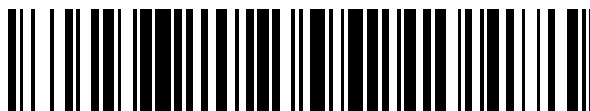


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 658 843**

51 Int. Cl.:

C02F 1/56 (2006.01)
C08L 33/00 (2006.01)
C08L 39/00 (2006.01)
C08L 51/00 (2006.01)
D21H 17/46 (2006.01)
D21H 17/37 (2006.01)
D21H 17/44 (2006.01)
D21H 17/45 (2006.01)
D21H 17/56 (2006.01)
D21H 21/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.08.2015 PCT/EP2015/069510**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **03.03.2016 WO16030407**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.08.2015 E 15770812 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.01.2018 EP 3186199**

54 Título: **Composición polimérica catiónica en polvo soluble en agua**

30 Prioridad:

29.08.2014 EP 14182775

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

12.03.2018

73 Titular/es:

SOLENIS TECHNOLOGIES, L.P. (100.0%)
Mühlentalstrasse 38
8200 Schaffhausen, CH

72 Inventor/es:

BIERGANN, PATRIC y
BRÖCHER, MARKUS

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 658 843 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

Composición polimérica catiónica en polvo soluble en agua

Campo de la invención

5 La invención se refiere a una composición polimérica catiónica en polvo, soluble en agua, que comprende al menos dos polímeros catiónicos diferentes, a saber, un primer polímero catiónico y un segundo polímero catiónico, que difieren en cuanto a su naturaleza química y peso molecular, como también a un método para producir dicha composición, y a su utilización para promover la floculación en la separación de sólidos y líquidos, por ejemplo, como adyuvante de retención en la fabricación de papel, y en la deshidratación de los lodos/purificación de aguas servidas. La composición de polímeros catiónicos de acuerdo con la invención se caracteriza por un contenido muy bajo de insolubles después de su dispersión en agua.

Antecedentes de la invención

15 Los adyuvantes de deshidratación se emplean en varias aplicaciones de separación de sólidos/líquidos, lo que incluye la industria de pulpa y papel. En la práctica de la separación de sólidos/líquidos, se añaden agentes auxiliares de floculación para lograr el mejor resultado posible en términos de sustancia seca del sólido y claridad del filtrado. En otras palabras, el objetivo es el de lograr la separación más completa posible de la fase sólida de la fase líquida.

20 Los agentes auxiliares de la floculación se producen en forma de gránulos de polvo o en forma de emulsiones de agua en agua o de agua en aceite, y antes de su utilización se los añade en soluciones acuosas diluidas al medio que debe ser floculado. Los gránulos en polvo pueden ser ventajosos, ya que se pueden transportar de forma más económica gracias a sus condición casi anhidra, y lo mismo que en las emulsiones de agua en aceite, no contienen aceites ni constituyentes solventes que no son solubles en agua.

El uso de mezclas de polvo seco de diferentes polímeros en procesos de floculación puede conducir a proporciones defectuosas como resultado de los fenómenos de separación de fases.

25 El documento EP 262 945 A2 describe agentes auxiliares catiónicos de la floculación compuestos por dos componentes poliméricos diferentes y métodos para su producción. Los agentes auxiliares se forman por la polimerización de monómeros catiónicos a un componente polimérico catiónico de elevado peso molecular (floculante) en la presencia de un componente polimérico catiónico de bajo peso molecular (coagulante). Durante esta reacción de polimerización, el polímero añadido en primer término puede experimentar reacciones de injerto. La relación especificada entre el coagulante y el componente polimérico catiónico de elevado peso molecular es preferiblemente de 5:1 a 1:1,5. Sin embargo, dichas elevadas proporciones de coagulante causan problemas de viscosidad en la producción de soluciones de polimerización. Las propiedades de estos agentes floculantes no satisfacen los requisitos de velocidad y efectividad impuestos sobre los procesos técnicos de la floculación.

