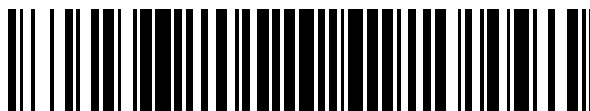


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 523 918**

51 Int. Cl.:

C08F 220/60 (2006.01)

D21H 17/45 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.02.2008 E 08762124 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.11.2014 EP 2118155**

54 Título: **Copolímeros catiónicos derivados de acrilamida y sus utilizaciones**

30 Prioridad:

19.02.2007 FR 0753347

12.03.2007 FR 0753770

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.12.2014

73 Titular/es:

S.P.C.M. SA (100.0%)

ZAC de Milieux

42160 Andrézieux Bouthéon , FR

72 Inventor/es:

HUND, RENÉ y

JEHN-RENDU, CHRISTIAN

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 523 918 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

Copolímeros catiónicos derivados de acrilamida y sus utilidades

5 La invención se refiere a una solución acuosa que contiene un copolímero catiónico de acrilamida, obtenido por una reacción de degradación llamada de Hofmann mediante un hidróxido alcalino y/o alcalinotérreo y un hipohalogenuro alcalino y/o alcalinotérreo y la utilización de estos copolímeros principalmente como agentes de resistencia para el papel y/o agentes de coagulación.

10 De modo más preciso, según la invención los copolímeros catiónicos de acrilamida son polímeros orgánicos caracterizados porque se obtienen:

- por una reacción de degradación llamada de Hofmann en solución acuosa,
- y porque suponen un contenido reducido de sal, caracterizado por un coeficiente de desalinización (Cd) superior a 0,6, con preferencia superior a 0,65 y con ventaja superior a 0,7, siendo el Cd igual a:

$$\frac{\text{materia activa polimérica real (en \% en peso)} \times \text{densidad de carga del polímero}}{\text{valor de la conductividad de la solución con una concentración de materia activa del 9 \%}}$$

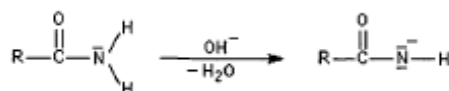
20 Los ejemplos de polímeros catiónicos de acrilamida conocidos en la técnica anterior son de diferentes tipos: lo más frecuente es que sean co-polímeros basados en la acrilamida y en monómeros catiónicos, pueden ser igualmente polímeros llamados de Mannich (el polímero de acrilamida reacciona con formaldehído y una amina secundaria y después se cuaterniza), polímeros glioxalados o polímeros de acrilamida, en los que se ha efectuado una degradación de Hofmann.

25 Entre estos polímeros, los que se obtienen por reacción de degradación de Hofmann presentan propiedades específicas, no compartidas en términos de densidad de carga catiónica.

30 La degradación de Hofmann

Esta reacción descubierta por Hofmann a finales del siglo diecinueve permite convertir una función amida en una función amina primaria por eliminación de un átomo de carbono. El mecanismo de reacción se detalla a continuación.

35 En presencia de una base (p.ej. el NaOH), se arranca un protón de la amida.



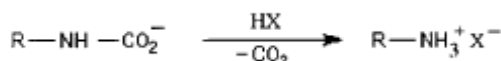
40 El ion amidato reacciona seguidamente con el cloro activo (Cl₂) del hipoclorito (p.ej. NaClO, que está en equilibrio: 2 NaOH + Cl₂ ↔ NaOCl + NaCl + H₂O), para generar la N-cloramida. La base (NaOH) arranca un protón de la cloramida, formándose un anión. El anión pierde un ion cloruro para formar un nitreno, que sufre una transposición en isocianato.



45 Por reacción del ion hidróxido con el isocianato se forma un carbamato.



50 Después de la descarboxilación (eliminación de CO₂ en presencia de un ácido, p.ej. el HCl) del carbamato se obtiene una amina primaria en forma de sal de ácido.



55

Es importante notar que, de modo sistemático, los reactivos requeridos dan lugar también a la formación de una gran cantidad de sal sódica.

5 En la práctica, por cada grupo funcional amida que se degrada se requieren 4 moléculas de hidróxido sódico. Lo cual equivale a decir que cada grupo funcional amina primaria resultante va acompañado de la producción de 4 moléculas de sal sódica (p.ej. cloruro sódico).

10 Esto se aplica igualmente a la reacción de degradación de Hofmann de un copolímero de acrilamida, que es una reacción conocida y ejemplificada desde hace muchos años, a saber, en la solicitud de patente US-579222 del año 1956.

15 En la conversión de todos o de una parte de los grupos funcionales amida de un (co)polímero de acrilamida en el grupo funcional amina intervienen 2 factores principales (expresados en proporciones molares). Se trata de alfa = (hipohalogenuro alcalino y/o alcalinotérreo / (met)acrilamida) y beta = (hidróxido alcalino y/o alcalinotérreo / hipohalogenuro alcalino y/o alcalinotérreo)

20 Los polímeros obtenidos por la reacción de degradación de Hofmann se emplean sobre todo como agentes de resistencia en los procesos de fabricación del papel. De manera general se sabe que para ser eficaz como agente de resistencia, los (co)polímeros empleados debería ser lo más catiónicos posible y por lo tanto deberían presentar un grado elevado de degradación. Por sus propiedades intrínsecas (estabilización, cationización, formación de complejos, etc.), los polímeros de la invención puede tener igualmente un interés para los usos más diversos. Cabe citar de modo no limitante: el tratamiento de aguas (potables o residuales), las técnicas de coagulación / floculación, la industria minera, la industria cosmética y la fabricación de detergentes, la industria textil, etc.

