

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 445 216**

51 Int. Cl.:

D21H 17/33 (2006.01)
D21H 17/41 (2006.01)
D21H 17/44 (2006.01)
D21H 17/45 (2006.01)
D21H 21/10 (2006.01)
D21H 21/18 (2006.01)
C08F 8/00 (2006.01)
C08F 8/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.08.2010 E 10762727 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.01.2014 EP 2462281**

54 Título: **(Co)polímeros catiónicos derivados de acrilamida y sus utilizaciones**

30 Prioridad:

04.08.2009 FR 0955471

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

28.02.2014

73 Titular/es:

**S.P.C.M. SA (100.0%)
ZAC de Milieux
42160 Andrézieux Bouthéon, FR**

72 Inventor/es:

**HUND, RENÉ y
AURIANT, CHRISTOPHE**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 445 216 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

(Co)polímeros catiónicos derivados de acrilamida y sus utilidades

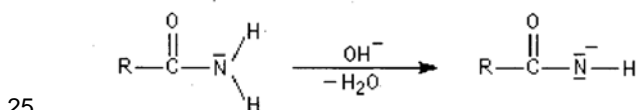
5 La invención se refiere a (co)polímeros catiónicos o anfóteros estables, obtenidos por la degradación llamada de Hofmann efectuada sobre un (co)polímero base que comprende acrilamida o derivados y que incorporan, en las mismas, por lo menos un compuesto polifuncional que contiene, como mínimo, 3 heteroátomos, cada uno de los cuales presenta, como mínimo, un hidrógeno móvil, así como sus utilidades como agentes de floculación, retención y drenaje y resistencia en seco en un procedimiento de fabricación de papel.

10 De manera más precisa, de acuerdo con la invención, los (co)polímeros catiónicos o anfóteros a base de acrilamida son polímeros orgánicos caracterizados porque son obtenidos por la degradación llamada de Hofmann sobre un (co)polímero base con base acrilamida que incorpora, en el mismo, como mínimo, un compuesto polifuncional que contiene, como mínimo, 3 heteroátomos, presentando cada uno, como mínimo, un hidrógeno móvil, en presencia de un hidróxido alcalino y/o alcalinotérreo (ventajosamente hidróxido sódico) y un hipoclorito alcalino y/o alcalinotérreo (ventajosamente hipoclorito sódico).

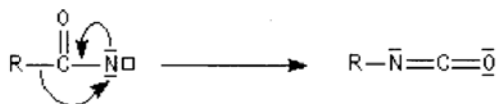
Degradación de Hofmann

20 Esta reacción, descubierta por Hofmann a finales del siglo diecinueve, permite pasar de una amida a una amina primaria que posee un átomo de carbono menos. El mecanismo de la reacción se explica en detalle a continuación.

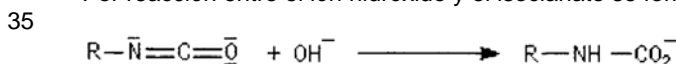
En presencia de una base (sosa), un protón es arrancado de la amida.



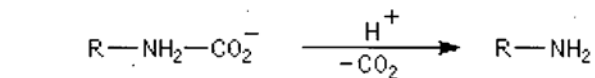
30 El ión amidato formado reacciona entonces con el cloro activo (Cl_2) del hipoclorito (por ejemplo: NaClO que se encuentra en equilibrio: $2 \text{NaOH} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{NaClO} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$) para facilitar una N-cloramida. La base (NaOH) arranca un protón de la cloramida para formar un anión. El anión pierde un ión cloruro para formar un nitreno, que sufre una transposición en isocianato.



Por reacción entre el ión hidróxido y el isocianato se forma un carbamato.



Después de descarboxilación (eliminación de CO_2) a partir de carbamato se obtiene una amina primaria.



45 Para la conversión de la totalidad o una parte de las funciones amida de un (co)polímero de acrilamida en función amina intervienen 2 factores principales, (expresados en relaciones molares). Se trata de: - Alfa = (hipohalogenuro alcalino y/o alcalinotérreo / acrilamida) y - Beta = (hidróxido alcalino y/o alcalinotérreo / hipohalogenuro alcalino y/o alcalinotérreo).

50 Los polímeros obtenidos por reacción de degradación de Hofmann son utilizados especialmente en los procedimientos de fabricación de papel. De manera general, se sabe que para ser eficaces como agentes de resistencia, los (co)polímeros utilizados deben encontrarse en una forma lo más catiónica posible y presentar, por lo tanto, un grado de degradación elevado. En efecto, en función del grado Alfa de degradación, es posible generar variantes de cationicidad ligadas a la cantidad de funciones amina producidas sobre el esqueleto de carbono del (co)polímero. Por otra parte, se sabe que, cuando el producto obtenido por degradación de Hofmann es anfótero, este puede ser utilizado igualmente para mejorar la retención de cargas en el procedimiento de fabricación de papel o cartón, manteniendo simultáneamente los comportamientos de resistencia en seco.

55

Hasta recientemente, se habían implementado procedimientos muy pesados utilizando, in situ, una unidad de fabricación de producto de degradación de Hofmann (EP 377313) o procedimientos utilizando otro polímero (base de tipo (co)polímero de N-vinilformamida seguido de hidrólisis) relativamente costosos (US 2004/118540).

