 2.000 ppm en base al monómero. Cuando el agente de transferencia de cadena es hipofosfito sódico, el nivel añadido oscila en general entre aproximadamente 2 y aproximadamente 2000 ppm, preferiblemente entre aproximadamente 100 y aproximadamente 1000 ppm.

Cuando el modificador estructural es un agente de reticulación, el agente de reticulación se añade después de aproximadamente 30%, preferiblemente después de aproximadamente 50% de polimerización de los monómeros. El nivel de agente de reticulación oscila en general entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 500 ppm, preferiblemente entre aproximadamente 1 y aproximadamente 50 ppm en base al monómero. Cuando el agente de reticulación es metileno-bisacrilamida, el nivel en general oscila entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 50 ppm, preferiblemente entre aproximadamente 1 y aproximadamente 10 ppm en base al monómero.

Cuando el reticulador es un viniltrialcoxisilano, el nivel de reticulador en general oscila entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 30.000 ppm, preferiblemente entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 15.000 ppm, más preferiblemente entre aproximadamente 1 y aproximadamente 3.000 ppm en base al monómero. El viniltrialcoxisilano puede añadirse todo de una vez como tratamiento individual, o en porciones después de que ha comenzado la polimerización de los monómeros, preferiblemente después de que se ha polimerizado aproximadamente 30 por ciento de los monómeros.

Cuando el modificador estructural es una combinación de un reticulador y un agente de transferencia de cadena, las cantidades de cada uno pueden variar en gran medida en base a la "eficiencia" de la constante de la transferencia de cadena del agente de transferencia de cadena, la multiplicidad y la "eficiencia" del agente de reticulación y el punto durante la polimerización a la que se añade. Por ejemplo, entre aproximadamente 1.000 y aproximadamente 5.000 ppm (en base al monómero) de un agente de transferencia de cadena moderado tal como alcohol isopropílico puede ser adecuado, mientras que son útiles cantidades mucho menores, típicamente entre aproximadamente 100 y aproximadamente 500 ppm, de agentes de transferencia de cadena más eficaces tales como mercaptoetanol. Las combinaciones representativas de reticuladores y agentes de transferencia de cadena contienen entre aproximadamente 1 y aproximadamente 30.000 ppm, preferiblemente entre aproximadamente 25 y aproximadamente 10.000 y más preferiblemente entre aproximadamente 300 y aproximadamente 1500 ppm (en base al monómero) de agente de transferencia de cadena, y entre aproximadamente 1 y aproximadamente 500, preferiblemente entre aproximadamente 2 y aproximadamente 100 y más preferiblemente entre aproximadamente 5 y aproximadamente 50 ppm (en base al monómero) de reticulador. Una combinación preferida de reticulador y agente de transferencia de cadena es metileno-bisacrilamida y ácido fórmico y sus sales, preferiblemente formiato de sodio.

Si el modificador estructural es un agente de reticulación, los polímeros formados por la adición de un agente de reticulación a la polimerización en general entre 30% y 99% de conversión, preferiblemente entre 50 y 90% de conversión, y frecuentemente entre 65 y 85% de conversión, son más activos que los polímeros no modificados que son partículas insolubles en agua sustancialmente lineales, reticuladas que se describen en los documentos US 4.950.725 y EP 202.780, y los polímeros altamente ramificados, solubles en agua, que se describen en el documento US 5.945.494.

Los polímeros modificados con un agente de reticulación después del comienzo de la polimerización difieren de los floculantes poliméricos particulados descritos en los documentos US 4.950.725 y EP 202.780 que son expansibles, pero insolubles en agua. Estas partículas se forman o bien a través de la adición de un agente de reticulación

soluble en agua, o una mezcla de diferentes reactivos de reticulación con diferentes reactividades, usualmente monómeros polietilénicamente insaturados al comienzo-final, o alternativa tanto al comienzo del procedimiento y en el final o cerca del final del procedimiento, de modo tal que la disponibilidad del reticulador es sustancialmente constante durante toda la reacción, o reticulando polímeros solubles en agua preformados. Los polímeros modificados con un agente de reticulación, según se describe en este documento, no son particulados en disolución acuosa.

Los polímeros de la presente invención también difieren de los polímeros descritos en el documento US 5.945.494, que son especies solubles en agua, altamente ramificadas. La inclusión de un modificador de peso molecular o agente de transferencia de cadena en combinación con altos niveles de un agente de ramificación (4 a 80 ppm, en base al contenido molar inicial) es esencial para la formación de estos polímeros, para formar polímeros solubles en agua altamente ramificados. Como se indica en el documento US 5.945.494 columna 5, líneas 35-38, en ausencia de un agente de transferencia de cadena, la incorporación de cantidades incluso extremadamente pequeñas de agente de ramificación, p. ej., 5 partes por millón, puede causar la reticulación, tornando el polímero insoluble en agua. La combinación de un agente de ramificación y un agente modificador de peso molecular en la disolución de monómero acuosa al comienzo de la reacción, como se describe en el documento US 5.945.494, producirá polímeros altamente ramificados con cadenas poliméricas de peso molecular limitado.

Se cree que los polímeros modificados con un agente de reticulación después del comienzo de la polimerización descritos en el presente documento contienen una mezcla de polímero lineal de alto peso molecular formado durante la parte inicial de la reacción, y polímero ramificado durante la última parte de la reacción. Para disoluciones acuosas compuestas por polímeros modificados usando adición tardía de un agente de reticulación, es posible que existan agregados solubles en agua, no particulados de varias cadenas poliméricas enredadas. Se han propuesto los enredos macromoleculares para polímeros de alto peso molecular, formados por métodos de polimerización de radicales libres (Gardner, et. al., J. Applied Polymer Science, 22 881-882, (1978); A. Wan, Polymer Preprints, Am. Chem. Soc., Division of Polymer Chemistry, 37(2), 655, (1996).

En un aspecto preferido de la presente invención, el polímero soluble en agua estructuralmente modificado se selecciona del grupo que consiste en polímeros en emulsión, polímeros en dispersión y polímeros en gel.

En otro aspecto preferido, los monómeros se seleccionan entre acrilamida o metacrilamida y uno o más monómeros seleccionados entre el grupo que consiste en cloruro de dialildimetilamonio, sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetil acrilato metilo, cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio, sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetil metacrilato metilo, cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio, ácido acrílico, acrilato sódico, acrilato de amonio, ácido metacrílico, metacrilato de sodio y metacrilato de amonio.

En otro aspecto preferido, el modificador estructural se selecciona entre el grupo que consiste en agentes de reticulación, agentes de transferencia de cadena y sus mezclas.

En otro aspecto preferido, los agentes de transferencia de cadena se seleccionan del grupo que consiste en alcoholes, compuestos de azufre, ácidos carboxílicos o sus sales, fosfitos y sus combinaciones.

En otro aspecto preferido, los agentes de transferencia de cadena se seleccionan entre formiato de sodio e hipofosfito de sodio.

En otro aspecto preferido, el agente de reticulación se selecciona del grupo que consiste en N,N-metilenobisacrilamida, N,N-metilenobismetacrilamida, trietilamina, sales de trietil amonio, etilenglicol dimetacrilato, dietilenglicol dimetacrilato, polietilenglicol diacrilato, polietilenglicol dimetacrilato, N-vinil acrilamida, N-metil alilacrilamida, viniltrimetoxisilano y sus combinaciones.

En otro aspecto preferido, el agente de reticulación es viniltrimetoxisilano.

En otro aspecto preferido, el agente de reticulación es metilenobisacrilamida.

En otro aspecto preferido, los monómeros son acrilamida y sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetilacrilato bencilo y el modificador estructural es viniltrimetoxisilano.

En otro aspecto preferido, los monómeros son acrilamida y cloruro de dialildimetilamonio, y el modificador estructural es viniltrimetoxisilano.

En otro aspecto preferido, los monómeros son acrilamida y sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetilacrilato metilo, y el modificador estructural es metilenobisacrilamida.

En otro aspecto preferido, los monómeros son acrilamida y sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetilacrilato metilo, y el modificador estructural es formiato de sodio.

En otro aspecto preferido, los monómeros son acrilamida y sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetilacrilato metilo, y el modificador estructural es hipofosfito sódico.

En otro aspecto preferido, los monómeros son acrilamida y sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetilacrilato metilo, y el modificador estructural es una combinación de formiato de sodio y metilenobisacrilamida.

En otro aspecto preferido, los monómeros son acrilamida, sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetilacrilato bencilo, y el modificador estructural es metilenobisacrilamida.

- 5 En otro aspecto preferido, los monómeros son acrilamida, sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetilacrilato bencilo y sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetilacrilato metilo, y el modificador estructural es formiato de sodio.

10 En otro aspecto preferido, los monómeros son acrilamida, sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetilacrilato bencilo y sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetilacrilato metilo, y el modificador estructural es una combinación de metilenobisacrilamida y formiato de sodio.

En otro aspecto preferido, los monómeros son acrilamida, sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetilacrilato bencilo y sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetilacrilato metilo, y el modificador estructural es viniltrimetoxisilano.

15 En otro aspecto preferido, los monómeros son acrilamida y ácido acrílico o su sal, y el modificador estructural es hipofosfito de sodio.

20 En otro aspecto, la presente invención se refiere a un método para preparar un polímero soluble en agua estructuralmente modificado, que comprende iniciar la polimerización de una disolución acuosa de monómeros bajo condiciones de polimerización de radicales libres para formar una disolución polimérica y añadir por lo menos un modificador estructural a la disolución polimérica después de que ha ocurrido por lo menos 30% de la polimerización de los monómeros.

25 En otro aspecto, la presente invención se refiere a un método para flocular una suspensión acuosa de materia orgánica, que comprende añadir a la suspensión una cantidad floculante eficaz del polímero soluble en agua estructuralmente modificado, preparado iniciando la polimerización de una disolución acuosa de monómeros bajo condiciones de polimerización de radicales libres para formar una disolución polimérica y añadiendo por lo menos un modificador estructural a la disolución polimérica después de que ha ocurrido por lo menos 30% de la polimerización de los monómeros.

30 En otro aspecto, la presente invención se refiere a un método para clarificar aguas residuales, que comprende añadir al agua residual una cantidad floculante eficaz de un polímero soluble en agua estructuralmente modificado preparado iniciando la polimerización de una disolución acuosa de monómeros bajo condiciones de polimerización de radicales libres para formar una disolución polimérica y añadiendo por lo menos un modificador estructural a la disolución polimérica después de que ha ocurrido por lo menos 30% de la polimerización de los monómeros.