25 En efecto, en función del grado alfa de degradación es posible generar variaciones del carácter catiónico, derivadas de la cantidad de grupos funcionales amina producidos en el esqueleto carbonato del (co)polímero.

30 De hecho, para degradar por una reacción de Hofmann un X % molar de grupos funcionales acrilamida de un homopolímero de acrilamida y convertirlo en grupos funcionales amina primar, el peso seco del halogenuro sódico formado es igual a: "X" multiplicado por "el número de moles de acrilamida" multiplicado por "4" y multiplicado por el "peso molecular de las sales", siendo "el número de moles de acrilamida" = (peso seco del polímero / 71), siendo 71 el peso molar de la acrilamida.

35 Por consiguiente, para una masa de homopolímero de acrilamida igual a 100 gramos, la reacción de degradación de Hofmann producirá las masas siguientes:

X (= alfa)	NaCl (en gramos) (masa molar = 58,5)
0,5 (equivalente al 50 %)	164,8
0,7	230
1	329,6

40 Este contenido tan elevado de sal (p.ej. cuando alfa es 1, el contenido de sal es 3 veces superior al contenido de materia activa) en la solución del polímero no es neutro y en ciertos casos puede ser el origen de problemas, por ejemplo cuando el polímero se emplea en un circuito cerrado. Tal puede ser el caso en particular en la industria papelera, en la que el aumento de la conductividad resultante de las "aguas de proceso" puede tener repercusiones importantes en el proceso de fabricación, que es muy sensible al más pequeño cambio de las condiciones operativas. Tal variación puede acarrear, por ejemplo, la desactivación del polímero de retención y por lo tanto la caída del nivel de retención de las cargas.

45 Además, la inestabilidad inherente de los polímeros obtenidos por la reacción de degradación de Hofmann en un (co)polímero de acrilamida (que pierde rápidamente una gran porción de su carácter catiónico) hace que el producto sea impracticable desde el punto de vista industrial. Los expertos estaban de hecho disuadidos de emplear estos productos sobre todo en los procesos de fabricación de papel.

50 Hasta fecha recientes solamente se habían puesto en práctica procesos muy costosos, que empleaban "in situ" una unidad de fabricación del producto de degradación de Hofmann (EP 377313) o los procesos que empleaban otro polímero (base de tipo (co)polímero de N-vinilformamida y posterior hidrólisis), que de por sí es relativamente costoso (US 2004/118540).

55 Ha sido necesario esperar a principios del año 2005 y la patente WO 2006/075115 de la empresa solicitante para que por fin se propusiera una solución industrial viable. La invención está caracterizada en parte por el hecho de que el producto de la degradación de Hofmann que se reivindica es un polímero orgánico producido en una concentración al 3,5 % en peso y con preferencia superior al 4, % %. Incluso a pesar de que las prestaciones de resistencia en seco se hayan mejorado notablemente, los polímeros producidos continúan siendo inestables en el tiempo.

La empresa solicitante ha observado de modo totalmente sorprendente que la optimización del coeficiente de desalinización (Cd) permite conferir a los copolímeros de la invención una estabilidad satisfactoria.

5 Con más exactitud, la empresa solicitante ha constatado que un copolímero catiónico de acrilamida obtenido por reacción de degradación de Hofmann, que presentara una concentración elevada (superior al 8 % en peso), un carácter catiónico fuerte y un contenido reducido de sal alcalina (caracterizado por su coeficiente de desalinización), permitiría mejorar su estabilidad y sus prestaciones de aplicación, sobre todo en términos de resistencia en seco, de coagulación y también la capacidad de reducir la demanda química de oxígeno (DCO).

10 Conviene recordar que la demanda química de oxígeno (DCO) es una medida que permite apreciar la concentración de materias orgánicas o minerales disueltas o en suspensión en el agua gracias a la cantidad de oxígeno necesaria para su oxidación química total.

Descripción de la invención

15 La empresa solicitante ha encontrado y desarrollado copolímeros catiónicos de acrilamida, obtenidos por reacción de degradación llamada de Hofmann mediante un hidróxido alcalino y/o alcalinotérreo y un hipohalogenuro alcalino y/o alcalinotérreo y la utilización de estos copolímeros principalmente como agentes de resistencia para el papel y/o agentes de coagulación, caracterizados porque se obtienen en solución acuosa y que dicha solución acuosa tiene un contenido reducido de sal, caracterizado por un coeficiente de desalinización (Cd) superior a 0,6, con preferencia superior a 0,65 y con ventaja superior a 0,7, siendo el Cd igual a:

materia activa polimérica real (en % en peso) x densidad de carga del polímero

25 *-----*
valor de la conductividad de la solución con una concentración de materia activa del 9 %

Esta selección de un producto de la degradación de Hofmann obtenido en solución acuosa a partir de un copolímero basa formado por:

30 - por lo menos un monómero no iónico elegido entre el grupo formado por la acrilamida (y/o la metacrilamida), la N,N-dimetilacrilamida y/o el acrilonitrilo,
- por lo menos un co-monómero etilénico catiónico no saturado y/o un co-monómero no iónico, que no sea la acrilamida (y/o la metacrilamida), ni la N,N-dimetilacrilamida y/o el acrilonitrilo,

35 permite alcanzar de modo sorprendente un nivel de prestaciones inigualado hasta entonces por estos mismos (co)polímeros, en particular en la aplicación papelera y muy en especial en lo referente a la resistencia en seco.