5 La primera solución industrial viable ha sido propuesta a principios de 2005 en el documento WO2006/075115A1 de la Solicitante. En este documento, el producto de degradación de Hofmann reivindicado es un polímero orgánico producido por una concentración superior a 3,5% en peso y preferentemente superior a 4,5%. Incluso si los comportamientos de resistencia en seco mejoran notablemente, los polímeros producto presentan un peso molecular muy reducido, confiriendo al (co)polímero un interés muy limitado para aplicaciones tales como drenaje o
10 floculación.

Los documentos WO2008/107620A1 y WO2010/061082A1 de la solicitante han permitido resolver en parte estos problemas de reducidos rendimientos en el secado. No obstante, los técnicos en esta materia que tienen necesidad de más secado y retención se enfrentaban a una cierta limitación de los rendimientos de los productos disponibles.

15 En el documento JP 61120807, se prepara una poliacrilamida por reacción de degradación de Hofmann sobre un polímero, en presencia de guanidinio. El guanidinio reacciona con un compuesto intermedio de la degradación de Hofmann, un isocianato. El polímero obtenido en este documento es, por lo tanto, un polímero modificado mediante la degradación de Hofmann con modificación de un compuesto intermedio.

20 El documento JP54145790 describe polímeros catiónicos utilizados como aditivos en el papel que presentan propiedades mejoradas de secado. Dichos polímeros catiónicos se obtienen por adición de una poliamina después de la degradación de Hofmann.

25 El documento WO2009/013423A2 de la solicitante, describe un (co)polímero derivado de acrilamida, obtenido por reacción de degradación de Hofmann sobre un (co)polímero base. El (co)polímero es ramificado a continuación. Este documento divulga también la posibilidad de añadir ciertos aditivos (poliamidas, polietileniminas...) en la solución de (co)polímero base, antes o durante la reacción de degradación de Hofmann. Se trata de la adición de aditivos susceptibles de reaccionar sobre las funciones isocianato del polímero generadas durante la degradación
30 del (co)polímero base.

El problema que se propone resolver la invención es, por lo tanto, dar a conocer una amplia gama de polímeros, cuyas propiedades de secado y de retención se pueden mejorar adicionalmente con respecto a la invención anterior.

35 Por sus propiedades intrínsecas (estabilización, cationización, formación de complejos...), los polímeros de la invención pueden tener igualmente interés en aplicaciones muy diversas, pudiendo citar de manera no limitativa: tratamiento de aguas (potables o residuales), técnicas de coagulación/floculación, industria minera, industria de cosméticos y de detergentes, industria textil...

40 Descripción de la invención

La solicitante ha conseguido (co)polímeros catiónicos o anfóteros estables, obtenidos por degradación de Hofmann de un (co)polímero base con base en acrilamida o derivados, según la reivindicación 1, que incorporan, en el mismo, por lo menos un compuesto polifuncional que contiene, por lo menos, 3 heteroátomos, cada uno de los cuales
45 presenta, como mínimo, hidrógeno móvil.

Los heteroátomos pueden ser: N, S, O, P.

Los compuestos polifuncionales pueden ser: oligómeros, polímeros, cadenas de carbono que comprenden, por lo
50 menos, tres átomos de carbono.

En esta familia de compuestos polifuncionales llamados de adición, se citarán las polietileniminas (PEI), las poliaminas (primarias y secundarias), las polialilaminas, los politioles, los polialcoholes, las poliamidas epiclorhidrina (PAE), las poliaminas amidas (PAA).

55 La solicitante ha comprobado que, de manera sorprendente e inesperada, la incorporación de, como mínimo, un compuesto polifuncional adicional, antes o durante la polimerización del (co)polímero base de Hofmann, permite conferir al polímero catiónico o anfótero final una mejora de los comportamientos de secado con respecto a los polímeros de Hofmann con respecto a la técnica anterior y con respecto a los productos existentes sobre base de
60 polivinil formamida hidrolizada.

Por polímero o (co)polímero de Hofmann se entiende todo polímero o (co)polímero obtenido mediante la reacción de degradación de Hofmann sobre un polímero base o sobre un (co)polímero base.

65 Por incorporación se comprenderá cualquier procedimiento destinado a conectar en la cadena polimérica un compuesto polifuncional (a través de un protón móvil) susceptible de ser conectado a continuación a otra cadena de

polímero con intermedio de otro protón móvil. Sin querer enunciar ninguna teoría, se trataría en este caso de una estructuración de la base del polímero (ramificación, estrella, red). Por DSR se designa Dry Strength Resistance, o resistencia en seco.

5 En otros términos, la invención tiene por objeto un (co)polímero catiónico o anfótero obtenido por reacción de degradación llamada de Hofmann en solución acuosa en presencia de un hidróxido de alcalinotérreo y/o de alcalino y de un hipohalogenuro de alcalinotérreo y/o de alcalino sobre un (co)polímero base que comprende, como mínimo, un monómero no iónico escogido entre el grupo que comprende acrilamida (y/o metacrilamida), N,N dimetilacrilamida, caracterizado porque el (co)polímero base es modificado previamente con, como mínimo, un compuesto polifuncional adicional. Dicho compuesto polifuncional adicional es escogido ventajosamente entre el grupo que comprende polietilenimina, poliamina (primaria o secundaria), polialilamina, polítoles, polialcoholes, poliamidas epíclorhidrina (PAE), poliaminas amidas (PAA).