35 La cantidad floculante eficaz del polímero soluble en agua estructuralmente modificado depende de las características del agua que se esté tratando, y puede determinarla fácilmente el experto en la técnica. El polímero debe ser dosificado a un nivel suficiente como para causar la floculación del material dispersado y causar una mejor sedimentación. Las dosis típicas oscilan entre aproximadamente 10 y 1.000 ppm, preferiblemente entre aproximadamente 15 y aproximadamente 400 ppm, y más preferiblemente entre aproximadamente 20 y aproximadamente 200 ppm en base a los activos poliméricos.

40 En otro aspecto, la presente invención se refiere a un método para aumentar la retención y el drenaje en una pasta de papel, que comprende añadir a la pasta una cantidad eficaz de un polímero soluble en agua estructuralmente modificado, preparado iniciando la polimerización de una disolución acuosa de monómeros bajo condiciones de polimerización de radicales libres para formar disoluciones poliméricas y añadiendo por lo menos un modificador estructural a la disolución polimérica después de que ha ocurrido por lo menos 30% de la polimerización de los monómeros.

45 La cantidad eficaz del polímero soluble en agua estructuralmente modificado depende de las características de la pasta de papel particular, y puede determinarla fácilmente el experto en la técnica de fabricación de papel. Las dosis típicas oscilan entre aproximadamente 0,01 y aproximadamente 6, preferiblemente entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 4 y más preferiblemente entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 2 libras de activos poliméricos/toneladas de sólidos en la pasta de papel.

50 El polímero soluble en agua estructuralmente modificado de la presente invención también se puede utilizar en combinación con un coagulante como parte de un programa de tratamiento polimérico dual. Las propiedades de retención y drenaje de la pasta de papel también pueden mejorarse por adición de una micropartícula, como se describe en las patentes estadounidenses núm. 4.753.710 y 4.913.775, incorporadas a la presente memoria por referencia.

55 "Micropartículas" significa materiales altamente cargados que mejoran la floculación cuando se usan junto con macromoléculas naturales y sintéticas. Las micropartículas se utilizan en combinación con otros aditivos finales de

humectación para mejorar la retención y el drenaje en la máquina de papel. Las micropartículas abarcan un amplio conjunto de sustancias químicas, incluyendo microgel de polisilicato, sílices coloidales estructuradas, alúmina coloidal, polímeros que incluyen copolímeros de ácido acrílico y acrilamida, y polímeros condensados de naftalenosulfonato/formaldehído, bentonita y arcillas minerales tales como montmorilonita, saponita y esmectita, y sílice coloidal en sus muchas formas, incluyendo ácidos silícicos coloidales modificados tales como aquellos descritos en el documento PCT/US98/19339.

Los copolímeros representativos de ácido acrílico y acrilamida útiles como micropartículas incluyen Nalco® 8677 PLUS, disponible de Nalco Chemical Company, Naperville, IL, EE. UU. Otros copolímeros de ácido acrílico y acrilamida se describen en la patente estadounidense núm. 5.098.520, incorporada a la presente memoria por referencia.

"Bentonitas" incluyen cualquiera de los materiales comercialmente disponibles referidos como bentonitas o como arcillas de tipo bentonita, es decir arcillas de expansión aniónica tales como sepiolita, atapulgita y montmorilonita. Además, son adecuadas las bentonitas descritas en la patente estadounidense núm. 4.305.781. Una bentonita preferida es una suspensión de bentonita en polvo hidratada en agua. La bentonita en polvo es comercializada como Nalbrité™, por Nalco Chemical Company.

Las sílices dispersadas representativas tienen un tamaño de partícula promedio entre aproximadamente 1 y aproximadamente 100 nanómetros (nm), preferiblemente entre aproximadamente 2 y aproximadamente 25 nm, y más preferiblemente entre aproximadamente 2 y aproximadamente 15 nm. Esta sílice dispersada puede estar en la forma coloidal, de ácido silícico, soluciones de sílice, sílice de humo, ácido silícico aglomerado, geles de sílice, sílices precipitadas y todos los materiales descritos en la solicitud de patente del *Patent Cooperation Treaty* núm. PCT/US98/19339, siempre y cuando el tamaño de partícula o el tamaño de las últimas partículas esté dentro de los intervalos anteriormente descritos. La sílice coloidal dispersada en agua con un tamaño de partícula típico de 4 nm está disponible como Nalco® 8671, de Nalco Chemical Company. Otro tipo de coloide inorgánico utilizado como micropartícula es un borosilicato en agua, comercializado como Nalco® 8692, de Nalco Chemical Company. Otros tipos de sílices coloidales y sílices coloidales modificadas son comercializadas por E.I. DuPont de Nemours and Co., Wilmington, DE con el nombre Ludox®, de Akzo Nobel, Surte, Suecia (serie BMA o NP), de Vinings Industries Inc., Atlanta, GA y de Nissan Chemical Industries, Ltd., Tokio, Japón.

Los polímeros representativos de naftalenosulfonato/formaldehído incluyen Nalco® 8678 de Nalco Chemical Company.

La cantidad de micropartícula añadida está comprendida entre aproximadamente 0,05 y aproximadamente 10, preferiblemente entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 9, y más preferiblemente entre aproximadamente 0,2 y aproximadamente 6 libras micropartícula/tonelada.

"Libras micropartícula/tonelada" significa libras de micropartículas reales por 2000 libras de sólidos presentes en suspensión. La abreviatura para libras de micropartículas reales por 2000 libras de sólidos presentes en suspensión es "lbs micropartícula/tonelada".

La micropartícula se añade a la pasta de papel o bien antes o después de añadir el polímero estructuralmente modificado a la pasta. La decisión de si añadir la micropartícula antes o después del polímero puede tomarla la persona con experiencia en la técnica en base a los requerimientos y especificaciones de la pasta de papel.

Opcionalmente, se añade un coagulante a la pasta de papel antes de la adición del polímero soluble en agua estructuralmente modificado. Los coagulantes preferidos son polímeros catiónicos solubles en agua tales como epiclorohidrin-dimetilamina o cloruro de polidialildimetilamonio, aluminio, cloruros de polialuminio o almidón catiónico.

En otro aspecto, la presente invención se refiere a un método para aumentar la retención y el drenaje en una pasta de papel que comprende añadir a la pasta una micropartícula y una cantidad eficaz de un polímero soluble en agua estructuralmente modificado, preparado iniciando la polimerización de una disolución acuosa de monómeros bajo condiciones de polimerización de radicales libres para formar una disolución polimérica y añadiendo por lo menos un modificador estructural a la disolución polimérica después de que ha ocurrido por lo menos 30% de la polimerización de los monómeros.

En otro aspecto, la presente invención se refiere a un método para aumentar la retención y el drenaje en una pasta de papel que comprende añadir a la pasta una micropartícula, un coagulante y una cantidad eficaz de un polímero soluble en agua estructuralmente modificado, preparado iniciando la polimerización de una disolución acuosa de monómeros bajo condiciones de polimerización de radicales libres para formar una disolución polimérica y añadiendo por lo menos un modificador estructural a la disolución polimérica después de que ha ocurrido por lo menos 30% de la polimerización de los monómeros.

En otro aspecto, la presente invención se refiere a un método para flocular una suspensión acuosa de eliminación de residuos de carbón, que comprende añadir una cantidad eficaz de un polímero soluble en agua estructuralmente modificado, preparado iniciando la polimerización de una disolución acuosa de monómeros bajo condiciones de polimerización de radicales libres para formar una disolución polimérica y añadir por lo menos un modificador

estructural a la disolución polimérica después de que ha ocurrido por lo menos 30% de la polimerización de los monómeros.

Lo antedicho se puede entender mejor por referencia a los siguientes ejemplos que se presentan con fines ilustrativos y no tienen como fin limitar el alcance de la invención. Los Ejemplos 1-10 ilustran la realización de la invención, que es la adición tardía de un reticulador; los Ejemplos 11-14, 25 y 26 ilustran la realización de la invención que es la adición tardía de un agente de transferencia de cadena, y los Ejemplos 15-23 ilustran la realización de la invención que es la adición tardía tanto del reticulador como del agente de transferencia.

POLÍMEROS MODIFICADOS POR ADICIÓN TARDÍA DE AGENTES DE RETICULACIÓN

Ejemplo 1

10 El polímero 1, un polímero de control de 15% sólidos poliméricos, 90/10 por ciento en moles dispersión AcAm/DMAEA•BCQ, se sintetiza de la siguiente manera:

A un matraz de reacción de 1500 ml, equipado con un agitador mecánico, una termocupla, condensador, tubo de purga de nitrógeno y puerto de adición, se le añaden 213 g de una disolución acuosa al 49,6% de acrilamida (Nalco Chemical Company, Naperville, IL), 56,6 g de sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetilacrilato bencilo (70,9% disolución acuosa, Nalco Chemical Company, Naperville, IL), 9 g de glicerina, 59 g del copolímero de sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetilacrilato y cloruro de dialildimetilamonio (15% disolución acuosa, Nalco Chemical Company, Naperville, IL), 0,4 g de sal tetrasódica de ácido etilendiamintetracético, 157 g de sulfato de amonio y 424 g de agua desionizada. La mezcla luego se calienta hasta 48 °C mientras se agita a 900 rpm. Después de alcanzar 48°C, se añade 1,2 g de una disolución acuosa al 1,0% de dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) (V-50, Wako Chemicals, Dallas, TX) a la mezcla de reacción, el sistema se purga con nitrógeno y la temperatura se mantiene a 48°C. Dos horas después del inicio, se añaden 3,8 g de una disolución acuosa al 1,0% de dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) a la reacción, y tres horas después del inicio se añaden 6,0 g de sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetilacrilato bencilo, y a las cuatro horas se añaden 4 g de una disolución acuosa al 10% de dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2-amidinopropano). A las seis horas, la reacción se enfrió hasta temperatura ambiente y se añadieron 55,0 g de sulfato sódico, 10,0 g de tiosulfato sódico y 10,0 g de ácido acético. El producto resultante es una dispersión blanca lechosa uniforme con una viscosidad aparente de 30 cP (cent poise) y una viscosidad específica reducida de 17,8 dl/g (0,045% polímero en disolución de NaNO₃ 0,125 N a 30°C).

Ejemplo 2

30 El polímero 2, sólidos de polímero al 15% modificados con viniltrimetoxisilano, 90/10 por ciento en moles de polímero en dispersión de AcAm/DMAEA•BCQ, se sintetiza usando el procedimiento general descrito en el Ejemplo 1. El método estándar se modifica añadiendo 0,25 g de viniltrimetoxisilano (Huls America, Inc., Bristol, PA) a la mezcla de reacción 3,5 horas después del inicio (aproximadamente 88% de conversión). No se realizan más modificaciones. La viscosidad específica reducida del producto es 18,3 dl/g (0,045% polímero en disolución de NaNO₃ 0,125 N a 30°C).