40 Según otra característica, el coeficiente alfa (correspondiente al porcentaje de grupos funcionales acrilamida degradados y convertidos en grupos funcionales amina), es decir, la relación entre hipohalogenuro alcalino y/o alcalinotérreo / monómero no iónico elegido entre el grupo formado por la acrilamida (y/o la metacrilamida), la N,N-dimetilacrilamida y/o el acrilonitrilo, empleados para la síntesis de los polímeros de la invención, es superior a 0,5, incluso a 0,7 (p.ej. >70 %), con preferencia superior a 0,9 y con ventaja igual a 1. En el caso, en el que los reactivos empleados sean el cloruro y el hipoclorito sódicos, es importante notar que, en el producto final, alfa puede estimarse de manera relativamente precisa por la simple dosificación de cloruro sódico, sabiendo que el sodio del hipoclorito (peso molecular = 74,5 g/mol) representa 1/4 del sodio total.

50 Entonces, a pesar de estos productos ya sean conocidos en la técnica anterior por su inestabilidad y/o su baja concentración, no se podía sospechar que la acción conjunta sobre la naturaleza del polímero de base (llamado aquí "copolímero") y sobre la proporción limitada de la sal con respecto a los copolímeros catiónicos de acrilamida presentes en la solución no solo no afectaría las prestaciones de los polímeros obtenidos según la invención, sino que además permitiría alcanzar resultados superiores a los de los mismos polímeros de la técnica anterior que no presentarían estas especificidades.

55 El copolímero obtenido según la invención puede utilizarse con éxito para la fabricación del papel y del cartón de embalaje, de papeles soporte de multicapas, de todo tipo de papeles, cartones o similares, que necesitan el uso de un polímero catiónico como agente de coagulación.

Los copolímeros catiónicos de acrilamida de la invención permiten en particular obtener una resistencia al reventamiento y a la tracción muy elevadas y sin conllevar efectos secundarios negativos.

60 Según otra característica, el producto de la degradación de Hofmann se obtiene en una concentración superior al 8 % en peso, con preferencia superior al 10 % en peso, con ventaja superior al 12 % en peso.

65 Además, el copolímero de la invención tiene una densidad de carga catiónica superior a 3 meq./g, con ventaja superior a 5 meq./g.

El (co)polímero catiónico de acrilamida

Se obtiene por la reacción de degradación de Hofmann de un copolímero base.

5 El copolímero "base"

En la práctica, el copolímero base empleado está formado por:

10 - por lo menos un monómero no iónico, elegido entre el grupo formado por la acrilamida (y/o la metacrilamida), la N,N-dimetilacrilamida y/o el acrilonitrilo, con preferencia la acrilamida, con ventaja por lo menos 5 % molar de dicho monómero, con preferencia por lo menos un 50 % molar de dicho monómero, en la práctica del orden del 70 % molar de dicho monómero.

- por lo menos:

- 15 ▪ un monómero etilénico catiónico no saturado, elegido con preferencia entre el grupo formado por los monómeros de tipo dialquilaminoalquil(met)acrilamida, dialilamina, metildialilamina y sus sales de amonio cuaternario o ácidos. Cabe mencionar en particular el cloruro de dimetildialilamonio (DADMAC), el cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio (APTAC) y/o el cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio (MAPTAC),
- 20 ▪ y/o un monómero no iónico elegido con preferencia entre el grupo formado por la N-vinil-acetamida, la N-vinil-formamida, la N-vinilpirrolidona y/o el acetato de vinilo.

25 Opcionalmente, el polímero base puede ser también muy ligeramente anfótero (concentración inferior al 5 % molar) y llevar, por ejemplo, cargas aniónicas aportadas por los monómeros de tipo ácido o anhídrido, por ejemplo el ácido (met)acrílico, el ácido acrilamidometilpropanosulfónico, el ácido itacónico, el anhídrido maleico, el ácido maleico, el ácido metalilsulfónico, el ácido vinilsulfónico y sus sales.

25 En un modo ventajoso de realización, el polímero de base contiene un 70 % molar de acrilamida y un 30 % de DADMAC.

30 Es importante notar que, en asociación con estos monómeros, es también posible emplear monómeros insolubles en agua, por ejemplo los monómeros acrílicos, alílicos o vinílicos que lleven un grupo hidrófobo. En el momento de su utilización, estos monómeros se emplearán en cantidades muy bajas, inferiores al 20 % molar, con preferencia inferiores al 10 % molar, y se elegirán con preferencia entre el grupo formado por los derivados de acrilamida, por ejemplo las N-alkilacrilamidas, por ejemplo la N-tert-butilacrilamida, la octilacrilamida, y también las N,N-dialquilacrilamidas, como la N,N-dihexilacrilamida, etc., los derivados de ácido acrílico, por ejemplo los acrilatos y metacrilatos de alquilo, etc.

40 De manera conocida, el copolímero base puede estar también ramificado, Como ya es sabido, un polímero ramificado es un polímero que tiene una cadena principal que soporta unas ramas, grupos o ramificaciones, dispuestos de modo global dentro de un plan.

45 Se podrá efectuar la ramificación con preferencia durante (o eventualmente después de) la polimerización, en presencia de un agente ramificador y eventualmente de un agente de transferencia. Se encontrará a continuación una lista no limitante de agentes ramificadores: la metileno-bisacrilamida (MBA), el di-acrilato de etilenglicol, el dimetacrilato de polietilenglicol, la diacrilamida, el acrilato de cianometilo, el acrilato o el metacrilato de viniloxietilo, la trialilamina, el formaldehído, el glioxal, los compuestos de tipo éter de glicidilo, por ejemplo el diglicidiléter del etilenglicol, o los compuestos epoxi o cualquier otro medio que permita la reticulación, que los expertos conocen bien.