30 Los documentos US 2007/0032677 y US 2007/0173586 describen composiciones poliméricas catiónicas que muestran un buen rendimiento de floculación pero que poseen elevados niveles de insolubles después de dispersarse en agua. Estos insolubles pueden causar problemas graves en los procesos del cliente como, por ejemplo, filtros obstruidos, orificios en el papel o interrupciones en la producción.

El documento WO 2013/179139 describe composiciones y métodos para fabricar productos de papel.

Existe una demanda de composiciones poliméricas que superen los inconvenientes del estado de la técnica.

Síntesis de la invención

40 Por lo tanto, es un objeto de la invención proporcionar composiciones poliméricas que sean útiles para promover la floculación durante la separación de sólidos y líquidos y que presenten ventajas con respecto a las composiciones poliméricas convencionales. Era otro objeto de la invención especificar un método de producción mediante el que es posible unir entre sí dos polímeros catiónicos sin restricciones sustanciales y mediante los que los productos de reacción pueden ser objeto de procesamientos ulteriores sin restricciones sustanciales, y en donde se forma un polímero en polvo intrínsecamente uniforme y fácilmente soluble.

45 Este objeto se logra mediante el tema sujeto de las reivindicaciones de patente.

50 Un primer aspecto de la invención se refiere a una composición polimérica catiónica en polvo soluble en agua que comprende un primer polímero catiónico y un segundo polímero catiónico en una proporción en el intervalo de 0,01:10 a 1:4; donde el segundo polímero catiónico es poliamina como se define a continuación, formada por polimerización no radicalaria y que tiene un peso molecular medio en peso <1 millón g/mol; y en donde el primer polímero catiónico se forma en presencia del segundo polímero catiónico mediante polimerización radicalaria adiabática en gel de una composición acuosa que comprende un monómero catiónico polimerizable por radicales, un monómero no iónico polimerizable por radicales, y el segundo polímero catiónico, y donde la composición no contiene más de 5 ml/l de insolubles cuando se dispersa en agua.

Se ha encontrado sorprendentemente que las composiciones poliméricas catiónicas en polvo de acuerdo con la invención tienen un bajo contenido residual de materiales insolubles después de su dispersión en agua, lo que hace que las composiciones sean particularmente útiles para aplicaciones de deshidratación y de drenado en la fabricación de papel.

5 Descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra los resultados experimentales para una comparación de la reducción de la turbidez y de la fijación del almidón para una combinación comparativa de 600 gpt de la composición comparativa C-6 y 300 gpt de la composición comparativa C-14; para una combinación inventiva de 600 gpt de la composición comparativa C-6 y 300 gpt de la composición inventiva I-1; para una combinación comparativa de 600 gpt de la composición comparativa C-13 y 300 gpt de la composición comparativa C-6; para una combinación inventiva de 600 gpt de la composición comparativa C-13 y 300 gpt de la composición inventiva I-1; y para una combinación comparativa de 600 gpt de la composición comparativa C-13 y 300 gpt de la composición comparativa C-14 y blanco. Las mejores reducciones de la turbidez se pueden observar para ambas combinaciones inventivas que contienen la composición inventiva I-1. Ambos ejemplos muestran una buena fijación del almidón. Se ha encontrado sorprendentemente que las combinaciones de la invención que contienen la composición inventiva I-1 muestran propiedades de drenado mejoradas en comparación con las combinaciones comparativas (véase la Figura 2) sin deteriorar al mismo tiempo la fijación del almidón.

La Figura 2 muestra resultados experimentales para una comparación del drenado de una combinación comparativa de 600 gpt de la composición comparativa C-13 y 300 gpt de la composición comparativa C-14; para una combinación inventiva de 600 gpt de la composición comparativa C-13 y 300 gpt de la composición inventiva I-1; para una combinación comparativa de 600 gpt de la composición comparativa C-13 y 300 gpt de la composición comparativa C-6; para una combinación inventiva de 600 gpt de la composición comparativa C-6 y 300 gpt de la composición inventiva I-1; para una combinación comparativa de 600 gpt de la composición comparativa C-6 y 300 gpt de la composición comparativa C-14; y el blanco. Resulta claro que las combinaciones que contienen la composición inventiva I-1 muestran el mejor drenado.