Ejemplo 3

35 El polímero 3, modificado con viniltrimetoxisilano, 15% sólidos poliméricos, 90/10 por ciento en moles de dispersión de AcAm/DMAEA•BCQ, se sintetiza usando el procedimiento general descrito en el Ejemplo 1. El método estándar se modifica por adición de 0,10 g de viniltrimetoxisilano (Huls America, Inc. Bristol, PA) a la mezcla de reacción a 3 horas del inicio (aproximadamente 86% de conversión). No se realizan más modificaciones. El producto resultante es una dispersión blanca lechosa uniforme de 30 cP y una viscosidad específica reducida de 16 dl/g (0,045% polímero en disolución de NaNO₃ 0,125 N a 30°C).

Ejemplo 4

El polímero 4, modificado con VTMS, 15% sólidos, 90/10 por ciento en moles de AcAm/DMAEA•MCQ, se sintetizó usando el siguiente procedimiento:

A un matraz con resina de 1500 ml equipado con un agitador, un controlador de temperatura, tubo de purga de nitrógeno y condensador de agua se le añaden 335,2 g de agua desionizada, 230,3 g de una disolución acuosa al 48,6% de acrilamida (Nalco Chemical Co., Naperville, IL), 43,6 g de sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetilacrilato metilo (DMAEA•MCQ, 80%, NCF Manufacturing, Riceboro, GA), 50,0 g de una disolución al 15% de sal cuaternaria de cloruro de poli(dimetilaminoetilmetacrilato de metilo, Nalco Chemical Co., Naperville, IL), 5,0 g de ácido adípico, 13,5 g de glicerol, 0,42 g de EDTA•4Na+ y 302,0 g de sulfato de amonio. La mezcla se calienta hasta 48°C y se añade 1,0 g de una disolución al 1% de V-50. La disolución resultante se agita con nitrógeno a un índice de 1000 ml/min. Después de 15 minutos, comienza la polimerización, y la disolución se torna viscosa. Durante las siguientes cuatro horas, la temperatura se mantiene a 48°C. Después de 3,0 horas de polimerización, se añaden 2,0 g adicionales de una disolución al 1% de V-50 a la mezcla de reacción. Después de 3,5 horas de polimerización (aproximadamente 80% de conversión), se añaden 0,25 g de viniltrimetoxisilano a la mezcla de reacción. Cuatro horas después del inicio, se añaden 4,0 g de una disolución al 10% de V-50 a la dispersión, y se deja continuar la reacción durante otras 4 horas. Después de este periodo, la dispersión se enfría

hasta temperatura ambiente, y se añaden 5,0 g de ácido adípico y 10,0 g de tiosulfato sódico. El producto polimérico tiene una viscosidad Brookfield de 150 cP (huso #3, 12 rpm) y una viscosidad específica reducida de 18 dl/g a 450 ppm en NaNO₃ 1N.

Ejemplo 5

- 5 El polímero 5, 21% de sólidos poliméricos, 70/30 por ciento en moles de polímero en dispersión modificado por VTMS, acrilamida/cloruro de dialildimetil amonio, se sintetizó de la siguiente manera:

A un matraz de reacción de 1500 ml equipado con un agitador mecánico, termocupla, condensador, tubo de purga de nitrógeno y puerto de adición se le añaden 28,0 g de una disolución acuosa al 49,4% de acrilamida (Nalco Chemical Company, Naperville, IL), 175,0 g de disolución acuosa al 63% de cloruro de dialildimetil amonio (Nalco Chemical Company, Naperville, IL), 44,0 g de una disolución acuosa al 15% de un homopolímero de sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetil acrilato metilo (Nalco Chemical Company, Naperville, IL), 0,66 g de formiato de sodio, 0,44 g de ácido etilendiamintetracético, sal de tetrasodio, 220,0 g de sulfato de amonio, 44,0 g de sulfato sódico, 0,20 g de antiespuma de polisilano (Nalco Chemical Company, Naperville, IL) y 332,0 g de agua desionizada. La mezcla resultante se calienta hasta 42°C y se agita a 700 rpm. Tras alcanzar 42 °C, se añaden 5,0 g de una disolución acuosa al 10,0% de dihidrocloruro de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano] (VA-044, Wako Chemicals, Dallas, TX) a la mezcla de reacción, y se inicia la purga de nitrógeno. Cuarenta y cinco minutos después de la adición del iniciador, se añaden 194,7 g de una disolución acuosa al 49,4% de acrilamida a la mezcla de reacción durante un periodo de 6 horas. A las 4,5 horas de la adición del iniciador (-80% conversión de acrilamida en base al monómero total) se añaden 0,26 g de viniltrimetoxisilano (Huls America, Inc., Bristol, PA) a la reacción. Ocho horas después de la adición del iniciador, la mezcla de reacción se enfría hasta temperatura ambiente. El producto es una dispersión blanca lechosa uniforme con una viscosidad aparente de 520 cP y una viscosidad específica reducida de 4,5 dl/g (disolución al 0,045% del polímero en nitrato de sodio acuoso 1,0 N a 30°C).

Ejemplo 6

25 El polímero 6, modificado con viniltrimetoxi silano, 21% sólidos poliméricos, 70/30 por ciento en moles polímero en dispersión de acrilamida/cloruro de dialildimetil amonio, se sintetiza siguiendo el procedimiento descrito en el Ejemplo 5, excepto que el viniltrimetoxisilano se añade a la reacción 5,5 horas después de la adición del iniciador (-90% conversión de acrilamida en base al monómero total). El producto es una dispersión blanca lechosa uniforme con una viscosidad aparente de 460 cp y una viscosidad específica reducida de 5,1dl/g (disolución al 0,045% del polímero en nitrato de sodio acuoso 1,0 N a 30°C).

30 Los polímeros sintetizados por los métodos del Ejemplo 1-6 se compilan en la Tabla 1.

Tabla 1

Polímero modificado por adición tardía de VTMS (niveles de VTMS en ppm en base a los activos poliméricos del producto)				
Polímero	Modificado	Forma	[VTMS] (ppm)	RSV (dl/g)
1	no	dispersión hidrófoba	Ninguno	18
2	sí	dispersión hidrófoba	1667	18
3	sí	dispersión hidrófoba	667	16
4	sí	dispersión hidrófoba	1667	18
5	sí	dispersión hidrófoba	1250	4,5
6	sí	dispersión hidrófoba	1250	5,1
7 ¹	no	dispersión hidrófoba	Ninguno	18
8 ²	no	dispersión hidrófoba	Ninguno	4,5

¹Copolímero AcAm/DMAEA-M CQ 90/10 por ciento en moles disponible comercialmente (Nalco Chemical Company, Naperville, IL).
²Copolímero AcAm/DADMAC 70/30 por ciento en moles disponible comercialmente (Nalco Chemical Company, Naperville, IL).

Ejemplo 7

Se utilizan tres técnicas experimentales para evaluar la utilidad de los polímeros estructuralmente modificados en aplicaciones de fabricación de papel. Estas técnicas se detallan a continuación. Para las dos primeras técnicas, se utiliza una pasta de papel sintética, alcalina.

- 5 La pasta de papel alcalina tiene un pH de 8,1 y está compuesta por 80 por ciento en peso de fibra celulósica y 20 por ciento en peso de carga diluida hasta una consistencia total de 0,5% en peso, usando agua de formulación sintética. La fibra celulósica consiste en 60% en peso de kraft de madera dura blanqueada y 40% en peso de kraft de madera blanda blanqueada. La carga es carbonato cálcico molido comercial provisto en forma seca. El agua de formulación contiene 200 ppm de dureza de calcio (añadido como CaCl₂), 152 ppm de dureza de magnesio (añadido como MgSO₄) y 110 ppm de alcalinidad de bicarbonato (añadido como NaHCO₃).

Prueba del frasco de Britt

- 15 La prueba del frasco de Britt utiliza un Frasco de Drenaje Dinámico Britt CF creado por K. W. Britt de New York University, que en general consiste en una cámara superior de aproximadamente 1 litro de capacidad y una cámara de drenaje inferior, donde las cámaras están separadas por un tamiz de soporte y un tamiz de drenaje (típicamente 200 mallas o abertura de 76 µm). Debajo de la cámara de drenaje se encuentra un tubo flexible que se extiende hacia abajo, equipado con un precinto. La cámara superior está provista con un propulsor de 3 hojas de 2 pulgadas para crear condiciones de cizalladura controladas en la cámara superior. La prueba se realiza de acuerdo con la siguiente secuencia:

Tiempo (segundos)	Acción
0	Comienza la cizalladura con mezclado; se añade pasta de papel sintética.
10	Se añade almidón (en gral. 10 lb/t).
20	Se añade floculante para ser ensayado.
30	Se abre el precinto del tubo para comenzar el drenaje.
60	Se detiene el drenaje y se mide la turbidez del filtrado.

- 20 Donde se evalúa el efecto beneficioso de las micropartículas en el desempeño polimérico, se utiliza la siguiente secuencia:

Tiempo (segundos)	Velocidad del agitador (rpm)	Acción
0	750	Comienza la cizalladura mediante mezclado; se añade pasta de papel sintética.
10	750	Se añade almidón catiónico (en gral. 10 lb/t).
20	2000	Se añade floculante para ser ensayado.
50	750	Se reduce la cizalladura mediante velocidad de mezclado.
60	750	Se añade micropartícula.
70	750	Se abre el precinto del tubo para comenzar el drenaje.
100	750	Se detiene el drenaje.

- 25 El almidón utilizado es Solvitose N, un almidón de papa catiónico, comercializado por Nalco Chemical Company, Naperville, IL. El material drenado del Frasco de Britt (el "filtrado") se recoge y diluye con agua para proveer una turbidez que pueda medirse en forma conveniente. La turbidez de dicho filtrado se determina luego en Unidades de Turbidez Nephelometric o Formazine (NTU o FTU). La turbidez del filtrado es inversamente proporcional al desempeño de retención de la fabricación de papel; cuanto más bajo sea el valor de turbidez (o más alta la reducción de la turbidez), más alta será la retención de la carga. Por lo tanto, a menor turbidez, mayor eficiencia del floculante. Los valores de turbidez se determinan usando un turbidímetro Hach.

La retención de la carga para pasta de papel sintética, alcalina también se determina por análisis gravimétrico (500 - 550°C) del filtrado recogido.