50 En la práctica, el agente de ramificación es la metileno-bis-acrilamida (MBA), introducida con ventaja a razón de cinco a cincuenta mil (de 5 a 50000) partes por millón en peso, con preferencia de 5 a 1000. El agente de ramificación es con ventaja la metileno-bis-acrilamida (MBA).

La reacción de degradación de Hofmann del polímero base

55 La reacción de Hofmann necesita la conversión de los grupos funcionales amida en grupos funcionales amina, en la que intervienen 2 factores principales (expresados en proporciones molares):

- alfa = (hipohalogenuro alcalino y/o alcalinotérreo / (met)acrilamida) y
- beta = (hidróxido alcalino y/o alcalinotérreo / hipohalogenuro alcalino y/o alcalinotérreo)

60 A partir de una solución de copolímero base (copolímero de acrilamida y derivados) de una concentración comprendida entre el 10 y el 40 % en peso, con preferencia entre el 20 y el 40 %, se determina la cantidad molar de grupos funcionales (met)acrilamida totales. Entonces se elige el nivel de degradación alfa deseado (que equivale al grado de grupos funcionales amina deseados), 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.

Se prepara seguidamente una solución de hipohalogenuro alcalino y/o alcalinotérreo y de hidróxido alcalino y/o alcalinotérreo a partir de los datos alfa y beta. De modo clásico, los reactivos empleados son el hipoclorito sódico y la sosa (hidróxido sódico).

Con el fin estabilizar los grupos funcionales amina, que se van a generar, se puede añadir eventualmente al reactor que contiene el polímero base un (o eventualmente varios) derivado de amonio cuaternario, como el descrito en la patente JP 57077398 y que los expertos conocen bien, en efecto este tiene como finalidad evitar la reacción de los grupos funcionales amina con los grupos funcionales amida residuales. Se notará además que la adición de estos agentes puede efectuarse por separado, de modo simultáneo, mezclados o no, en cualquier orden de introducción y por uno o por varios puntos de inyección.

Aumento del coeficiente de desalinización (Cd)

Esta operación consiste en quitar una parte del disolvente (en este caso agua) de manera que la solución se enriquezca en material disuelto y en continuar esta concentración hasta satura la solución con la sal. Solamente en este estadio la continuación de la concentración tendrá como efecto la reducción de la proporción o la cantidad de sal presente en la solución.

La presente invención se caracteriza porque la solución acuosa que contiene los copolímeros catiónicos de acrilamida obtenidos por la reacción de degradación llamada de Hofmann presenta un coeficiente de desalinización (Cd) superior a 0,6, con preferencia superior a 0,65 y con ventaja superior a 0,7, siendo el Cd igual a:

$$\frac{\text{materia activa polimérica real (en \% en peso)} \times \text{densidad de carga del polímero}}{\text{valor de la conductividad de la solución con una concentración de materia activa del 9 \%}}$$

Cabe notar que de este coeficiente dependen no solo la materia activa, sino también el grado de degradación y la salinidad de la solución (expresada como conductividad).

Los expertos saben elegir en función de sus propios conocimientos y de la presente descripción la técnica separativa que mejor convenga y que les permita satisfacer estos requisitos. Entre las técnicas convencionales cabe mencionar la destilación, la concentración o evaporación y las técnicas que recurren a membranas, por ejemplo la electrodiálisis, la ósmosis inversa y la ultrafiltración.

Además, a pesar de haberse obtenido en solución, los polímeros de la invención pueden proponerse también en forma sólida. En estas condiciones, la forma sólida contiene no solo el polímero, sino también una proporción de sal obtenida a raíz de la reacción de degradación de Hofmann. Entre otros se obtienen por procesos que consisten en secar la materia activa de la solución recién mencionada. Las principales técnicas de aislamiento empleadas en este caso son el secado por atomización o pulverización (que consiste en crear una nube de gotitas finas en una corriente de gas caliente durante un período de tiempo controlado), el secado en tambor o cilindro, el secado en lecho fluidizado, etc.

Tal como se ha dicho antes, los copolímeros de la invención se emplean de modo más específico en los procesos de fabricación de papel por su propiedad de resistencia en seco, de coagulación y también por su capacidad de disminuir la demanda química de oxígeno (DCO).

Además, la invención tiene también por objeto un proceso de fabricación de una hoja de papel y/o de cartón y similares, según el cual, antes de la formación de dicha hoja, se añaden a la suspensión de fibras, de modo separado o en forma de mezcla, en cualquier orden de introducción, por uno o por varios puntos de inyección, por lo menos dos agentes de resistencia en seco, a saber:

- un primer agente, correspondiente al co-copolímero de la presente invención y
- un segundo agente correspondiente a un (co)polímero que tiene una densidad de carga aniónica superior a 0,1 meq./g.

Según este procedimiento, los agentes primero y segundo se introducen en la suspensión de fibras a razón de 0,01 a 2 % de cada uno en peso de materia activa polimérica, porcentaje referido al peso seco de la suspensión de fibras.

En la práctica, la resina aniónica es un polímero orgánico soluble en agua, que tiene una densidad de carga aniónica superior a 0,1 meq./g, caracterizado porque se obtiene a partir de:

- del 1 al 100 % molar de por lo menos un monómero que tenga carga aniónica,
- del 0 al 99 % molar de por lo menos un monómero que tenga una carga neutra y/o catiónica.