15 El compuesto polifuncional adicional contiene, como mínimo, 3 heteroátomos escogidos entre N, S, O, P y presentando cada uno de ellos, como mínimo, un hidrógeno móvil.

La invención se refiere especialmente a los productos de degradación de Hofmann sobre un (co)polímero base que comprende:

- 20 - por lo menos, un monómero no iónico escogido dentro del grupo que comprende la acrilamida (y/o metacrilamida), N,N dimetilacrilamida,
- modificación del (co)polímero base con, como mínimo, un compuesto polifuncional adicional, consistiendo dicha modificación o bien en incorporar el compuesto o compuestos polifuncionales adicionales antes o durante la polimerización de los co-monómeros constitutivos del (co)polímero base, o bien en inyectar el compuesto o compuestos polifuncionales adicionales sobre el (co)polímero base.

30 Especialmente gracias a la modificación del (co)polímero base, previamente a la degradación de Hofmann, la presente invención permite obtener de manera sorprendente un nivel de rendimientos no igualado hasta el momento por (co)polímeros procedentes de la degradación de Hofmann, en particular, en la aplicación de la fabricación de papel y en especial en términos de drenaje, secado y/o retención.

35 En la práctica, la modificación es efectuada (1) por incorporación de, como mínimo, un compuesto polifuncional antes o después de la reacción de polimerización, o bien (2) por injerto de, como mínimo, un compuesto polifuncional sobre el (co)polímero base. La degradación de Hofmann es realizada a continuación sobre este (co)polímero base previamente modificado.

40 En una modalidad preferente, el compuesto polifuncional incorporado es la polietilenimina (PEI). De manera ventajosa, el compuesto polifuncional incorporado es la poliamina amida (PAA).

En la práctica, el (co)polímero obtenido como resultado de la reacción de Hofmann podrá ser ramificado cuando el (co)polímero base haya sido previamente ramificado. En otros términos, es el carácter ramificado del (co)polímero base el que conferirá su estado ramificado al (co)polímero final.

45 En un modelo de realización preferente, el (co)polímero es obtenido por reacción de degradación llamada de Hofmann en presencia, como hipohalogenuro, de un hipoclorito de alcalino, ventajosamente hipoclorito sódico.

50 Según otra característica, el coeficiente alfa de hipohalogenuro / monómero no iónico utilizado para la preparación de los polímeros de la invención es superior a 0,1, incluso 0,3, ventajosamente superior a 0,5 y preferentemente inferior a 1.

55 El (co)polímero obtenido, según la invención, puede ser utilizado de manera satisfactoria en la fabricación de papeles y cartones de embalaje, papeles de soporte de cama, y todo tipo de papeles, cartones o análogos que requieren la utilización de un polímero catiónico como agente de coagulación y/o retención y/o promotor de carga catiónica.

60 Los (co)polímeros catiónicos o anfóteros de acrilamida de la invención permiten, en particular, un gran significativa productividad de las máquinas de fabricación de papel en las que se utilicen estos polímeros. Permiten, por otra parte, obtener buenas propiedades de secado y una resistencia muy elevada al reventamiento y a la tracción, y ello sin efectos secundarios negativos.

65 Según otra característica, el producto de degradación de Hofmann es un producto con una concentración superior a 4% en peso, preferentemente superior a 7%, ventajosamente superior a 8% y que presenta ventajosamente una viscosidad superior a 30 cps (a una concentración de 9%, a 25°C, Brookfield LVI, 60 rpm), preferentemente superior a 40 cps.

Estas concentraciones se refieren a la concentración del producto de degradación de Hofmann. De manera general, se distinguen de las concentraciones del (co)polímero base antes de la degradación de Hofmann y de la concentración de utilización del (co)polímero obtenido después de la degradación de Hofmann.

5 Igualmente, el (co)polímero de la invención tiene una densidad de carga catiónica preferentemente superior a 2 meq/g y ventajosamente superior a 5 meq/g.

El (co)polímero catiónico o anfótero derivado de acrilamida

10 Es obtenido por reacción de degradación de Hofmann sobre un (co)polímero base.

El (co)polímero "base"

En la práctica, el (co)polímero base utilizado contiene:

- 15
- como mínimo, 5 moles % de un monómero no iónico escogido entre el grupo que comprende acrilamida (y/o metacrilamida), N,N dimetilacrilamida, preferentemente acrilamida,
 - 20 - como mínimo, 1000 ppm de, como mínimo, un compuesto polifuncional adicional escogido entre el grupo que comprende polietilenimina, poliamina (primaria o secundaria), polialilamina, politioles, polialcoholes, poliamidas epiclorhidrina (PAE), poliaminas amidas (PAA), ventajosamente polietilenimina,
 - opcionalmente, como mínimo:
 - 25 o un monómero etilénico catiónico no saturado escogido preferentemente entre el grupo que comprende monómeros del tipo dialquilaminoalquil(met)acrilamida, dialilamina, metildialilamina y sus sales de amonio cuaternario o de ácidos. Se citarán en particular el cloruro de dimetildialilamonio (DADMAC), cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio (APTAC) y/o cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio (MAPTAC),
 - o y/o un monómero no iónico escogido preferentemente entre el grupo que comprende N-vinil acetamida, N-vinil formamida, N-vinilpirrolidona y/o acetato de vinilo,
 - 30 o y/o un monómero aniónico de tipo ácido o anhídrido escogido entre el grupo que comprende ácido (met)acrílico, ácido acrilamidometilpropil sulfónico, ácido itacónico, anhídrido maleico, ácido maleico, ácido metalil sulfónico, ácido vinil sulfónico y sus sales.