Medición de reflectancia con haz enfocado (FBRM)

5 El tamaño de los floculantes formados (evaluado determinando los cambios en la longitud de la cuerda de las medias) para la pasta de papel sintética, alcalina se miden *in situ* usando un instrumento de reflectancia con haz enfocado (FBRM) para medir la longitud de la cuerda de las medias pico. La FBRM empleada en los siguientes ejemplos se describe en la patente estadounidense núm. 4.871.251 y en Alfano, et al, Nordic Pulp and Paper Research Journal, 13, (2), 159 (1998), y en general consiste en una fuente de láser, óptica para suministrar la luz incidente y recuperar la luz dispersada desde la pasta de papel, un fotodiodo y un hardware de análisis de señales. 10 Los instrumentos comerciales (Modelo # M100 o M500) son comercializados por Lasentec™, Redmond, Washington.

15 El experimento consiste en tomar 300 ml de la pasta de papel deseada y disponerla en el vaso mezclador apropiado. Se provee cizalladura a la pasta de papel mediante un motor y un propulsor de velocidad variable. El propulsor se configura a una distancia fija de la ventana de la sonda para asegurar el movimiento de la suspensión por la ventana. El cambio en la longitud de la cuerda de las medias se refiere al desempeño de retención en la fabricación del papel; cuanto mayor sea el cambio inducido por el tratamiento, mayor será el valor de retención. Por lo tanto, un número mayor en la longitud de la cuerda de las medias significa que el floculante es más eficiente. Una secuencia de dosificación típica se indica a continuación.

Tiempo (segundos)	Acción
0	Comienza el mezclado. Se registra el tamaño de floc. inicial
30	Se añade almidón catiónico. Se registra el cambio en el tamaño del floc.
45	Se añade floculante para ser ensayado. Se registra el cambio en el tamaño del floc.
90	Finaliza el experimento.

Prueba de flotación con disolución de aire (DAF)

20 Las muestras de flotación con disolución de aire (*dissolved air flotation* o DAF) entrante se obtienen de una planta de destinte de papel para periódicos del sur de los Estados Unidos. Se emplean las pruebas de frasco típicas para monitorear el desempeño del polímero. Las muestras del influente de destinte se agitan a 200 rpm (mezclado rápido) durante 3 minutos. Se añade un coagulante (alum) al comienzo del mezclado rápido y el floculante durante los últimos 40 segundos del mezclado rápido. A esto le sigue un mezclado lento a 25 rpm durante 2 minutos. 25 Las muestras se dejan reposar durante 5 minutos, y se extrae una alícuota de la capa superior de líquido. Se determina la turbidez de estas alícuotas con HACH DR2000 a 450 nm. Cuanto menor sea la turbidez, más eficiente será el floculante.

30 Se utiliza la prueba del frasco de Britt anteriormente descrita para obtener los resultados de las Tablas 2-4. En todos los ejemplos se produjo una mayor reducción de la turbidez a partir del uso de floculantes poliméricos en dispersión modificados con VTMS que con los floculantes poliméricos en dispersión equivalentes que no están modificados.

Tabla 2

Comparación del desempeño de retención polimérica para polímeros en dispersión modificados frente a no modificados a 750 rpm (baja cizalladura)		
Desempeño ²		
Dosis ¹	Polímero 7	Polímero 4
0,3	69,2	71,5
0,6	78,3	83,2
0,9	82,6	86,9

¹libra de activo por tonelada sólidos.
²medido en términos de porcentaje de reducción de turbidez.

Tabla 3

Desempeño de retención polimérica para polímeros en dispersión modificados frente a no modificados a 1250 rpm (cizalladura media)				
Desempeño ²				
Dosis ¹	Polímero 1	Polímero 2	Polímero 7	Polímero 4
0,60	57,1	59,4	57,1	59,4
0,90	62,9	64,7	59,7	62,5
1,20	63,7	72,1	62,3	69,5

¹libra de activo por tonelada sólidos.
²medidos en términos de porcentaje de reducción de turbidez.

Tabla 4

Desempeño de retención polimérica para polímeros en dispersión modificados frente a no modificados a 1500 rpm (alta cizalladura)					
Desempeño ²					
Dosis ¹	Polímero 1	Polímero 2	Polímero 3	Polímero 7	Polímero 4
0,60	-	-	-	50,4	53,3
0,90	52,6	60,6	-	-	-
1,20	54,2	-	55,3	55,6	63,4
1,80	-	-	67,5	55,6	64,3
2,10	65,1	67,8	71,1	-	-

¹Libra de activo por tonelada sólidos.
²Medido en términos de porcentaje de reducción de turbidez.

La prueba de flotación con disolución de aire (DAF) se utiliza para obtener los resultados de la Tabla 5. En las pruebas, el floculante polimérico en dispersión modificado con VTMS proporcionó una mayor reducción de la turbidez que el floculante polimérico no modificado equivalente.

5

Tabla 5

Clarificación de influente DAF usando polímeros modificados y no modificados (desempeño en términos de porcentaje de reducción de turbidez para una dosis polimérica de 1,6 ppm)		
Polímero 8	Polímero 5	Polímero 6
69,23	70,9	71,4

Tabla 6

Clarificación de influente DAF usando polímeros no modificados y modificados			
Dosis polimérica ¹ (ppm)	Desempeño ²		
	Polímero 8	Polímero 5	Polímero 6
0,8	67,89	69,23	68,56
1,6	76,59	78,93	77,26

¹En presencia de 150 ppm alum.
²Medido en términos de porcentaje de reducción de turbidez.

Los resultados anteriores demuestran que un polímero modificado indica mejor desempeño que un polímero no modificado que tiene propiedades de disolución comparables.

Ejemplo 8

- 5 Los polímeros en emulsión inversa AcAm/DMAEA•MCQ (9:1) modificados con MBA en diferentes conversiones se sintetizan de la siguiente manera:

10 Se realiza una fase de monómero acuoso agitando juntos 364,37 g de una disolución acuosa al 49,6% de acrilamida (AcAm, Nalco Chemical Co., Naperville, IL), 178,33 g de agua, 9,00 g de ácido adípico, 27,00 g de NaCl y 0,80 g de una disolución acuosa al 50% de NaOH. Los componentes se agitan hasta disolver. A la disolución resultante se le añaden 67,90 g de una disolución al 80,3% de sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetilacrilato metilo (DMAEA•MCQ, CPS Chemical Co.; Old Bridge, NJ) y 0,09 g de EDTA•4Na+ (ácido etilendiamintetracético, sal de tetrasodio, Van Waters & Rogers, Geismar, LA). El pH de la mezcla resultante es 3,9.

15 Se prepara una fase oleosa calentando una mezcla de 234,29 g de aceite parafínico (Isopar M, Exxon, Houston, TX), 13,50 g de Span-80 y 4,50 g de Tween-61 hasta que se disuelven los tensioactivos (54-57°C). La fase oleosa se carga a un reactor de 2 L y se calienta hasta 45°C. Con agitación vigorosa (900 rpm, varilla de 10 mm con una paleta de teflón en la base y una turbina de 6 hojas montada a 3 pulgadas desde la parte inferior), se añade la fase monomérica durante 2 minutos. La mezcla resultante se agita durante 30 minutos.

20 A la emulsión agua en aceite se le añaden 0,200 g de AIBN y 0,027 g de AIVN. La polimerización se lleva a cabo en atmósfera de N₂ a 45°C durante 4 horas, luego a 70°C durante una hora. El porcentaje de conversión se estima por el cambio de densidad. Se mide una densidad de 0,9855 g/ml para la emulsión inicial y una densidad de 1,0217 g/ml para la emulsión final. En diferentes densidades de la emulsión (relacionadas con el porcentaje de conversión de monómero), se añaden a la mezcla de reacción 4,72 g de una disolución 200 ppm de metileno bisacrilamida (4 ppm en base al monómero, MBA, Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI). Los polímeros preparados utilizando el procedimiento anteriormente indicado se muestran en la Tabla 7. El polímero 14 es representativo de aquellos
25 polímeros descritos en el documento EP 202.780. Para estos polímeros en emulsión sintetizados en 26 por ciento activos, la viscosidad específica reducida más alta se obtiene en polímeros en los que se añade MBA a 75-85% conversión.

Tabla 7

Copolímeros AcAm/DMAEA«MCQ 90/10% en moles representativos modificados usando MBA, preparados de acuerdo con el método del Ejemplo 8			
Polímero	[MBA], ppm	Añadido a % conversión	RSV, (dl/g)
9	0	NA	27,0 % 2,8
10	4	75-85	31,9 % 1,4
11	4	65	26,3
12	4	46	22,0
13	4	17	16,0
14 ¹	4	0	13,0

¹Polímero sintetizado según lo descrito en el documento EP 202.780.

Tabla 8

Viscosidad específica reducida de polímeros modificados (AcAm/DMAEA-MCQ 90/10% en moles)			
Polímero	Concentración MBA (ppm))	Añadido a % conversión	RSV, (dl/g)
9	0	NA	26,8
10	4	82	31,0
14 ¹	4	0	13,0
15 ¹	2	0	19,3
16 ¹	6	0	9,4

¹Polímero sintetizado según lo descrito en el documento EP 202.780.

La Tabla 8 ilustra que cuando el agente de reticulación está presente al comienzo de la polimerización, los polímeros resultantes demuestran una caída en la viscosidad específica reducida incluso a muy bajas concentraciones de MBA. En contraste con los polímeros descritos en el documento EP 202.780, los polímeros modificados como se describe en este documento tienen una mayor viscosidad, que es ventajosa para un floculante.

Ejemplo 9

Los polímeros modificados con MBA de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 8 se comparan con los polímeros reticulados en forma convencional. Los expertos en la técnica saben que convencionalmente, el reticulador se añade al comienzo de la polimerización. Hemos descubierto que el momento en el que se añade el reticulador es de crítica importancia para la capacidad de floculación del polímero resultante. Las Tablas 8-15 ilustran la sorprendente superioridad del polímero 10, modificado por adición tardía del reticulador, frente al polímero 14 que es reticulado en forma convencional, y frente al polímero 9, que no está modificado. Las Tablas 9, 10, 12, 13, 15 y 16 contienen los resultados de las pruebas del frasco de Britt, y las Tablas 11 y 14 contienen los resultados de las pruebas FBRM.

Tabla 9

Desempeño de retención para polímeros modificados y no modificados			
Dosis ¹	Desempeño ²		
	Polímero 9	Polímero 10	Polímero 14
0,14	58,6%	59,8%	NA
0,28	69,1%	78,1%	71,9%

ES 2 382 025 T3

Desempeño de retención para polímeros modificados y no modificados			
	Desempeño ²		
Dosis ¹	Polímero 9	Polímero 10	Polímero 14
0,56	84,3%	87,2%	82,9%

¹Libras de activo por tonelada de sólidos en suspensión
²Porcentaje de reducción de turbidez indicativo de retención total; pasta de papel alcalina sintética.