Se encontrará a continuación una lista no limitante de monómeros que pueden utilizarse:

- a. los monómeros etilénicos aniónicos no saturados que contienen un grupo funcional ácido carboxílico (p.ej: ácido acrílico, ácido metacrílico y sus sales), que contienen un grupo funcional ácido sulfónico (p.ej: ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS) y sus sales),
- b. los monómeros no iónicos: la acrilamida, la metacrilamida, la N-isopropilacrilamida, la N,N-dimetilacrilamida, la N-vinilformamida, la N-vinilacetamida, la N-vinilpirrolidona, el acetato de vinilo, los ésteres acrilato, el alcohol alílico y/o los monómeros catiónicos: cabe citar en particular y de modo no limitante el acrilato de dimetilaminoetilo (ADAME) y/o el metacrilato de dimetilaminoetilo (MADAME) cuaternizados o salinizados, el cloruro de dimetildialilamonio (DADMAC), el cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio (APTAC) y/o el cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio (MAPTAC).

La resina aniónica no necesita el desarrollo de un procedimiento de polimerización especial. Puede obtenerse por cualquier técnica de polimerización, que los expertos conocen bien: la polimerización en gel, la polimerización por precipitación, la polimerización en emulsión (acuosa o inversa) y posterior paso de destilación o sin este paso y/o de secado por atomización, la polimerización en suspensión, la polimerización en solución, etc.

Según un modo de realización particular y preferido, el (co)polímero que tiene una densidad de carga aniónica superior a 0,1 meq./g está ramificado. Se obtiene por adición de un agente ramificador antes, durante y/o después de la polimerización, en presencia o ausencia de un agente de transferencia. Cuando el agente ramificador es el glioxal, este se añadirá después de la polimerización.

A continuación se indica una lista no limitante de agentes ramificadores: la metileno-bisacrilamida (MBA), el diacrilato de etilenglicol, el dimetacrilato de polietilenglicol, la diacrilamida, el acrilato de cianometilo, el acrilato o el metacrilato de viniloxietilo, la trialilamina, el formaldehído, el glioxal, los compuestos de tipo éter de glicidilo, por ejemplo el éter de diglicidilo del etilenglicol, o los compuestos epoxi, o cualquier otro medio que permita la ramificación, que los expertos ya conocen.

Se indica seguidamente una lista no limitante de agentes de transferencia: el alcohol isopropílico, el hipofosfito sódico, el mercaptoetano, etc.

En la práctica, el segundo agente de resistencia en seco se introduce de manera muy preferida en la suspensión en una cantidad comprendida entre 100 g/t y 20000 g/t en peso de materia activa (polímero), cantidad referida al peso seco de la suspensión de fibras, con preferencia en una cantidad comprendida entre 500 g/t y 5000 g/t.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención, pero no limitan su alcance.

Ejemplos

Los (co)polímeros catiónicos de acrilamida

El producto se obtiene por una reacción de degradación de Hofmann entre un homopolímero de acrilamida o un copolímero de acrilamida y el cloruro de dimetildialilamonio (Dadmac) o la N-vinilpirrolidona (NVP), a una temperatura de 10°C y con intervención del hipoclorito sódico, el hidróxido sódico y el ácido clorhídrico (empleados como reactivos según el procedimiento descrito previamente) (eventualmente véase A2, en presencia de almidón nativo: un 4,5 % en peso) y posterior destilación. Los polímeros bases se polimerizan en solución acuosa de una concentración del 25 %, todos ellos presentan la misma viscosidad (3000 cps). Nótese que existe una correlación directa entre la viscosidad de la solución de la base y el peso molecular del polímero.

En los ejemplos que siguen se realizan los polímeros siguientes.

(co)polímero catiónico de acrilamida	composición	materia activa polimérica real (en % en peso)	densidad de carga (meq./g de polímero)	conductividad de la solución en una concentración de materia activa del 9 % (mS/cm)	coeficiente de desalinización (Cd)
Ce1	AM	7,5	7	204	0,25
Ce2	AM	4,8	9,3	208	0,22
C3	AM/DADMAC	15	9,2	109	1,27
C4	AM/DADMAC + almidón	25	5,8	72	2,01
C5	AM/NVP	15	6,8	101	1,01

AM = homopolímero de acrilamida

AM/Dadmac = copolímero de acrilamida / Dadmac (70 / 30 % molar)

AM/NVP = copolímero de acrilamida / N-vinilpirrolidona (70 / 30 % molar)

Ce: ejemplos de referencia

Nota: con el fin de medir los valores de conductividad de las soluciones en la concentración de materia activa del 9 % en peso, las soluciones se diluyen o bien se concentran por destilación.

5

Métodos de análisis

a. Medición de la materia activa real

10 En el contexto de los ejemplos de la invención, esta medición no es necesaria, porque las concentraciones de polímero pueden estimarse directamente en función de las condiciones operativas. Con todo, el valor puede determinarse igualmente con un procedimiento de purificación que permita aislar la materia polimérica y separarla de la sal.

15 La forma clásica de obtener una forma purificada del polímero en solución consiste en utilizar ya sea las técnicas llamadas de precipitación con disolvente, que los expertos conocen bien, ya sea la purificación por diálisis. Este último principio consiste en separar dos soluciones (en este caso la polimérica y la salina) mediante una membrana semipermeable porosa (poros de diámetros del orden de la micra [µm], idénticos y conocidos), que se presentan con frecuencia en forma de torta o morcilla de diálisis. Por efecto de la ósmosis y la agitación molecular, las moléculas pequeñas (NaCl) atravesarán la membrana, mientras que las moléculas grandes (polímeros) quedarán retenidos en la torta de diálisis. La diálisis y la posterior extracción seca permiten determinar con precisión la concentración de polímero catiónico en la solución.