De manera ventajosa, el polímero base es ramificado y constituido de modo preferente por:

- 35
- acrilamida
 - polietilenimina
 - y, como mínimo, un co-monómero etilénico catiónico no saturado, escogido entre el grupo que comprende monómeros de tipo dialquilaminoalquil (met)acrilamida, dialilamina, metildialilamina y sus sales de amonio cuaternario o de ácidos, preferentemente cloruro de dimetildialilamonio.
- 40

Es importante observar que, en asociación con estos monómeros es igualmente posible utilizar monómeros insolubles en agua, tales como monómeros acrílicos, monómeros alílicos o vinílicos que presentan un grupo hidrófobo. En su utilización, estos monómeros serán utilizados en cantidades muy reducidas, inferiores a 10 moles %
 45 %, preferentemente inferiores a 5 moles%, incluso inferiores a 1% y se escogerán preferentemente entre el grupo que consiste en derivados de acrilamida tales como N-alquilacrilamida, por ejemplo, N-tert-butilacrilamida, octilacrilamida, así como N,N-dialquilacrilamidas tales como N,N-dihexilacrilamida... derivados de ácido acrílico como los alquil acrilatos y metacrilatos...

50 Según una característica preferente de la invención, el (co)polímero base podrá ser ramificado.

Se podrá efectuar la ramificación de modo preferente durante (o eventualmente después) de la polimerización del (co)polímero "base", en presencia de un agente ramificante polifuncional y eventualmente de n agente de transferencia. Se adjunta a continuación una lista no limitativa de los ramificantes: metilen bisacrilamida (MBA),
 55 etilen glicol diacrilato, polietilen glicol dimetacrilato, diacrilamida, cianometilacrilato, viniloxetilacrilato o metacrilato, trialilamina, formaldehído, glioxal, los compuestos del tipo glicidiléter tales como etilenglicol diglicidiléter, o los epoxi o cualquier otro medio bien conocido por los técnicos en la materia que permita la reticulación.

En la práctica, el agente de ramificación es introducido ventajosamente a razón de cinco a cincuenta mil (5 a 50000) partes por millón en peso, con respecto a la materia activa, preferentemente de 5 a 10000, ventajosamente se 5 a 5000. De manera ventajosa, el agente de ramificación es el metilen bisacrilamida (MBA).

60

La incorporación del compuesto polifuncional adicional en el seno del (co)polímero base se podrá hacer en el medio reactivo antes o en el curso de la polimerización o por cualquier otro medio de injerto sobre el (co)polímero base.

65

De manera preferente, el compuesto polifuncional adicional será mezclado con un co-monómero antes de la polimerización.

5 Se añadirá a continuación una lista no limitativa de los agentes de transferencia: alcohol isopropílico, hipofosfito sódico, mercaptoetanol, etc.

Los técnicos en la materia podrán escoger la mejor combinación en función de sus conocimientos propios de la presente descripción, así como de los ejemplos siguientes.

10 El (co)polímero que sirve de base para la reacción de degradación de Hofmann no necesita el desarrollo de un procedimiento de polimerización específico. Las principales técnicas de polimerización bien conocidas por los técnicos en la materia y que pueden ser utilizadas son: polimerización por precipitación, polimerización en emulsión (acuosa o inversa), seguida o no de una etapa de destilación y de secado por pulverización y la polimerización en suspensión o polimerización en solución, siendo preferibles estas dos últimas técnicas.

15 Es igualmente posible añadir en la solución de (co)polímero base, antes o durante la reacción de degradación de Hofmann, ciertos aditivos que son susceptibles de reaccionar sobre las funciones de isocionato del polímero generadas en el curso de la degradación. De manera general, se trata de moléculas que llevan funciones químicas nucleófilas, tales como funciones hidróxilo, aminada... A título de ejemplos, los aditivos en cuestión pueden ser de la familia de alcoholes, polioles (por ejemplo, almidón), poliaminas, polietilen iminas...

20 La incorporación de sales de iones catiónicos polivalentes, tal como se ha mencionado en la solicitud de patente de la solicitante actual WO2010/061082A1, se puede realizar también con el objetivo de aumentar la estabilidad de productos que presentan un coeficiente Alfa inferior a 1.

25 La reacción de degradación de Hofmann sobre (co)polímero "base"

La reacción de Hofmann necesita la conversión de las funciones amida en función aminada, haciendo intervenir 2 factores principales (expresados en relaciones molares:

30 - Alfa = (hipohalogenuro alcalino y/o alcalinotérreo / acrilamida)
- Beta = (hidróxido alcalino y/o alcalinotérreo / hipohalogenuro alcalino y/o alcalinotérreo)

35 A partir de una solución de (co)polímero "base" que se ha descrito anteriormente, con concentración comprendida entre 5 y 40% en peso, preferentemente entre 10 y 25% en peso, se determina la cantidad molar de función (met)acrilamida total. Se escoge entonces el nivel de degradación Alfa deseado (que corresponde al grado de función amina deseado), que permite determinar la cantidad seca de hipohalogenuro alcalino y/o alcalinotérreo y a continuación el coeficiente beta, que permite determinar la cantidad seca de hidróxido alcalino y/o alcalinotérreo.