Tabla 10

Desempeño de retención para polímeros modificados y no modificados		
	Desempeño ²	
Dosis ¹	Polímero 9	Polímero 10
0,25	55,9%	68,8%
1,00	87,5%	95,1%
2,00	87,6%	99,9%

¹Libras de activo por tonelada de sólidos en suspensión.
²Porcentaje de incremento en la retención de carga; pasta de papel alcalina sintética.

Tabla 11

Desempeño de floculación de polímeros modificados y no modificados determinado usando FBRM		
	Desempeño ²	
Dosis ¹	Polímero 9	Polímero 10
0,25	36,0	32,1
0,50	44,1	35,5
1,00	45,2	46,0
2,00	46,2	57,2

¹ Libras de activo por tonelada de sólidos en suspensión.
²Cambio en longitud de la cuerda de las medias pico; pasta de papel alcalina sintética.

Tabla 12

Desempeño de retención para polímeros modificados y no modificados		
Polímero	% de reducción de turbidez ¹	
	0,5 lb/t	1, 0 lb/t
14	51,9	66,3
13	54,3	71,4
12	56	70,8
11	66	79,2
10	62	78,7
9	60,3	78

¹Pasta de papel de una papelera del sur.

Tabla 13

Desempeño de retención para polímeros modificados y no modificados		
Dosis ¹	Desempeño ²	
	Polímero 9	Polímero 10
1,0	18,9%	20,4%
2,0	36,5%	40,2%
4,0	55,0%	64,1%

¹Libras de activo por tonelada de sólidos en suspensión.
²Porcentaje de reducción de turbidez; en una papelera de medio oeste..

Tabla 14

Desempeño de floculación de polímeros modificados y no modificados determinado usando FBRM (Modelo M100)		
Dosis ¹	Desempeño ²	
	Polímero 9	Polímero 10
0,25	48,5	58,7
0,50	60,0	69,5
1,00	73,5	94,4

Libras de activo por tonelada de sólidos en suspensión.
²Cambio en longitud de la cuerda de las medias pico; pasta de papel de una papelera de medio oeste.

5 Los datos en las tablas anteriores demuestran claramente que los polímeros estructuralmente modificados son auxiliares de retención más eficientes y eficaces que los controles lineales para pasta de papel sintética alcalina y pasta de papel prensa.

Ejemplo 10

5 Los siguientes dos experimentos de prueba del frasco de Britt demuestran que los polímeros de la presente invención modificados por adición tardía de reticuladores tienen mejor desempeño de retención que los tratamientos convencionales cuando se utilizan junto con bentonita en un programa de micropartículas en una pasta de papel sintética, alcalina. Los resultados se detallan en las Tablas 15 y 16.

Tabla 15

Desempeño de polímeros modificados y no modificados junto con micropartículas		
Polímero ¹	Dosis de bentonita (libras de activo por tonelada de sólidos en suspensión)	Retención, %
9	1,0	81,5
10	1,0	87,5
17 ²	1,0	78,1

¹Tratados a 1,5 libras de activo por tonelada de sólidos en suspensión; pasta de papel alcalina sintética.
²Floculante catiónico FO 4198, disponible de SNF, St. Etienne, Francia. (polímero seco, catiónico, ramificado descrito en el documento US 5.393.381).

10 La Tabla 16 expone los resultados para una combinación de polímero/micropartícula, donde la micropartícula es o bien bentonita o borosilicato, disponible de Nalco Chemical Co. of Naperville, IL con el nombre UltraXol®. Para fines de claridad, los polímeros modificados de la presente invención están inclinados a la derecha en la primera columna, para comparación con los tratamientos convencionales que están inclinados a la izquierda.

Tabla 16

Desempeño de polímeros modificados y no modificados junto con micropartículas		
Polímero/Dosis ¹	Micropartícula/Dosis ¹	Retención, %
9/0,5	bentonita/3,0	72,8
9/1,0	bentonita/1,0	77,1
9/1,0	bentonita/3,0	86,4
10/0,5	bentonita/3,0	79,8
10/1,0	bentonita/1,0	88,0
10/1,0	bentonita/3,0	95,1
14/0,5	bentonita/3,0	63,3
14/1,0	bentonita/3,0	80,4
10/0,5	borosilicato/1,0	79,5
10/1,0	borosilicato/1,0	93,9

¹Libras de activo por tonelada de sólidos en suspensión; pasta de papel alcalina sintética.

15 La Tabla 16 demuestra que los polímeros modificados de la presente invención (Polímero 10) se desempeñan mejor que el floculante comercial (Polímero 9) en un programa de micropartículas de bentonita o borosilicato. Los polímeros sintetizados con el agente de reticulación añadido al inicio (Polímero 14) también demuestran un desempeño inferior al polímero modificado de la presente invención.

POLÍMEROS MODIFICADOS CON AGENTE DE TRANSFERENCIA DE CADENA

Ejemplo 11

Una matriz de copolímero AcAm/DMAEA•MCQ (90:10) modificada por adición tardía de formiato de sodio a alta conversión (Polímero 18), se sintetiza de la siguiente manera.

5 Se forma una fase monomérica acuosa agitando juntos 484,12 g de una disolución acuosa al 49,4% de acrilamida (Nalco Chemical Co., Naperville, IL), 20,25 g de agua, 9,00 g de ácido adípico, 27,00 g de NaCl y 0,27 g de una disolución acuosa al 50% de NaOH. Los componentes se agitan hasta disolverse. A la disolución resultante se le añaden 90,30 g de una disolución al 80,2% de sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetilacrilato metilo (DMAEA•MCQ, CPS Chemical Co.; Old Bridge, NJ) y 0,18 g de EDTA•4Na⁺ (Van Waters & Rogers, Geismar, LA). El pH de la mezcla resultante es 3,8.

15 Se prepara una fase oleosa calentando una mezcla de 243,00 g de aceite parafínico (Isopar M, Exxon, Houston, TX), 8,92 g de Span-80 y 13,58 g de Tween-61 hasta que se disuelven los tensioactivos (54-57°C.). La fase oleosa se carga en un reactor de 2 L y se calienta hasta 45°C. Con agitación vigorosa (900 rpm, varilla de 10 mm con una paleta de teflón en la base y una turbina de 6 hojas montada a 3 pulgadas de la parte inferior), la fase monomérica se añade durante 2 minutos. La mezcla resultante se agita durante 30 minutos.

20 A la dispersión agua en aceite se le añaden 0,200 g de AIBN y 0,027g de AIVN. La polimerización se lleva a cabo en atmósfera de N₂ a 45°C durante 4 horas, luego a 70 °C durante una hora. En una conversión de 80% (estimada por el cambio de densidad), se añaden a la mezcla de reacción 8,29 g de una disolución al 38% de formiato de sodio (2000 ppm en base al monómero, Van Waters & Rogers, Geismar, LA). El polímero resultante tiene una RSV de 30,9 dl/g (NaNO₃ 1M, 450 ppm, 30°C). Un polímero no modificado polimerizado sin adición tardía de formiato de sodio (Polímero 19, Tabla 17) se sintetiza en un modo similar. Estos polímeros se caracterizan en la Tabla 17.

Tabla 17

Copolímeros AcAm/DMAEA«MCQ catiónicos representativos modificados usando formiato de sodio (preparado de acuerdo con el método del Ejemplo 11)				
Polímero	% en moles DMAEA-MCQ	Formiato de sodio		RSV (dl/g)
		ppm	Añadido en (% conversión)	
18	10	2000	82	30,9
19	10	0	-	17,8

25 Para los expertos en la técnica, el ácido fórmico o sus sales metálicas se conocen como agentes de transferencia eficientes para limitar el peso molecular y la viscosidad de los polímeros a base de acrilamida (por ejemplo, la patente estadounidense núm. 4.307.215). También se ha descrito (4.307.215 at col.1, línea 54) que la adición de un agente de transferencia de cadena después de la polimerización no produce ningún efecto sobre el peso molecular. No obstante, como se indica en las Tablas 17, 19 y 22, hemos descubierto que añadir agentes de transferencia de cadena en diferentes etapas de la polimerización produce polímeros con mayor viscosidad específica reducida frente a los análogos no modificados. Las Tablas 18 y 20 ilustran que los polímeros modificados son superiores a los polímeros control no modificados en las pruebas de retención de papel.

Tabla 18

Desempeño de retención para polímeros modificados y no modificados		
Dosis ¹	Desempeño ²	
	Polímero 19	Polímero 18
0,25	61,4%	71,6%
0,50	72,2%	86,6%
1,00	85,2%	93,5%

¹Libras de activo por tonelada de sólidos en suspensión
²Porcentaje de reducción de turbidez; pasta de papel alcalina sintética.

Ejemplo 12

Una matriz de copolímero AcAm/DMAEA•MCQ (90:10) modificada por adición tardía de hipofosfito de sodio a alta conversión (Polímero 20), se sintetiza de la siguiente manera:

- 5 Se forma una fase monomérica acuosa agitando juntos 281,96 g de acrilamida (Mitsubishi, Japón), 194,00 g de agua, 9,00 g de ácido adípico, 27,00 g de NaCl y 0,27 g de una disolución al 50% acuosa de NaOH. La mezcla resultante se agita durante 10 minutos. A la suspensión resultante se le añaden 107,54 g de una disolución al 79,4% de sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetilacrilato metilo (DMAEA•MCQ, CPS Chemical Co.; Old Bridge, NJ) y 0,18 g de EDTA•4Na⁺ (Van Waters & Rogers, Geismar, LA). Se obtiene una disolución calentando la suspensión hasta 35°C mientras se agita durante aproximadamente 10 minutos. El pH de la mezcla resultante es 3,8.
- 10 Se prepara una fase oleosa calentando una mezcla de 252,00 g de aceite parafínico (Isopar M, Exxon, Houston, TX), 15,79 g de Span-80 y 11,21 g de Tween-61 hasta que se disuelven los tensioactivos (54-57°C). Se carga la fase oleosa en un reactor de 2 L y se calienta hasta 42°C. Con agitación vigorosa (900 rpm, varilla de 10 mm con una paleta de teflón en la base y una turbina de 6 hojas montada a 3 pulgadas de la parte inferior), se añade la fase monomérica durante 2 minutos. La mezcla resultante se agita durante 30 minutos.
- 15 A la emulsión agua en aceite se le añaden 0,200 g de AIBN y 0,027 g de AIVN. La polimerización se lleva a cabo en atmósfera de N₂ a 42°C durante 2 horas. La mezcla de reacción se enfría luego hasta 35 °C, se añaden 0,85 g de una disolución acuosa al 10% de dihidrocloruro de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano] (VA-044, Wako Chemical Co.), y la reacción continúa durante 19 horas. En una conversión de 75 % (estimada por el cambio de densidad, 100 minutos), se añaden a la mezcla de reacción 1,84 g de una disolución al 20% de monohidrato de hipofosfito sódico (1000 ppm en base al monómero, J. T. Baker, Phillipsburg, NJ). El polímero resultante posee una RSV de 27,7 dl/g (1M NaNO₃, 450 ppm, 30°C).
- 20

25 Un polímero no modificado polimerizado sin adición tardía de hipofosfito sódico (Polímero 21) se sintetiza en un modo similar, excepto que se omite VA-044 de la formulación, y la polimerización se efectúa usando un gradiente de temperatura de 42-50 °C durante 2,5 horas, luego 70°C durante 1 hora. El polímero 21 posee una RSV de 13,6 dl/g NaNO₃ 1N, 450 ppm, 30°C).