La Figura 3 muestra resultados experimentales con respecto al porcentaje de sólidos secos después del drenado, comparándose la composición inventiva I-1, la composición inventiva I-3, la composición comparativa C-6, la composición comparativa Percol® 182/bentonita y el blanco. Los mejores resultados, es decir, las mayores tasas porcentuales de sólidos secos, se obtienen con las composiciones inventivas I-1 e I-3.

La Figura 4 muestra los resultados experimentales en cuanto al tiempo necesario para drenar 1 g de pulpa, comparándose la composición inventiva I-1, la composición inventiva I-3, la composición comparativa C-6, la composición comparativa Percol® 182/bentonita y el blanco. Los mejores resultados, es decir, el tiempo más corto para el drenado, se obtienen con las composiciones inventivas I-1 e I-3.

La Figura 5 muestra resultados experimentales con respecto al porcentaje de sólidos secos después del prensado, comparándose la composición inventiva I-1, la composición inventiva I-3, la composición comparativa C-6, Percol® 182/bentonita y el blanco. Los mejores resultados, es decir, las mayores tasas porcentuales de sólidos secos, se obtienen mediante la composición inventiva I-1.

La Figura 6 muestra los resultados experimentales con respecto al porcentaje de sólidos secos después del tercer secado, comparándose la composición inventiva I-1, la composición inventiva I-3, la composición comparativa C-6, la composición comparativa Percol®182/bentonita y el blanco. Los mejores resultados, es decir, las mayores tasas porcentuales de sólidos secos, se obtuvieron mediante la composición inventiva I-1. Las composiciones en blanco también mostraron buenos resultados en esta figura. Sin embargo, las composiciones inventivas I-1 e I-3 muestran los mejores resultados considerando la totalidad de los tres valores del proceso de deshidratación (es decir, drenado inicial, véanse las Figuras 3 y 4, prensado, véase la Figura 5 y secado, véase la Figura 6), que es esencial para un proceso eficiente y hace que las composiciones inventivas sean superiores a los ejemplos comparativos y el blanco.

45 Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a una composición polimérica catiónica en polvo soluble en agua que comprende al menos dos polímeros catiónicos diferentes, a saber, un primer polímero catiónico y un segundo polímero catiónico, que difieren en naturaleza química y peso molecular, así como a un método para producir tal composición, y a su utilización para promover la floculación en la separación de sólidos-líquidos, por ejemplo, como un agente adyuvante de retención en la fabricación de papel, y en la deshidratación de fangos/purificación de aguas residuales.

La relación en peso relativa entre el primer polímero catiónico y el segundo polímero catiónico puede estar dentro del intervalo de aproximadamente 99:1 a aproximadamente 30:70, puede ser de aproximadamente 97:3 a aproximadamente 50:50, puede ser de aproximadamente 95:5 a aproximadamente 60:40, puede ser de aproximadamente 90:10 a 65:35, y puede ser de aproximadamente 65:35 a aproximadamente 70:30 o de aproximadamente 93:7 a aproximadamente 87:13.

El primer polímero catiónico puede tener una densidad de carga menor que la del segundo polímero catiónico.

La composición de acuerdo con la invención contiene 5 mililitros por litro (ml/l) o menos de insolubles, que puede ser de 4 ml/l o menos, puede ser de 3 ml/l o menos, puede ser de 2 ml/l o menos y puede ser 1 ml/l o menos cuando está dispersa en agua. El contenido de insolubles residuales se mide a temperatura ambiente en agua pura después de dispersar 1 gramo (g) de la composición de polímero catiónico en polvo en 999 g de agua pura y agitar a 300 revoluciones por minuto (rpm) durante 60 minutos.