40 Se prepara entonces una solución de hipohalogenuro y de hidróxido alcalino y/o alcalinotérreo a partir de las relaciones alfa y beta. Según la invención, los reactivos preferentemente utilizados son el hipoclorito sódico (agua de javel y la sosa (hidróxido sódico)).

45 Con la finalidad de estabilizar las funciones aminadas que serán producidas se puede eventualmente añadir en el reactor que contiene el (co)polímero base un derivado (o eventualmente varios derivados) de amonio cuaternario, tal como se describe en el documento JP 57077398 y que es bien conocido por los técnicos en la materia, teniendo por finalidad evitar una reacción entre las funciones amina y las funciones amina residuales. Se observará además que la añadidura de estos agentes puede ser efectuada por separado, simultáneamente, por mezcla o no, en un orden cualquiera de introducción y en uno o varios puntos de inyección.

50 El aumento de la cationicidad del (co)polímero base se efectúa cuando tiene lugar la degradación llamada de Hofmann por la utilización, en su totalidad o no, de un hipohalogenuro de alcalino o alcalinotérreo.

55 Además, es igualmente posible proponer (co)polímeros catiónicos o anfóteros de acrilamida de la invención, obtenidos por reacción de degradación de Hofmann bajo forma de una mezcla con uno o varios otros polímeros sintéticos o naturales.

60 Igualmente, bien preparados en solución, los polímeros de la invención pueden también ser propuestos en forma sólida. En estas condiciones, la forma sólida contiene, no solamente el (co)polímero, sino igualmente una proporción de sal obtenida a la salida de la reacción de degradación d Hofmann. En la práctica, se obtienen entre otros por procedimientos que consisten en secar la solución anteriormente citada. Las principales técnicas de aislamiento utilizadas son las de secado por atomización o pulverización (que consiste en crear una nube de finas gotitas en una corriente gaseosa caliente durante un tiempo controlado), secado en tambor, secadores de lecho fluidificado...

65 La presente invención se refiere igualmente a la utilización del (co)polímero según la invención como agente de floculación, retención y/o drenaje, y resistencia en seco en un procedimiento de fabricación de papel.

La invención y las ventajas que resultan de ella aparecerán de los ejemplos de realización siguientes.

Ejemplo

5 (Co)polímeros catiónicos derivados de acrilamida

Polímero A:

10 El polímero catiónico A es obtenido por una reacción de degradación de Hofmann, de acuerdo con el ejemplo 1 de la solicitud de patente de la solicitante actual WO2010/061082 A1, sobre un (co)polímero base (20% de materia activa) de acrilamida (70% molar) y cloruro de dimetilalilamonio (DADMAC) (30% molar) ramificado (MBA: 600 ppm / materia activa).

15 Para realizar esta base, el monómero de DADMAC, así con el MBA son colocados en el reactor. La acrilamida será incorporada en vertido continuo durante 2h en un medio reactivo mantenido a 85°C. La catalización se llevará a cabo con el SPS (persulfato sódico) y MBS (metabisulfito sódico), catalizadores bien conocidos por los técnicos en la materia.

20 Una vez efectuada la degradación de Hofmann, el producto final presenta una viscosidad de 51 cps (25°C, Brookfield LV 1, 60 rpm) para una concentración de 8,5%.

Este polímero representa la técnica anterior.

Polímero B:

25 El polímero catiónico B es obtenido por una reacción de degradación de Hofmann sobre un (co)polímero base (20% de materia activa) de acrilamida (70% molar) y cloruro de dimetilalilamonio (DADMAC) (30% molar) ramificado (MBA: 600 ppm / materia activa) modificado con pentaeritritol, con una altura de 1000 ppm con respecto a la materia activa.

30 Para proceder de este modo, el pentaeritritol es mezclado con el monómero DADMAC y con MBA en el reactor.

35 La acrilamida será incorporada en vertido continuo durante 2h en un medio reactivo mantenido a 85°C. La catalización se llevará a cabo con el SPS y MBS, catalizadores bien conocidos por los técnicos en la materia.

La degradación de Hofmann en sí misma se desarrolla de la misma manera que en el ejemplo 1 de la solicitud de patente de la propia solicitante WO2010/061082 A1. El (co)polímero catiónico derivado de acrilamida realizado de este modo presenta una viscosidad bulk de 48 cps (25°C, Brookfield LV 1, 60 rpm) y una concentración de 9,21%.

Polímero C:

40 El polímero catiónico C es obtenido por una reacción de degradación de Hofmann sobre un (co)polímero base (20% de materia activa) de acrilamida (70% molar) y cloruro de dimetilalilamonio (DADMAC) (30% molar) ramificado (MBA: 600 ppm / materia activa) modificado con un polímero de poliamina secundaria (de tipo FL3930 de SNF), con una altura de 4% en peso con respecto a la materia activa.

Para proceder de este modo, la poliamina es mezclada con el monómero DADMAC y MBA en el reactor.

50 La acrilamida será incorporada en vertido continuo durante 2h en un medio reactivo mantenido a 85°C. La catalización se llevará a cabo con el SPS y MBS, catalizadores bien conocidos por los técnicos en la materia.

55 La degradación de Hofmann en sí misma se desarrolla de la misma manera que en el ejemplo 1 de la solicitud de patente de la propia solicitante WO2010/061082 A1. El (co)polímero catiónico derivado de acrilamida realizado de este modo presenta una viscosidad bulk de 50 cps (25°C, Brookfield LV 1, 60 rpm) y una concentración de 8,3%.