20

b. Medición de la densidad de carga del polímero

25

Se dosifica una solución de 5 g/l de (co)polímero catiónico de acrilamida obtenido según la invención junto con un polímero aniónico (polivinilsulfato potásico = PVSK) en presencia de un indicador de color (azul de toluidina).

Método de medición

30

En primer lugar se prepara una solución de 5 g/l de polímero. A partir de la materia activa teórica del líquido se efectúa la dilución con el fin de obtener un volumen final de 200 ml. Se homogeneiza con el agitador magnético.

35

Cuando la solución patrón es homogénea se pesa 1 g de esta en un vaso de precipitados de 200 ml y se completa con 100 ml de agua desionizada. Se agita para que la solución sea homogénea. Se añaden unas gotas de ácido clorhídrico con agitación para obtener un pH inferior a 4. Se añaden entonces 2 ó 3 gotas de indicador de color y se dosifica la solución con el PVSK N/400 (suministrado por la empresa Wako, de factor f conocido).

40

El color vira del azul al violeta. Se considera que el punto final se ha alcanzado cuando la coloración violeta persiste durante algunos segundos.

Se anota el volumen resultante en ml, es el volumen V.

45

La carga catiónica en meq./g se obtiene del modo siguiente:

$$E = \frac{V \cdot 10^{-3}}{5 \cdot 10^{-3}} \times \frac{1}{400} \times f \text{ (eq/g)}$$

$$E = \frac{V}{2} \times f \text{ (meq/g)}$$

c. Medición de la conductividad

50

Una solución iónica es conductora. La presencia de los iones es lo que asegura el carácter conductor de la solución. La conductividad es característica de la solución. Depende de la concentración y de la naturaleza de los iones que la componen y también de la temperatura. Los valores de conductividad de la invención se miden con un conductímetro de tipo Orion (modelo 120) a una temperatura de 20°C y se expresan en mili-Siemens por cm (mS/cm).

55

Es importante notar que para cada uno de los polímeros de los ejemplos (a excepción del polímero Ce1: alfa = 0,7) se adaptan las condiciones operativas en términos de hipoclorito sódico, hidróxido sódico y ácido clorhídrico y se optimizan con el fin de que todos los grupos funcionales amida aportados por el polímero se degraden por la reacción de Hofmann y se conviertan en grupos funcionales amina.

60

Por su especificidad, asociada a su densidad de carga iónica elevada, los polímeros de la invención tienen un interés muy particular cuando se emplean como agentes de resistencia para el papel. Por esta razón se decide ensayar sus propiedades en términos de eficacia en un cuadro de aplicaciones.

5 Procedimiento de ensayo de las propiedades de los polímeros

A. Ensayo de estabilidad por envejecimiento artificial acelerado

10 La inestabilidad de los copolímeros catiónicos o anfóteros de acrilamida obtenidos por reacción de degradación llamada de Hofmann se caracteriza a menudo por la gelificación progresiva de la solución o por lo menos un fuerte espesamiento de la misma en el curso de su envejecimiento.

15 El ensayo de estabilidad eficaz consiste en medir las variaciones de la viscosidad que se producen en una muestra de producto mantenido a 50°C durante 7 días, la temperatura elevada provoca la aceleración del envejecimiento y por tanto la disminución de la duración del ensayo, que a temperatura ambiente requeriría varias semanas.

Durante la realización del ensayo se miden las viscosidades antes y después del envejecimiento. Cuando la desviación o diferencia es superior al 30%, el polímero ensayado se considera no estable.

(co)polímero catiónico de acrilamida	composición	desviación de viscosidad aparente (en %)	densidad de carga (meq./g de polímero)
Ce1	AM	330	inestable
Ce2	AM	45	inestable
C3	AM/DADMAC	19	estable
C4	AM/DADMAC + almidón	10	estable
C5	AM/NVP	22	estable

20

B. Ensayo de aplicación

25 Las probetas de papel se realizan con una probeta dinámica automática. En el momento inicial se prepara la pasta de papel desintegrando durante 30 minutos 90 gramos de fibras kraft vírgenes en 2 litros de agua caliente. A continuación se diluye la pasta resultante hasta un volumen total de 9 litros. Una vez se ha medido con exactitud la consistencia, se saca la cantidad necesaria de esta pasta con el fin de obtener al final una hoja que tenga un gramaje de 60 g/m².

30 A continuación se introduce la pasta en una cubeta de la probeta dinámica, se diluye hasta una consistencia del 0,32 % y se agita de manera moderada con un agitador mecánico con el fin de homogeneizar la suspensión de las fibras.

En modo manual se bombea la pasta hasta el nivel de la boquilla con el fin de cebar el circuito.

35 Se colocan un secante y la tela de formación en la cubeta de la probeta dinámica antes de iniciar la rotación de dicha cubeta a 900 rpm y de construir la pared de agua. Entonces se introducen en la suspensión de fibras agitada los diferentes agentes de resistencia en seco, siendo el tiempo de contacto para cada polímero de 30 segundos. Entonces se realiza la hoja (en modo automático) mediante 22 movimientos de ida y vuelta de la boquilla que proyecta la pasta contra la pared de agua. Una vez drenada el agua y terminada la secuencia automática, se retira de la cubeta de la probeta dinámica la tela de formación con la retícula de fibras que se ha formado y se coloca sobre una mesa. Se deposita un secante seco al lado del colchón de fibras húmedas y se presiona una vez con un rodillo. Se da la vuelta al conjunto y se separa la tela con mucho cuidado del colchón de fibras. Se deposita un segundo secante seco y se presiona la hoja (entre los dos secantes) una vez empleando una prensa que entrega 4 bares y después se seca en un secador tendido a 107°C durante 9 min. A continuación se retiran los dos secantes y se guarda la hoja en una cámara de humedad y temperatura controladas (50 % de humedad relativa a 23°C) durante una noche. A continuación se evalúan por este procedimiento las propiedades de resistencia en seco y en húmedo de todas las hojas obtenidas.