Cuando termina la agitación, la solución se coloca en un tamiz estándar (3154 m) y una vez que haya pasado a través del tamiz, se enjuaga cinco veces con un litro de agua fresca del matraz con pico. Después de que el agua de enjuague haya pasado a través del tamiz, cualquier agua residual debajo del tamiz se limpia con un raspador de caucho. Usando el raspador de caucho y un embudo para polvos, el residuo se transfiere a un cilindro de medición y se determina el volumen.

De acuerdo con la invención, los dos polímeros catiónicos difieren en el método de su preparación. Mientras que el segundo polímero catiónico se forma por polimerización no radicalaria, el primer polímero catiónico se forma por polimerización acuosa en gel adiabática de radical. Debido a esta diferencia, los dos polímeros catiónicos también difieren típicamente en la naturaleza de sus grupos catiónicos, que son de diferente composición, lo que significa que el primer polímero catiónico se forma a partir de una especie de monómero catiónico diferente de la del segundo polímero catiónico.

El segundo polímero catiónico:

- tiene un peso molecular medio en peso inferior a aproximadamente 1 millón de gramos por mol (g/mol); y
- es una poliamina.

Los grupos amina de la poliamina pueden estar cuaternizados, no cuaternizados o parcialmente cuaternizados.

El segundo polímero catiónico es una poliamina seleccionada del grupo que consiste en polietilenimina, poli(dimetilamina(co)epiclorhidrina) y poli(dimetilamina-co-epiclorhidrina-co-etilendiamina).

El segundo polímero se forma por polimerización no radicalaria, es decir, puede no ser polivinilamina.

En una forma de realización, el segundo polímero catiónico es una polietilenimina que comprende típicamente la unidad de repetición $-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{NH]}-$. La polietilenimina puede ser sustancialmente lineal, es decir, sustancialmente sólo contiene grupos amino secundarios. Sin embargo, también es posible que la polietilenimina esté ramificada en cierta medida, es decir, que también contenga grupos amino primarios y terciarios. La polietilenimina ramificada se puede sintetizar mediante la polimerización de apertura de anillo de aziridina. En función de las condiciones de reacción, se pueden lograr diferentes grados de ramificación. La polietilenimina lineal está disponible por modificación posterior de otros polímeros como poli(2-oxazolininas) o poliaziridinas A/-sustituidas. Cuando el segundo polímero catiónico es una polietilenimina, su cationicidad es típicamente de aproximadamente el 100% en peso, es decir, todas las unidades monoméricas que se incorporan en la cadena principal del polímero son unidades monoméricas catiónicas.

En otra forma de realización, el polímero catiónico puede ser una poli(epiclorhidrina-dimetilamina) que típicamente comprende la unidad de repetición $-\text{[N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{]Cl}^-$. Poli(epiclorohidrin-dimetilaminas) obtenibles mediante la reacción de dimetilamina con epiclorhidrina en una relación estequiométrica.

En otra forma de realización más, el segundo polímero catiónico puede ser una poli(dimetilamina-co-epiclorhidrina-co-etilendiamina). Los polímeros de este tipo pueden obtenerse haciendo reaccionar dimetilamina, etilendiamina y epiclorhidrina.

El segundo polímero catiónico puede tener un peso molecular menor que el primer polímero catiónico. El peso molecular medio en peso del segundo polímero es inferior a aproximadamente 1 millón de g/mol, y puede estar entre aproximadamente 50.000 g/mol y aproximadamente 700.000 g/mol, y puede estar entre aproximadamente 100.000 g/mol y aproximadamente 500.000 g/mol.

El primer polímero catiónico es un copolímero que comprende unidades monoméricas catiónicas y unidades monoméricas no iónicas.