Polímero D:

60 El polímero catiónico D es obtenido por una reacción de degradación de Hofmann sobre un (co)polímero base (20% de materia activa) de acrilamida (70% molar) y cloruro de dimetilalilamonio (DADMAC) (30% molar) ramificado (MBA: 600 ppm / materia activa) modificado con un polímero de poliaminamina (de tipo Retaminol CO1 de Kemira), con una altura de 2,5% en peso con respecto a la materia activa.

65 Para proceder de este modo, la PAA es mezclada con el monómero DADMAC y con MBA en el reactor. La acrilamida será incorporada en vertido continuo durante 2h en un medio reactivo mantenido a 85°C. La catalización se llevará a cabo con el SPS y MBS, catalizadores bien conocidos por los técnicos en la materia.

La degradación de Hofmann en sí misma se desarrolla de la misma manera que en el ejemplo 1 de la solicitud de patente de la propia solicitante WO2010/061082 A1. El (co)polímero catiónico derivado de acrilamida realizado de este modo presenta una viscosidad bulk de 64 cps (25°C, Brookfield LV 1, 60 rpm) y una concentración de 8,34%.

5 Polímero E

El polímero catiónico E es obtenido por una reacción de degradación de Hofmann sobre un (co)polímero base (20% de materia activa) de acrilamida (70% molar) y cloruro de dimetilalilamonio (DADMAC) (30% molar) ramificado (MBA: 600 ppm / materia activa) modificado con un polímero de polietilenimina (de tipo Polymin HM de BASF), con una altura de 5% en peso con respecto a la materia activa.

Para proceder de este modo, la polietilenimina es mezclada con el monómero DADMAC y con MBA en el reactor.

15 La acrilamida será incorporada en vertido continuo durante 2h en un medio reactivo mantenido a 85°C. La catalización se llevará a cabo con el SPS y MBS, catalizadores bien conocidos por los técnicos en la materia.

La degradación de Hofmann en sí misma se desarrolla de la misma manera que en el ejemplo 1 de la solicitud de patente de la propia solicitante WO2010/061082 A1. El (co)polímero catiónico derivado de acrilamida realizado de este modo presenta una viscosidad bulk de 72 cps (25°C, Brookfield LV 1, 60 rpm) y una concentración de 8,5%.

20 Polímero F:

El polímero catiónico F es obtenido por una reacción de degradación de Hofmann sobre un (co)polímero base (20% de materia activa) de acrilamida (70% molar) y cloruro de dimetilalilamonio (DADMAC) (30% molar) ramificado (MBA: 600 ppm / materia activa) modificado con un polímero polietilenimina (de tipo Polymin HM de BASF), con una altura de 0,8% en peso con respecto a la materia activa.

Para proceder de este modo, la polietilenimina es mezclada con el monómero DADMAC y con MBA en el reactor.

30 La acrilamida será incorporada en vertido continuo durante 2h en un medio reactivo mantenido a 85°C. La catalización se llevará a cabo con el SPS y MBS, catalizadores bien conocidos por los técnicos en la materia.

La degradación de Hofmann en sí misma se desarrolla de la misma manera que en el ejemplo 1 de la solicitud de patente de la propia solicitante WO2010/061082 A1. El (co)polímero catiónico derivado de acrilamida realizado de este modo presenta una viscosidad bulk de 65 cps (25°C, Brookfield LV 1, 60 rpm) y una concentración de 8,4%.

35 RSL HF70D:

El producto RSL HF70D, referencia SNF, es obtenido por una reacción de degradación de Hofmann $\alpha=1$ sobre un (co)polímero base (20% de materia activa) de acrilamida (70% molar) y cloruro de dimetilalilamonio (DADMAC) (30% molar). El (co)polímero catiónico derivado de acrilamida realizado de este modo presenta una viscosidad bulk de 20 cps (25°C, Brookfield LV 1, 60 rpm) y una concentración de 9%.

45 Mezcla 1:

La mezcla 1 es obtenida por mezcla del polímero A que se ha descrito anteriormente con la Polymin HM, con una proporción tal que la Polymin HM representa 5% en peso de la materia activa total. Esta mezcla tiene una viscosidad de 62 cps (25°C, Brookfield LV 1, 60 rpm) para una concentración de 8,6%.

50 Mezcla 2:

La mezcla 2 es obtenida por mezcla del RSL HF70D con la Polymin HM, con una proporción tal que la Polymin HM representa 5% en peso de la materia activa total. Esta mezcla tiene una viscosidad de 29 cps (25°C, Brookfield LV 1, 60 rpm) para una concentración de 9,2%

55 El producto de la competencia tomado como referencia es el Luredur PR 8097 de BASF, una poli N-vinil formamida, hidrolizada a 50% de vinilamina, de alto peso molecular.

Prueba de las propiedades de los polímeros

60

A/ Rendimientos de secado

Secuencia CSF a 1000 rpm (revoluciones por minuto), siendo el CSF una medición del grado de la capacidad de secado de la pasta (norma TAPPI T 2270 M-94).

65

ES 2 445 216 T3

Utilización de un dispositivo estático para realizar la agitación de la pasta. Introducción de 1 litro de pasta de cartón reciclado a 0,3 %.