Tabla 19

Copolímeros AcAm/DMAEA-MCQ Látex representativos catiónicos modificados usando hipofosfito de sodio (preparado de acuerdo con el método del Ejemplo 12)					
Polímero	% en moles DMAEA-MCQ	Modificación			RSV (dl/g)
		Agente de transferencia de cadena	Nivel (ppm)	Añadido a % conversión	
20	10	Hipofosfito de sodio	1,000	75	27,7
21	10	---	---	---	13,6

Tabla 20

Medición FBRM de polímeros 9, 20 y 21 usando la secuencia de dosificación de la Tabla 21 (Lasentec M500)			
Dosis ¹	Desempeño ²		
	Polímero 9	Polímero 21	Polímero 20
0,25	4,2 (± 0,3)	1,6 (±1,2)	5,8 (±1,8)
0,50	7,7 (±0,7)	3,8 (±0,9)	10,0 (±1,3)
1,00	13,3 (±1,4)	7,8 (± 2,0)	15,8 (±2,0)

¹Libras de activo por tonelada de sólidos en suspensión.

²Cambio en longitud de la cuerda de las medias pico; pasta de papel alcalina sintética

Tabla 21

Secuencia de dosificación para la Tabla 20	
Tiempo (segundos)	Acción
0	Comienza el mezclado. Se registra el tamaño de floc. inicial.
20	Se añade el floculante para ser ensayado. Se registra el cambio del tamaño del floc.
60	Finaliza el experimento.

Ejemplo 13

Una matriz de copolímero de AcAm/acrilato de sodio (70:30) modificada por adición tardía de hipofosfito de sodio en alta conversión (Polímero 22), se sintetiza de la siguiente manera:

- 5 Se forma una fase monomérica acuosa de la siguiente manera: Se añade una disolución acuosa al 50% de NaOH (92,0 g) gota a gota a una disolución fría de acrilamida (376,8 g de una disolución acuosa al 50,8%), 166,5 g de agua y 83,0 g de ácido acrílico glacial hasta que se obtiene un pH de la disolución de 8,3. Se añade una disolución al 2% de EDTA•4Na⁺ (Van Waters & Rogers, Geismar, LA) a la mezcla de resultante.
- 10 Se prepara una fase oleosa calentando una mezcla de 252,8 g de aceite parafínico (Escaid-110), 12,2 g de Span-80 y 7,3 g de Tween-61 hasta que se disuelven los tensioactivos (54-57°C). La fase oleosa se carga a un reactor de 2 L y se calienta hasta 45°C. Con agitación vigorosa (900 rpm, varilla de 10 mm con una paleta de teflón en la base y una turbina de 6 hojas montada a 3 pulgadas de la parte inferior), la fase monomérica se añade durante 2 minutos. La mezcla resultante se agita durante 30 minutos.
- 15 A la emulsión agua en aceite se le añaden 0,51 g de AIBN. La polimerización se lleva a cabo en atmósfera de N₂ a 45°C durante 4 horas, luego a 70 °C durante 1 hora. En una conversión de 70% (estimada por el cambio de densidad, 90 minutos), 4,0 g de una disolución al 0,5% de monohidrato de hipofosfito de sodio (67 ppm basado en monómero, J. T. Baker, Phillipsburg, NJ) se añaden a la mezcla de reacción. El polímero resultante tiene una RSV de 50,7 dl/g (NaNO₃ 1M, 450 ppm, 30°C).
- 20 Se sintetiza en un modo similar un polímero no modificado sin adición tardía de hipofosfito de sodio (Polímero 23).

Tabla 22

Copolímeros AcAm/Acrilato sódico Látex representativos aniónicos modificados usando agentes de transferencia de cadena (preparados de acuerdo con el método del Ejemplo 13)					
Polímero	% en moles acrilato sódico	Modificación			RSV (dl/g)
		Agente de transferencia de cadena	Nivel (ppm)	Añadido a % conversión	
22	30	Hipofosfito sódico	67	70	50,7
23	30	---	---	---	20,0

Ejemplo 14

Una dispersión acuosa de copolímero de acrilamida/ácido acrílico (70/30% en moles) que contiene formiato de sodio (CTA) en la fase monomérica inicial se modifica por adición tardía de hipofosfito de sodio en alta conversión (Polímero 24), se sintetiza de la siguiente manera.

- 25 Se prepara una disolución de reacción monomérica combinando 334,6 g de agua desionizada, 65,0 g de sulfato sódico, 85,0 g de sulfato de amonio, 1,4 g de formiato de sodio, 326,3 g de una disolución acuosa al 48,9% de acrilamida, 0,40 g de sal de tetrasodio de ácido etilendiamintetracético, 69,3 g de ácido acrílico, 13,5 g de una disolución acuosa al 50% de hidróxido sódico y 100,0 g de una disolución acuosa al 12% de copolímero de ácido poli(acrilamidometilpropanosulfónico/ácido metacrílico) (Nalco Chemical Company, Naperville, IL). El pH de la mezcla resultante es 4,0. La disolución de reacción monomérica se calienta hasta 35 °C con mezclado completo. A
- 30

- la reacción monomérica homogénea se le añade 1,0 g de una disolución acuosa al 1% de VA-044 (2,2'-Azobis (N,N'-dimetilenisobutiramidina)dihidrocloruro), Wako Chemicals USA, Inc.; Richmond, VA). La polimerización se lleva cabo en atmósfera de N₂ a 35 °C con mezclado completo. Después de un periodo de reacción total de 4 horas, se añade a la mezcla de reacción 1,0 g de una disolución acuosa al 1% de VA-044. En una conversión monomérica de 80%, se añaden 0,57 g de una disolución acuosa al 10% de monohidrato de hipofosfito sódico (250 ppm en base al monómero) a la mezcla de reacción. Después de un periodo de reacción total de 8 horas, se añaden 2,0 g de una disolución acuosa al 10% de VA-044, y la reacción continúa durante otras 4 horas (por un periodo de reacción total de 12 horas). El producto de esta reacción es un líquido blanco lechoso que tiene una RSV de 30 dl/g (NaNO₃ 1M, 450 ppm, 30 °C).
- 10 Se sintetiza un polímero no modificado sin la adición tardía de hipofosfito de sodio (Polímero 25) en un modo similar. El polímero no modificado tiene una RSV de 34 dl/g (NaNO₃ 1M, 450 ppm, 30 °C).

Tabla 23

Polímeros en dispersión acrilamida/ácido acrílico representativos, aniónicos modificados usando agentes de transferencia de cadena (preparados de acuerdo con el método del Ejemplo 14)					
Polímero	% en moles de ácido acrílico	Agente de transferencia de cadena	Nivel (ppm BOM)	Añadido a % conversión	RSV (dL/g)
24	30	Hipofosfito sódico	250	80	30
25	30	---	---	---	34

Tabla 24

Desempeño de retención y drenaje de polímeros 24 y 25		
Dosis ¹	% reducción de turbidez ²	
	Polímero 24	Polímero 25
0,25	69,6	59,2
0,5	78,0	69,3
1,00	83,7	78,5

¹ Libras de activo por tonelada de sólidos en suspensión.
² Prueba del frasco de Britt, pasta de papel alcalina sintética.

15 **POLÍMEROS MODIFICADOS CON COMBINACIONES DE RETICULADOR Y AGENTES DE TRANSFERENCIA DE CADENA**

Ejemplo 15

Una matriz de copolímero AcAm/DMAEA-MCQ (90:10) modificada con un agente de transferencia de cadena y reticulador añadida durante la polimerización (Polímero 26) se sintetiza de la siguiente manera:

- 20 Se forma una fase monomérica acuosa agitando juntos 364,37 g de una disolución acuosa al 49,6% de acrilamida (Nalco Chemical Co., Naperville, IL), 175,20 g de agua, 9,00 g de ácido adipico, 27,00 g de NaCl y 0,80 g de una disolución acuosa al 50% de NaOH hasta que los componentes están en disolución. A la disolución resultante se le añaden 67,90 g de una disolución al 80,3% de sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetilacrilato metilo (DMAEA-MCQ, CPS Chemical Co.; Old Bridge, NJ) y 0,09 g de EDTA-4Na+ (Van Waters & Rogers, Geismar, LA). El pH de la mezcla resultante es 3,8.
- 25 Se prepara una fase oleosa calentando una mezcla de 234,29 g de aceite parafínico (Isopar M, Exxon, Houston, TX), 13,5 g de Span-80 y 4,5 g de Tween-61 hasta que los tensioactivos se disuelven (54-57 °C). La fase oleosa se carga en un reactor de 2 L. Con agitación vigorosa (900 rpm, varilla de 10 mm con una paleta de teflón en la base y una turbina de 6 hojas montada a 3 pulgadas de la parte inferior), se añade la fase monomérica durante 2 minutos. La mezcla resultante se agita durante 30 minutos y se calienta hasta 45 °C.

5 A la emulsión agua en aceite se le añaden 0,200 g de AIBN y 0,027 g de AIVN. La polimerización se lleva a cabo en atmósfera de N₂ a 45 °C durante 4 horas, luego a 70 °C durante una hora. Se añade una disolución de 0,0059 g de metileno bisacrilamida (25 ppm, Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI) y 0,1882 g de formiato de sodio (800 ppm, Van Waters & Rogers, Geismar, LA) en 5,87 g de agua a la mezcla de reacción a un índice constante de 54-80% conversión monomérica. El polímero resultante tiene una RSV de 22,7 dl/g (NaNO₃ 1M, 450 ppm, 30°C).