En otras formas de realización de acuerdo con la invención, el primer polímero catiónico tiene un peso molecular medio en peso mayor que aproximadamente 1 millón de g/mol; y/o

el contenido de monómeros catiónicos en la composición acuosa se halla dentro del intervalo de aproximadamente el 5% en peso a aproximadamente el 90% en peso, referido al contenido total de monómeros; y/o

el monómero catiónico presente en la composición acuosa se selecciona del grupo que consiste en cloruro de dimetilalilamonio, ésteres cationizados de ácido (met)acrílico que contiene un átomo de N cuaternizado y amidas cationizadas de ácido (met)acrílico que contiene un átomo de N cuaternizado; y/o

el contenido de monómeros no iónicos presentes en la composición acuosa se halla dentro del intervalo de

aproximadamente el 10% en peso a aproximadamente el 95% en peso, referido al contenido total de monómeros; y/o

el monómero no iónico en la composición acuosa es (met)acrilamida.

5 El monómero catiónico presente en la composición acuosa puede seleccionarse del grupo que consiste en dimetilaminopropilacrilamida cuaternizada, acrilato de dimetilaminoetilo cuaternizado y/o cloruro de dialildimetilamonio.

Para los fines de la memoria descriptiva, la expresión "(met)acrilo" incluye tanto acrilo como metacrilo.

Los ejemplos de monómeros catiónicos polimerizables por radicales adecuados incluyen sin limitación:

10 (i) ésteres cationizados de ácido (met)acrílico, tales como dimetilaminoetil(met)acrilato cationizado, dietilaminoetil(met)acrilato cationizado, dietilaminopropil(met)acrilato cationizado, dimetilaminopropil(met)acrilato cationizado, dimetilaminobutil(met)acrilato cationizado o dietilaminobutil(met)acrilato cationizado;

15 (ii) amidas cationizadas de ácido (met)acrílico, tales como dimetilaminoetil(met)acrilamida cationizada, dietilaminoetil(met)acrilamida cationizada, dietilaminopropil(met)acrilamida cationizada, dimetilaminopropil(met)acrilamida cationizada, dimetilaminobutil(met)acrilamida cationizada o dietilaminobutil(met)acrilamida cationizada;

20 (iii) N-alquilmonoamidas y diamidas cationizadas con grupos alquilo que contienen aproximadamente 1 a 6 átomos de C, tales como N-metil(met)acrilamida cationizada, N, N-dimetilacrilamida cationizada, N-etil(met)acrilamida cationizada, N-propil(met)acrilamida cationizadas, ter-butil(met)acrilamida cationizada, N-vinilimidazoles cationizados tales como vinilimidazolina, N-vinil-2-metilimidazolina y N-vinil-2-etilimidazolina.

La cuaternización puede efectuarse con sulfato de dimetilo, sulfato de dietilo, cloruro de metilo, cloruro de etilo o cloruro de bencilo. En otra forma de realización, se emplean los monómeros cuaternizados con cloruro de metilo o con cloruro de bencilo.

25 Los monómeros catiónicos pueden ser ésteres y amidas cationizados de ácido (met)acrílico, que en cada caso contienen un átomo de N cuaternizado. Estos pueden ser dimetilaminopropilacrilamida cuaternizada y acrilato de dimetilaminoetilo cuaternizado.

30 Los ejemplos de monómeros no iónicos adecuados, que son solubles en agua, incluyen acrilamida, metacrilamida, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, N,N-dimetilacrilamida, vinilpiridina, acetato de vinilo, ésteres que contienen grupos hidroxilo de ácidos polimerizables, ésteres de hidroxietilo e hidroxipropilo del ácido acrílico y ácido metacrílico, ésteres y amidas que contienen grupos amino de ácidos polimerizables, tales como los ésteres de dialquilamino, por ejemplo, dimetilamino y ésteres de dietilamino de ácido acrílico y ácido metacrílico, siendo un ejemplo específico el acrilato de dimetilaminoetilo, así como las amidas correspondientes, tales como la dimetilaminopropilacrilamida. La acrilamida es uno de tales monómeros no iónicos. Los monómeros que tienen una solubilidad limitada en el agua se usan solo en la medida en que no perjudiquen la solubilidad del copolímero resultante en agua.