T= 0s: puesta en agitación de la pasta

5 T= 10s: adición del polímero

T= 30s: paro de la agitación y recuperación del litro de pasta

Realización de la prueba TAPPI T 2270M-94.

10 Los polímeros serán inyectados con dosificaciones típicas para una máquina de fabricación de papel: 800 g/tonelada, 1 kg/tonelada y 1,2 kg/tonelada.

a) Rendimientos con respecto a la técnica anterior Hofmann con dosificaciones estándar:

Polímero	Dosificación catiónica (kg/tonelada)	% en mejora en CSF
Blanco	0	0
Polímero A	0,8	14
Polímero B	0,8	18
Polímero C	0,8	18
Polímero D	0,8	19
Polímero E	0,8	20
Polímero F	0,8	19
RSL HF70D	0,8	5
Mezcla 1	0,8	14
Mezcla 2	0,8	6
Luredur PR 8097	0,8	12

15

Polímero	Dosificación catiónica (kg/tonelada)	% en mejora en CSF
Blanco	0	0
Polímero A	1	27
Polímero B	1	30
Polímero C	1	32
Polímero D	1	32
Polímero E	1	34
Polímero F	1	34
RSL HF70D	1	7
Mezcla 1	1	28
Mezcla 2	1	8
Luredur PR 8097	1	24

Polímero	Dosificación catiónica (kg/tonelada)	% en mejora en CSF
Blanco	0	0
Polímero A	1,2	40
Polímero B	1,2	42
Polímero C	1,2	43
Polímero D	1,2	42
Polímero E	1,2	45
Polímero F	1,2	44
RSL HF70D	1,2	12
Mezcla 1	1,2	41
Mezcla 2	1,2	13
Luredur PR 8097	1,2	40

Para cada uno de estos análisis, los valores más elevados corresponden a los mejores rendimientos.

20 Se puede apreciar claramente que para las dosis normalmente aplicadas en la industria del papel (entre 800 g y 1,2 kg/tonelada), los polímeros B, C, D, E y F presentan mejores resultados que los polímeros de la técnica anterior. Permiten igualmente mantener rendimientos interesantes, incluso mejorados con respecto a una referencia del mercado, el Luredur PR 8097, y ello a costes de tratamiento inferiores, teniendo en cuenta los costes más reducidos de materia prima. Por otra parte, se puede observar en estos ejemplos una sinergia de la PEI cuando esta es

incluida en el esqueleto del (co)polímero base, con respecto a la PEI mezclada al final con un producto procedente de la degradación de Hofmann, que no conduce a ninguna mejora.

b) Rendimiento a dosificaciones más elevadas

5

Polímero	Dosificación catiónica (kg/tonelada)	% en mejora en CSF
Blanco	0	0
Polímero A	1,5	59
Polímero E	1,5	63
Polímero A	2	60
Polímero E	2	74

Se puede observar que con respecto a la técnica anterior, el polímero E no presenta el mismo punto de saturación de 1,5 kg/tonelada, lo que facilita al técnico en la materia un mayor espectro de secado accesible.

10 B/ Rendimientos en la aplicación DSR (resistencia en seco), gramaje 60 g/m²

Prueba: las muestras de papel son realizadas con un aparato de muestras dinámico automático. Inicialmente, la pasta de papel es preparada desintegrando durante 30 minutos 90 gramos de fibra kraft virgen en 2 litros de agua caliente. La pasta obtenida es diluida a continuación hasta un volumen total de 9 litros. Una vez que la consistencia se ha medido de manera precisa, la cantidad necesaria de esta pasta es retirada obteniendo una lámina final con un gramaje de 60 g/m².

La pasta es introducida entonces en la cubeta de la máquina dinámica de muestras, diluida hasta una consistencia de 0,32% y agitada moderadamente con un agitador mecánico con la finalidad de homogenizar la suspensión de fibras.

En modalidad manual, la pasta es bombeada hasta un nivel de la tobera con la finalidad de cebar el circuito. Un secante y la tela de formación son colocados dentro de la cubeta del aparato dinámico de muestras antes de poner en marcha la rotación de la cubeta a 900 m/min y de construir el muro de agua. Los diferentes agentes de resistencia en seco son introducidos entonces en la suspensión de fibras agitada con un tiempo de contacto de 30 segundos para cada polímero. Se realiza entonces la hoja (en modalidad automática) por 22 ciclos ida y vuelta de la tobera, proyectando la pasta en el muro de agua. Una vez que el agua es drenada y se ha terminado la secuencia automática, la tela de formación con la red de fibras formada es retirada de la cubeta del aparato de formación dinámica de muestras y situada sobre una mesa. Se dispone una cubeta en seco por el lado de la masa de fibras húmedas y se prensa una vez con un rodillo. El conjunto es girado y la tela es separada suavemente de la masa fibrosa. Se deposita una segunda cubeta seca y la hoja (entre las dos cubetas) es presionada una vez en una prensa que ejerce 4 bars, y después es secada en un secador extendido durante 9 min a 107°C. Las dos cubetas son retiradas a continuación y la hoja es almacenada durante una noche en un recinto con una humedad y temperatura controladas (50% de humedad relativa y 23°C). Las propiedades de resistencia en seco y en húmedo de todas las hojas obtenidas por este procedimiento son evaluadas a continuación.

El reventamiento (Burst index) es medido con un aparato Messmer Buchel M 405 (media de 14 mediciones).