Ejemplo 16

Una matriz del copolímero AcAm/DMAEA-MCQ (1:1) con un agente de transferencia de cadena y reticulador añadido durante la polimerización (Polímero 27) se sintetiza de la siguiente manera:

10 Se forma una fase monomérica acuosa agitando juntos 130,1 lb de una disolución acuosa al 49,5% de acrilamida (Nalco Chemical Co., Naperville, IL), 180,6 lb de agua, 8,0 lb de ácido adípico, 24,0 lb de NaCl y 0,7 lb de una disolución acuosa al 50% de NaOH hasta que los componentes están en disolución. A la disolución resultante se le añaden 219,5 lb de una disolución al 80,0% de sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetilacrilato metilo (DMAEA-MCQ, CPS Chemical Co.; Old Bridge, NJ) y 0,2 lb de EDTA-4Na⁺ (Van Waters & Rogers, Geismar, LA). El pH de la mezcla resultante es 3,8.

15 Se prepara una fase oleosa calentando una mezcla de 208,0 lb de aceite parafínico (Escaid 110, Exxon, Houston, TX), 7,2 lb de Span-80 y 15,2 lb de Tween-61 hasta que los tensioactivos se disuelven (54-57 °C) en un reactor de 100 galones. Se realiza una dispersión agua en aceite añadiendo la fase monomérica a la fase oleosa y agitando durante 30 minutos. A la dispersión agua en aceite se le añaden 0,26 lb de AIBN y 0,04 lb de AIVN. La polimerización se lleva a cabo en atmósfera de N₂ a 42 °C. Se añade a la mezcla de reacción una disolución de 0,006 lb metileno bisacrilamida (25 ppm, Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI) y 0,192 lb formiato de sodio (800 ppm, Van Waters & Rogers, Geismar, LA) en 6,00 lb de agua a la mezcla de reacción a un índice constante de 11-82% conversión monomérica. Cuando la reacción parece haberse completado, se calienta la mezcla de reacción a 75 °C durante 1 hora. Después de enfriar, se añade 14,4 lb de Alfonic® 1412-60 al polímero dispersado. El polímero 27 posee una RSV de 8,8 dl/g (NaNO₃ 1M, 450 ppm, 30°C).

25 El polímero 28 (Tabla 25) se sintetiza en un modo similar.

Tabla 25

Copolímeros AcAm/DMAEA.MCQ representativos catiónicos modificados usando combinaciones de agente de transferencia de cadena y agente de reticulación					
Polímero	% en moles DMAEA-MCQ	[MBA] ppm	[NaF] ppm	Añadido en (% conversión)	RSV (dl/g)
26	10	25	800	54-82	22,7
27	50	25	800	11-82	8,8
28	50	25	800	6-49	6,2
29 ¹	50	0	0	-	21,0

¹Copolímero AcAm/DMAEA-MCQ látex 50:50 por ciento en moles (Nalco Chemical Co., Naperville, IL).

Ejemplo 17

Para demostrar incluso más la superioridad de los polímeros modificados, se comparan con polímeros preparados de acuerdo con el procedimiento del documento EP 374.458, de la siguiente manera:

30 Los tres copolímeros catiónicos de 10% en moles de DMAEA-MCQ con acrilamida (Polímeros 30, 31 y 32) indicados en la Tabla 26 se sintetizan de acuerdo con el procedimiento señalado en el documento EP 374.458, página 6, línea 53, ejemplo 5B. Los polímeros contienen cantidades variables de una ramificación (o reticulación) y agentes de transferencia de cadena.

Tabla 26

Polímeros representativos preparados como se describe en el documento EP 374.458			
Polímero	Agente de transferencia de cadena (1,5% Isopropanol) %	Agente de ramificación o reticulación (Metileno bisacrilamida), ppm	Cociente de solubilidad, %
30	3	8	33
31	9	8	36
32	18	8	52,5

El desempeño de retención de los Polímeros 31 y 32, representativos de los polímeros descritos en el documento EP 374.458, se compara con un polímero modificado de la presente invención en la Tabla 27 (Polímero 10). Los resultados se presentan en la Tabla 27.

5

Tabla 27

Desempeño de retención comparativo de polímeros modificados y no modificados			
Dosis ¹	Tratamientos poliméricos		
	Polímero 31	Polímero 32	Polímero 10
0,50	62,9%	59,9%	87,2%
1,00	73,7%	68,6%	93,3%

¹Libras de activo por tonelada de sólidos en suspensión, pasta de papel alcalina sintética.
²Porcentaje de reducción de turbidez.

Como se indica en la Tabla 27, como floculante solo, los polímeros del documento EP 374.,458 exhiben desempeño de retención significativamente inferior a los polímeros modificados de la presente invención. El desempeño de retención de los polímeros del documento EP 374.458 y un polímero modificado representativo de la presente invención junto con bentonita en un programa de micropartículas se indica en la Tabla 28. Estos datos demuestran la superioridad de los polímeros modificados de la presente invención frente a aquellos descritos en el documento EP 374.458.

10

Tabla 28

Desempeño comparativo de retención del frasco de Britt (reducción de turbidez) de polímeros modificados y no modificados		
Tratamiento/dosis del polímero ¹	Dosis de bentonita ¹	Retención, %
10/1,0	1,0	88,0
31/1,0	1,0	61,6
32/1,0	1,0	57,8
10/1,0	3,0	95,1
31/1,0	3,0	65,1
32/1,0	3,0	63,5

¹Libras de activo por tonelada de sólidos en suspensión.

Ejemplo 18

El polímero 33, un polímero de -20% sólidos poliméricos, 65/25/10 por ciento en moles dispersión de AcAm/DMAEA-BCQ/DMAEA-MCQ, se sintetiza de la siguiente manera:

15

Se equipa un matraz de reacción de 1500 ml con un agitador mecánico, termocupla, condensador, purga de nitrógeno y puerto de adición. A este reactor se le añaden 139 g de una disolución acuosa al 49,4% de acrilamida (Nalco Chemical Co., Naperville, IL), 134 g de sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetilacrilato bencilo (disolución acuosa al 71,5%, Nalco Chemical Co. Naperville, IL), 36 g de sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetilacrilato metilo (disolución acuosa al 80%, NCF Manufacturing, Riceboro, GA), 10 g de glicerina, 56 g del copolímero de sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetilacrilato bencilo y cloruro de dialilmetilamonio (disolución acuosa al 15%, Nalco Chemical Co., Naperville, IL), 10 g del homopolímero de sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetilacrilato metilo (disolución acuosa al 15%, Nalco Chemical Co., Naperville, IL), 0,25 g de ácido etilendiamintetracético, sal de tetra sodio, 152 g de sulfato de amonio y 380 g de agua desionizada. La mezcla se calienta luego hasta 48 °C mientras se agita a 700 rpm. Después de alcanzar 48 °C, se añaden 2,0 g de una disolución acuosa al 1,0% de dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) (V-50, Wako Chemicals of Dallas, TX) a la mezcla de reacción, y la temperatura se mantiene a 48 °C durante toda la reacción. Cuarenta y cinco minutos después de la reacción (-10% conversión monomérica) se añaden 2,5 g de una disolución acuosa al 10% de formiato de sodio a la reacción. Dos horas después del inicio, se añaden a la reacción 3,0 g de una disolución acuosa al 1,0% de dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2-amidinopropano), y a las cuatro horas se añaden 4,0 g de una disolución acuosa al 10% de dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2-amidinopropano). A las ocho horas, la reacción retorna a temperatura ambiente, y se añaden 59,9 g de sulfato de sodio y 11,9 g de ácido acético. El producto resultante es una dispersión blanca lechosa uniforme con una viscosidad aparente de 100 cP que tiene una RSV de 10,2 dl/g (disolución de NaNO₃ 0,125 N a 0,045% polímero).

20 Ejemplo 19

El polímero 34 se prepara de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 18, excepto que se añade MBA en lugar de formiato de sodio. A una conversión de -80%, se añaden 2,0 g de una disolución acuosa al 0,1% de metileno bisacrilamida. El producto resultante es una dispersión blanca lechosa uniforme, que tiene una viscosidad aparente de 100 cP y una RSV de 9,5 dl/g (0,045% polímero en disolución de NaNO₃ 0,125 N).

25 Ejemplo 20

El polímero 35 se prepara de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 19, excepto que se añade formiato de sodio (2,5 g de disolución acuosa al 10%) al monómero (0% conversión), y no se añade metileno bisacrilamida. El producto resultante es una dispersión blanca lechosa uniforme que tiene una viscosidad aparente de 100 cP y una RSV de 12,1 dl/g (0,045% polímero en disolución de NaNO₃ 0,125 N).

30 Ejemplo 21

El polímero 36 se prepara de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 20, excepto que se añaden 2,0 g de una disolución acuosa al 0,1% de metileno bisacrilamida a -80% conversión. El producto resultante es una dispersión blanca lechosa uniforme que tiene una viscosidad aparente de 100 cP y una RSV de 12,0 dl/g (0,045% polímero en disolución de NaNO₃ 0,125 N).

35 Ejemplo 22

Un polímero en dispersión 10/90% en moles de DMAEA·MCQ/AcAm con metilenobisacrilamida y formiato de sodio, añadido tarde en la polimerización (polímero 37), se prepara de acuerdo con el método del Ejemplo 4, excepto que la cantidad de agua desionizada en la fórmula se reduce por 10,0 g, y en lugar de viniltrimetoxisilano, se alimentó una disolución que contenía 0,0015 g de metilenobisacrilamida, 0,075 g de formiato de sodio y 9,9235 g de agua desionizada a la polimerización durante 90 minutos, comenzando 1,5 hora después del inicio. El producto polimérico resultante tiene una viscosidad Brookfield de 300 cP (huso #3, 12 rpm) y una RSV de 18,5 dl/g a 450 ppm en NaNO₃ 1M.

Tabla 29

Polímeros catiónicos en dispersión modificados con agente de reticulador y agentes de transferencia de cadena								
Polímero	AcAm (% en moles)	DMAEAMCQ (% en moles)	DMAEA-BCQ (% en moles)	Formiato Na (ppm)	Formiato Na Añadido a	MBA (ppm)	MBA Añadido a	RSV (dl/g)
37	90	10	-	500	1,5-3 horas	10	1,5-3 horas	18,5
33	65	10	25	1275	~10%	0	NA	10,2
34	65	10	25	1275	~10%	10	~80 %	9,5

Polímeros catiónicos en dispersión modificados con agente de reticulador y agentes de transferencia de cadena								
Polímero	AcAm (% en moles)	DMAEAMCQ (% en moles)	DMAEA-BCQ (% en moles)	Formiato Na (ppm)	Formiato Na Añadido a	MBA (ppm)	MBA Añadido a	RSV (dl/g)
38	65	10	25	500	6-41 %	10	6-41%	16,2
35	65	10	25	1000	0	0	NA	12,1
36	65	10	25	1000	0	10	~80 %	12
39 ¹	65	10	25	0	NA	0	NA	18
40 ²	65	20	15	0	NA	0	NA	18
41	65	20	15	1275	~10%	10	t=3 hr	16.3

¹Disponible de Nalco Chemical Company, Naperville, IL.
²Disponible de Derypol, S.A., Barcelona, España.