50 El reventamiento se mide con un aparato que mide la resistencia al reventamiento de tipo Messmer Buchel M 405 (promedio de 14 mediciones).

La tracción en seco y/o la energía de tracción absorbida (TEA) se miden en el sentido de avance de la máquina en un aparato de tracción Testometric AX (promedio de 5 muestras).

55 La tracción en húmedo se mide en el sentido de avance de la máquina con un aparato de tracción Testometric AX después de que la muestra se haya impregnado durante 20 segundos en una célula de Finch llena de agua desionizada (promedio de 5 muestras).

ES 2 523 918 T3

En todos los ejemplos que siguen y salvo indicación en sentido contrario, las hojas de papel se realizan según el procedimiento recién descrito introduciendo en primer lugar el agente catiónico de resistencia en seco (el producto de la degradación de Hofmann) en una dosificación de 2 kg/t (polímero seco/fibra seca) y después la resina aniónica en una dosificación de 2 kg/t (polímero seco/fibra seca).

5

Los ensayos se realizan con una pasta de pH neutro.

La resina aniónica

10 La resina aniónica empleada en los ensayos es un copolímero de acrilamida y ácido acrílico obtenido por polimerización en solución al 15 %, que se define a continuación.

resina aniónica	composición	proporción molar	carácter aniónico (meq./g)	estructura	viscosidad de la solución de polímero (cps)
A	AM/AA	70 / 30	3,85	ramificada (MBA)	2500

Prestaciones de aplicación DSR (resistencia en seco), para un gramaje de 60 g/m²

15

Tabla 1. Ensayo comparativo con los polímeros de la técnica anterior

polímero catiónico C	dosificación de C en %	dosificación de A en %	tracción en seco (km)	BI	TEA (J/m ²)	% de aumento tracción	% de aumento BI	% de aumento TEA
en blanco	0	0	3,070	1,446	36,191	--	--	--
Ce1	0,2	0	3,080	1,490	36,201	0,3 %	3,0 %	0,0 %
Ce1	0,2	0,2	3,837	1,910	44,382	25,0 %	32,1 %	22,6 %
Ce2	0,2	0	3,085	1,501	36,403	0,5 %	3,8 %	0,6 %
Ce2	0,2	0,2	4,010	1,982	45,675	30,6 %	37,1 %	26,2 %
C3	0,2	0	3,115	1,612	36,318	1,5 %	11,5 %	0,4 %
C3	0,2	0,2	4,458	2,115	53,227	45,2 %	46,3 %	47,1 %
C4	0,2	0	3,572	1,785	43,497	16,4 %	23,4 %	20,2 %
C4	0,2	0,2	4,397	2,130	58,448	43,2 %	47,3 %	61,5 %
C5	0,2	0	3,227	1,753	43,210	5,1 %	21,2 %	19,4 %
C5	0,2	0,2	4,430	2,150	58,550	44,3 %	48,7 %	61,8 %

% de aumento: porcentaje de aumento expresado en relación al blanco

20 Estos resultados demuestran claramente que, para un peso molecular idéntico y una densidad de carga catiónica y similar (C3 referido a Ce2, C5 referido a Ce1), las propiedades de resistencia en seco aumentan cuando se emplean los copolímeros de la invención.

25 Se constata además que un polímero catiónico de acrilamida obtenido según la invención por reacción de degradación de Hofmann en presencia de un poliol (almidón, C4) presenta mejores prestaciones o propiedades.

Nota: en la tabla 1, los ensayos se efectúan en los 2 días, que siguen a la preparación del polímero catiónico de acrilamida.

30

Tabla 2. Efecto del envejecimiento en las prestaciones de la solución acuosa de polímeros catiónicos de acrilamida obtenidos por reacción de degradación de Hofmann

35 Se realizan los mismos ensayos que se han presentado en la tabla 1, pero esta vez se emplea la solución polimérica 1 mes después de su preparación.

polímero catiónico C	dosificación de C en %	dosificación de A en %	tracción en seco (km)	BI	TEA (J/m ²)	% de variación tracción	% de variación BI	% de variación TEA
en blanco	0	0	3,070	1,446	36,191	--	--	--
Ce1	0,2	0,2	3,526	1,678	41,253	-8,11 %	-12,15 %	-7,05 %
Ce2	0,2	0,2	3,650	1,750	42,360	-8,98 %	-11,71 %	-7,26 %
C3	0,2	0,2	4,525	2,120	53,335	1,50 %	0,24 %	0,20 %
C4	0,2	0,2	4,421	2,125	58,563	0,55 %	-0,23 %	0,20 %
C5	0,2	0,2	4,435	2,170	58,660	0,11 %	0,93 %	0,09 %

% de variación: porcentaje de variación expresado en relación a los valores de la tabla 1

En la tabla anterior se demuestra que el efecto del envejecimiento de la solución de polímero es muy acusado para los ejemplos de referencia (Ce), mientras que no resultan afectadas las prestaciones de las soluciones acuosas de polímeros catiónicos de acrilamida obtenidos por la reacción de degradación de Hofmann según la invención.