La tracción en seco es medida en el sentido de la máquina con un aparato de tracción Testometric AX (media de 5 muestras)

En todos los ejemplos siguientes, y salvo indicación contraria, las hojas de papel han sido realizadas según el procedimiento anterior introduciendo primeramente el agente de resistencia en seco catiónico (producto de degradación de Hofmann) con una dosis de 1,5 kg/T (polímero seco / fibras secas) y después la resina aniónica con una dosis de 1,5 kg/T (polímero seco / fibras secas).

Las pruebas son realizadas con una pasta con pH neutro

50 La resina aniónica (A-)

La resina aniónica utilizada en las pruebas es un (co)polímero de acrilamida y acrilato sódico (70/30 en moles%) obtenida por polimerización en solución a 15% y presentando una viscosidad Bulk de 2500 cps.

ES 2 445 216 T3

	Dosificación Alum (kg/tonelada)	Dosificación catiónica (kg/tonelada)	Dosificación aniónica (kg/tonelada)	% aumento en tracción en seco	% aumento del Burst Index	Retención en primera pasada en %
Blanco	0	0	0	0	0	78,7
Polímero A	2,5	1,5	1,5	32,7	48,7	82,3
Polímero E	2,5	1,5	1,5	32,2	47,9	83
Luredur PR 8097	2,5	1,5	1,5	32,6	48,1	81,9

Por Alum se comprende el compuesto $Al_2(SO_4)_3$, que es habitualmente utilizado como coagulante en la fabricación de papel.

- 5 Comentario de los resultados: el polímero E presenta un secado mejorado con respecto al polímero A, conservando buenas características de resistencia en seco. Presenta además rendimientos DSR similares a Luredur PR 8097. Además, se observa que el polímero E contribuye a una mejora de la retención.

REIVINDICACIONES

- 5 1. (Co)polímero catiónico o anfótero obtenido por la reacción de degradación llamada de Hofmann en solución acuosa, en presencia de un hidróxido alcalinotérreo y/o alcalino y hipohalogenuro alcalinotérreo y/o alcalino sobre un (co)polímero base que comprende, como mínimo, un monómero no iónico escogido entre el grupo que comprende acrilamida y/o metacrilamida, N,N dimetilacrilamida, caracterizado porque el (co)polímero base es modificado previamente con, como mínimo, un compuesto polifuncional que contiene, como mínimo, 3 heteroátomos escogidos entre N, S, O, P y presentando cada uno de ellos, como mínimo, un hidrógeno móvil.
- 10 2. (Co)polímero, según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto polifuncional es escogido dentro del grupo que comprende polietilenimina, poliamina (primaria o secundaria), polialilamina, polítoles, polialcoholes, poliamidas epíclorhidrina, poliaminas amidas.
- 15 3. (Co)polímero, según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto polifuncional es polietilenimina.
4. (Co)polímero, según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto polifuncional es poliaminamida.
- 20 5. (Co)polímero, según la reivindicación 1, caracterizado porque el (co)polímero base es modificado por incorporación del compuesto polifuncional antes o durante la polimerización de los co-monómeros.
6. (Co)polímero, según la reivindicación 1, caracterizado porque el (co)polímero base contiene, como mínimo, 5 moles % de monómero no iónico y, como mínimo, 1000 ppm de un compuesto polifuncional.
- 25 7. (Co)polímero, según la reivindicación 1, caracterizado porque el (co)polímero base contiene además, como mínimo:
- o un monómero etilénico catiónico no saturado escogido preferentemente entre el grupo que comprende monómeros del tipo dialquilaminoalquil(met)acrilamida, dialilamina, metildialilamina y sus sales de amonio cuaternario o de ácidos y en particular el cloruro de dimetildialilamonio (DADMAC), cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio (APTAC) y/o cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio (MAPTAC),
 - o y/o un monómero no iónico escogido preferentemente entre el grupo que comprende N-vinil acetamida, N-vinil formamida, N-vinilpirrolidona y/o acetato de vinilo,
 - o y/o un monómero aniónico de tipo ácido o anhídrido escogido entre el grupo que comprende ácido (met)acrílico, ácido acrilamidometilpropil sulfónico, ácido itacónico, anhídrido maleico, ácido maleico, ácido metalil sulfónico, ácido vinil sulfónico y sus sales.
- 30 8. (Co)polímero, según la reivindicación 1, caracterizado porque el (co)polímero base está constituido por:
- acrilamida
 - polietilenimina
 - y, como mínimo, un co-monómero etilénico catiónico no saturado, escogido entre el grupo que comprende monómeros de tipo dialquilaminoalquil (met)acrilamida, dialilamina, metildialilamina y sus sales de amonio cuaternario o de ácidos, preferentemente cloruro de dimetildialilamonio
- 40 9. (Co)polímero, según la reivindicación 1, caracterizado porque el (co)polímero base es ramificado.
10. (Co)polímero, según la reivindicación 1, caracterizado porque el producto de la degradación de Hofmann es producido con una concentración superior al 4% en peso, preferentemente superior al 7%, ventajosamente superior al 8%.
- 50 11. (Co)polímero, según la reivindicación 1, caracterizado porque el (co)polímero base es modificado por injerto del compuesto polifuncional después de obtención del (co)polímero base final.
- 55 12. Utilización del (co)polímero objeto de una de las reivindicaciones 1 a 11, como agente de floculación, retención y/o drenaje, y de resistencia en seco en un procedimiento de fabricación de papel.