Tabla 30

Desempeño de retención de polímeros modificados y no modificados (en términos de porcentaje de reducción de turbidez)		
Dosis lbs/toneladas	Polímero 7	Polímero 37
0,3	66,3	70,9
0,6	78,5	81
1	88,8	89,5

Ejemplo 23

Prueba de alta cizalladura para desecación

5 Para ilustrar que los polímeros de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 17 son menos eficientes que los polímeros estructuralmente modificados descritos en la presente invención, se llevan a cabo algunas pruebas comparativas:

10 El polímero en la concentración deseada se añade a 200 ml de fango de una instalación municipal del Medio Oeste y se mezcla usando el propulsor de frascos de Britt a 1200 rpm durante 1 o 2 segundos, dependiendo del fango. El fango acondicionado se vierte luego a través de un filtro prensa. La cantidad de agua drenada en 10 segundos se toma como medida del desempeño del polímero, y una cantidad mayor de drenaje indica mejor capacidad de desecación.

El desempeño de la desecación del fango de los polímeros modificados se compara con sus contrapartes no modificadas en las Tablas 31-34. Para cada ejemplo, se obtiene un mayor drenaje con los polímeros modificados de acuerdo con los procedimientos descritos en esta memoria que con el polímero equivalente no modificado.

15

Tabla 31

Drenaje libre en diez segundos		
Dosis, (ppm)	Drenaje, (ml)	
	Polímero 29	Polímero 28
29	40	
36	46	

Drenaje libre en diez segundos		
Dosis, (ppm)	Drenaje, (ml)	
	Polímero 29	Polímero 28
43	50	
51	44	72
58		94
65		108
72		112

Tabla 32

Resultados del drenaje libre en diez segundos				
Dosis, (ppm)	Drenaje, (ml)			
	Polímero 39	Polímero 33	Polímero 34	Polímero 38
48		68		
58	68	78		74
68	72	80	86	86
77	80	84	90	82
86	80		98	
95			96	

Tabla 33

Resultados del drenaje libre en diez segundos		
Dosis, (ppm)	Drenaje, (ml)	
	Polímero 39	Polímero 36
113	52	58
122	54	72
131	66	74
140	60	74

Tabla 34

Resultados del drenaje libre en diez segundos		
Dosis (ppm)	Drainage, (ml)	
	Polímero 39	Polímero 36
39	34	
49	54	

Resultados del drenaje libre en diez segundos		
Dosis (ppm)	Drainage, (ml)	
	Polímero 39	Polímero 36
59	48	78
68		86
77		88

Ejemplo 24Procedimiento para cilindro de laboratorio de suspensiones de eliminación de residuos de carbónPrueba de sedimentación

5 El desempeño de floculación comparativo de un copolímero de acrilamida/ácido acrílico (70:30% en moles) modificado por adición tardía de hipofosfito de sodio (Polímero 24) y el correspondiente polímero no modificado (Polímero 25) en aplicaciones de minería se realiza de la siguiente manera:

Una muestra de 5 galones de suspensión de eliminación de residuos de carbón se agita constantemente para asegurar que la suspensión se disperse bien. La suspensión se transfiere luego a cilindros graduados de 500 ml. Se coloca cinta de enmascarar en cada uno de los cilindros de 500 ml adyacente a las marcas de graduación de los cilindros. El nivel inicial de la suspensión de eliminación de residuos de carbón al momento igual a cero (que es la marca de 500 ml del cilindro graduado) se marca en la cinta de enmascarar. Antes de cada prueba, el cilindro de 500 ml que contiene la suspensión de eliminación de residuos de carbón se invierte varias veces para dispersar cualquier sólido sedimentado. El cilindro luego se dosifica rápidamente con la cantidad deseada de una disolución al 0,12% de activos poliméricos (floculante) y se invierte 4 veces. El cilindro regresa luego a la posición vertical y se inicia un cronómetro. La posición de la interfaz de sólidos se vigila como una función de tiempo (en segundos), marcando el nivel de interfaz de sólidos en la cinta de enmascarar en el intervalo de tiempo apropiado. Cuando el índice descendiente de interfaz de sólidos comienza a disminuir, finaliza el marcado de la cinta de enmascarar. El índice de sedimentación (en pulgadas por minuto) de la suspensión de eliminación de residuos de carbón para la región de caída libre se calcula dividiendo la distancia de la interfaz de sólidos desde el nivel inicial (en pulgadas) por el tiempo transcurrido (en segundos). Un índice de sedimentación más rápido indica un mejor desempeño.

Tabla 35

Desempeño de floculación de los polímeros 24 y 25 en aplicación minera		
Dosis (ml) ¹	Índice de sedimentación (in/min)	
	Polímero 24	Polímero 25
7	5,4	2,6
9	8,1	4,2
11	10,5	
13		7,0

¹ml de una dispersión de activos poliméricos al 0,12%.

Ejemplo 25

Se sintetiza un polímero en dispersión de acrilamida/acrílico, 22,7% sólidos poliméricos, 70/30-por ciento en moles (Polímero 42) de la siguiente manera:

25 A un matraz de reacción de 1500 ml, equipado con un agitador mecánico, termocupla, condensador, tubo de purga de nitrógeno, puerto de adición y cinta térmica se le añade una disolución preparada combinando 356,6 g de agua desionizada, 64 g de sulfato de sodio, 84 g de sulfato de amonio, 2,8 g de formiato de sodio, 85,0 g de una disolución acuosa al 16% de copolímero de ácido poli(acrilamidometilpropanosulfónico/ácido metacrílico) (Nalco Chemical Company, Naperville, IL), 329,6 g de una disolución acuosa al 48,4% de acrilamida (Nalco Chemical Company, Naperville, IL), 0,40 g de sal tetrasódica de ácido etilendiamintetracético, 69,3 g de ácido acrílico (Rohm

30

and Haas Texas, Inc., Deer Park, TX) y 4,0 g de disolución acuosa al 50% de hidróxido sódico. El pH de la mezcla resultante es 3,6. La disolución de reacción monomérica se calienta hasta 35 °C agitando bien. A la reacción monomérica homogénea se le añade 1,0 g de una disolución acuosa al 1% de VA-044 (2,2'-Azobis (N, N'-dimetilenisobutiramidina) dihidrocloruro), Wako Chemicals USA, Inc., Richmond, VA). La polimerización se lleva a cabo en atmósfera de N₂ a 35 °C con mezclado completo. Después de un periodo de reacción total de 6 horas, se añaden 2,0 g de una disolución acuosa al 1% de VA-044 a la mezcla de reacción. La mezcla de reacción se mantiene a 35 °C durante toda la noche. Al día siguiente, se añaden 2,0 g de una disolución acuosa al 10% de VA-044, y la temperatura de reacción se mantiene durante otras 2 horas antes de enfriar la mezcla de reacción y extraerla del reactor. El producto de esta reacción es un líquido blanco lechoso (700 cP, RSV de 33,7 dl/g (NaNO₃ 1M, 450 ppm, 30 °C).

Ejemplo 26

Un polímero en dispersión de acrilamida/ácido acrílico, 22,7% sólidos poliméricos, 70/30 por ciento en moles, con formiato de sodio (Polímero 43) se sintetiza de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 25. Después de un tiempo de reacción total de 7 horas (~ 81% conversión), se añaden 2,8 g de formiato de sodio a la mezcla de reacción. La polimerización continúa y finaliza como se ha descrito para el Ejemplo 25. El producto de esta reacción es un líquido blanco lechoso (570 cP, RSV de 30,8 dl/g en NaNO₃ 1M, 450 ppm, 30 °C).

Tabla 36

Desempeño de floculación de polímeros en dispersión aniónicos modificados y no modificados		
Dosis	Desempeño ²	
	Polímero 42	Polímero 43
0,25	44	56
0,50	59	63
1,0	69	81
1,5	73	95

¹ Libras de activos poliméricos por tonelada de sólidos en suspensión.
² Cambio en la longitud de la cuerda de las medias pico; pasta de papel alcalina sintética.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un polímero soluble en agua no iónico, catiónico o aniónico estructuralmente modificado, donde el polímero comprende una mezcla de polímero lineal y polímero ramificado de cadena larga, teniendo dicha mezcla polimérica una viscosidad específica reducida por encima de 3 dl/g, donde el polímero se prepara iniciando la polimerización de una disolución acuosa de monómeros bajo condiciones de polimerización de radicales libres para formar una disolución polimérica y añadiendo por lo menos un modificador estructural a la disolución polimérica después de que ha ocurrido por lo menos 30% de la polimerización de los monómeros.
2. El polímero soluble en agua estructuralmente modificado según la reivindicación 1, seleccionado del grupo que consiste en polímeros en emulsión, polímeros en dispersión y polímeros en gel.
- 10 3. El polímero soluble en agua no iónico, catiónico o aniónico estructuralmente modificado según la reivindicación 1, en el que los monómeros se seleccionan del grupo que consiste en acrilamida, metacrilamida, cloruro de dialilmetilamonio, sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetil acrilato metilo, cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio, sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetil metacrilato metilo, cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio, ácido acrílico, acrilato sódico, acrilato de amonio, ácido metacrílico, metacrilato sódico y metacrilato de amonio.
- 15 4. El polímero soluble en agua estructuralmente modificado según la reivindicación 1, en el que el modificador estructural se selecciona del grupo que consiste en agentes de reticulación, agentes de transferencia de cadena y sus mezclas.
- 20 5. El polímero soluble en agua estructuralmente modificado según la reivindicación 4, en el que los agentes de transferencia de cadena se seleccionan del grupo que consiste en alcoholes, compuestos sulfuro, ácidos carboxílicos o sus sales, fosfitos y sus combinaciones.
6. El polímero soluble en agua estructuralmente modificado según la reivindicación 5, en el que los agentes de transferencia de cadena se seleccionan entre formiato de sodio e hipofosfito de sodio.
- 25 7. El polímero soluble en agua estructuralmente modificado según la reivindicación 1, en el que los monómeros son acrilamida y sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetilacrilato metilo, y el modificador estructural es hipofosfito de sodio.
- 30 8. Un método para preparar un polímero soluble en agua no iónico, catiónico o aniónico estructuralmente modificado, donde el polímero comprende una mezcla de polímero lineal y un polímero ramificado de cadena larga, teniendo dicha mezcla polimérica una viscosidad específica reducida por encima de 3 dUg, que comprende iniciar la polimerización de una disolución acuosa de monómeros bajo condiciones de polimerización de radicales libres para formar una disolución polimérica y añadir por lo menos un modificador estructural a la disolución polimérica después de que ha ocurrido por lo menos 30% de la polimerización de los monómeros.