5

REIVINDICACIONES

1. Solución acuosa que contiene un copolímero catiónico obtenido por la reacción de degradación llamada de Hofmann de un copolímero base en solución acuosa en presencia de un hidróxido alcalino y/o alcalinotérreo y un hipohalogenuro alcalino y/o alcalinotérreo, dicho copolímero base contiene:
- por lo menos un 5 % molar de un monómero no iónico elegido entre el grupo formado por la acrilamida (y/o la metacrilamida), la N,N-dimetilacrilamida y/o el acrilonitrilo y
 - por lo menos un co-monómero etilénico catiónico no saturado y/o un co-monómero no iónico, que no sea la acrilamida (y/o la metacrilamida), ni la N,N-dimetilacrilamida y/o el acrilonitrilo,
 - caracterizado porque tiene un coeficiente de desalinización (Cd) superior a 0,6, con preferencia superior a 0,65 y con ventaja superior a 0,7, siendo el Cd igual a:
- $$\frac{\text{materia activa polimérica real (en \% en peso)} \times \text{densidad de carga del polímero}}{\text{valor de la conductividad de la solución con una concentración de materia activa del 9 \%}}$$
2. Solución acuosa según la reivindicación 1, caracterizada porque la proporción entre el hipohalogenuro alcalino y/o alcalinotérreo y el monómero no iónico (coeficiente alfa) es superior a 0,5, con preferencia superior a 0,9 y con ventaja igual a 1.
3. Solución acuosa según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque se produce en una concentración superior al 8 % en peso, con preferencia superior al 10 % en peso, con ventaja superior al 12 % en peso.
4. Solución acuosa según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el copolímero, al que se somete a la reacción de Hofmann, tiene un peso molecular superior a 5000 g/mol.
5. Solución acuosa según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el co-monómero etilénico catiónico no saturado se elige entre el grupo formado por monómeros de tipo dialquilaminoalquil(met)acrilamida, dialilamina, metildialilamina y sus sales de amonio cuaternario o ácidos, en particular el cloruro de dimetildialilamonio (DADMAC), el cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio (APTAC) y/o el cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio (MAPTAC), y porque el co-monómero no iónico se elige entre el grupo formado por la N-vinil-acetamida, la N-vinil-formamida, la N-vinilpirrolidona y/o el acetato de vinilo.
6. Solución acuosa según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el copolímero base, al que se somete a la reacción de Hofmann, contiene monómeros que aportan cargas aniónicas en una cantidad inferior al 5 % molar y contiene monómeros de tipo ácido o anhídrido elegidos entre el grupo formado por el ácido (met)acrílico, el ácido acrilamidometilpropanosulfónico, el ácido itacónico, el anhídrido maleico, el ácido maleico, el ácido metalilsulfónico, el ácido vinil-sulfónico y sus sales.
7. Solución acuosa según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el copolímero base, al que se somete a la reacción de Hofmann, se ramifica en presencia de un agente ramificador, eventualmente un agente de transferencia, y porque el ramificador se elige entre el grupo formado por la metileno-bisacrilamida, el di-acrilato de etilenglicol, el dimetacrilato de polietilenglicol, la diacrilamida, el acrilato de cianometilo, el acrilato o el metacrilato de viniloxietilo, la trialilamina, el formaldehído, el glioxal, los compuestos de tipo éter de glicidilo, por ejemplo el diglicidiléter del etilenglicol, o los compuestos epoxi.
8. Solución acuosa según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el polímero tiene una densidad de carga catiónica superior a 3 meq./g, con preferencia superior a 5 meq./g.
9. Solución acuosa según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la solución acuosa que contiene el polímero base contiene además un aditivo elegido entre el grupo formado por las moléculas que llevan grupos funcionales hidroxilo y/o amina, por ejemplo los alcoholes, los polioles, los poliósidos, las poliaminas y/o las polietileniminas.
10. Solución acuosa según la reivindicación 9, caracterizada porque el polioli es el almidón.
11. Procedimiento de fabricación de una hoja de papel y/o de cartón o similares, según el cual, antes de la formación de dicha hoja, se añaden a la suspensión de fibras, por separado o en forma de mezcla, en cualquier orden de introducción, por uno o por varios puntos de inyección, por lo menos dos agentes de resistencia en seco, a saber:
- un primer agente correspondiente a una solución acuosa objeto de una de las reivindicaciones de 1 a 10 y
 - un segundo agente correspondiente a un (co)polímero que tenga una densidad de carga aniónica superior a 0,1 meq./g.

12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque el segundo agente se obtiene a partir de:

- del 1 al 100 % molar de por lo menos un monómero que tenga carga aniónica y
- del 0 al 99 % molar de por lo menos un monómero que tenga carga neutra o catiónica.

5
10
15

13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque los monómeros que poseen una carga aniónica son monómeros que tienen grupos funcionales ácido carboxílico elegidos entre el grupo formado por el ácido acrílico, el ácido metacrílico y sus sales y/o que tiene un grupo funcional ácido sulfónico, elegidos entre el grupo formado por el ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS), el ácido vinyl-sulfónico, el ácido metalil-sulfónico y sus sales y/o los monómeros no iónicos elegidos entre el grupo formado por la acrilamida, la metacrilamida, la N-isopropilacrilamida, la N,N-dimetilacrilamida, la N-vinilformamida, la N-vinilacetamida, la N-vinilpirrolidona, el acetato de vinilo, los ésteres acrilato, el alcohol alílico y/o los monómeros catiónicos elegidos entre el grupo formado por el acrilato de dimetilaminoetilo (ADAME) y/o el metacrilato de dimetilaminoetilo (MADAME) cuaternizados o salinizados, el cloruro de dimetildialilamonio (DADMAC), el cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio (APTAC) y/o el cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio (MAPTAC).

14. Utilización de una solución acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 10 como agente de resistencia para el papel o como agente de coagulación.