40 El primer polímero catiónico tiene un peso molecular comparativamente elevado. El peso molecular medio en peso del primer polímero catiónico puede ser de al menos aproximadamente 1 millón de g/mol y puede ser de al menos aproximadamente 3 millones de g/mol. El peso molecular del primer polímero catiónico puede ser más elevado que el del segundo polímero catiónico. El elevado peso molecular del primer polímero catiónico mejora el efecto de la composición polimérica inventiva en el proceso de floculación.

45 En principio, la densidad de carga del primer polímero catiónico se puede seleccionar libremente, y debería corresponder a la aplicación respectiva. En una forma de realización ventajosa, el primer polímero catiónico está formado por de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente el 90% en peso, y puede ser de aproximadamente el 20% en peso a aproximadamente el 50% en peso de unidades de monómero catiónico, referido al contenido total de unidades monoméricas.

50 En otra forma de realización, el primer polímero catiónico puede estar formado por aproximadamente $20 \pm 20\%$ en peso, puede ser de aproximadamente $20 \pm 15\%$ en peso, y puede ser de aproximadamente $20 \pm 10\%$ en peso de unidades de monómero catiónico. En otra forma de realización más, el primer polímero catiónico puede estar formado de aproximadamente $30 \pm 20\%$ en peso, puede ser de aproximadamente $30 \pm 15\%$ en peso, y puede ser de aproximadamente $30 \pm 10\%$ en peso de unidades de monómero catiónico, referido al contenido total de unidades monoméricas. En otra forma de realización, el primer polímero catiónico puede estar formado de aproximadamente $45 \pm 20\%$ en peso, puede ser de aproximadamente $45 \pm 15\%$ en peso, y puede ser de aproximadamente $45 \pm 10\%$ en peso de unidades monoméricas catiónicas, referido al contenido total de unidades monoméricas. En otra forma de realización más, el primer polímero catiónico puede estar formado de aproximadamente $60 \pm 20\%$ en peso, puede ser de aproximadamente $60 \pm 15\%$ en peso, y puede ser de aproximadamente $60 \pm 10\%$ en peso de unidades de

monómero catiónico. En otra forma de realización más, el primer polímero catiónico puede estar formado de aproximadamente el $75 \pm 20\%$ en peso, puede ser de aproximadamente el $75 \pm 15\%$ en peso, y puede ser de aproximadamente el $75 \pm 10\%$ en peso de unidades de monómero catiónico, referido al contenido total de unidades monoméricas.

- 5 En otra forma de realización, el primer polímero catiónico puede estar formado de al menos aproximadamente el 26% en peso y puede ser de al menos aproximadamente el 28% en peso de unidades monoméricas catiónicas. En otra forma de realización, el primer polímero catiónico puede estar formado de aproximadamente el 26% en peso y puede ser de aproximadamente el 24% en peso de unidades monoméricas catiónicas, referido al contenido total de unidades monoméricas.
- 10 En otra forma de realización más, el primer polímero catiónico puede estar formado de aproximadamente el $80 \pm 20\%$ en peso, puede ser de aproximadamente el $80 \pm 15\%$ en peso y puede ser de aproximadamente el $80 \pm 10\%$ en peso de unidades monoméricas no iónicas, referido al contenido total de unidades monoméricas. En otra forma de realización más, el primer polímero catiónico puede estar formado de aproximadamente el $70 \pm 20\%$ en peso, puede ser de aproximadamente el $70 \pm 15\%$ en peso y puede ser de aproximadamente el $70 \pm 10\%$ en peso de unidades de monómero no iónicas, referido al contenido total de unidades monoméricas. En otra forma de realización más, el primer polímero catiónico puede estar formado de aproximadamente $50 \pm 20\%$ en peso, puede ser de aproximadamente el $50 \pm 15\%$ en peso y puede ser de aproximadamente el $50 \pm 10\%$ en peso de unidades monoméricas no iónicas. En otra forma de realización, el primer polímero catiónico puede estar formado de aproximadamente el $10 \pm 5\%$ en peso, referido al contenido total de unidades monoméricas.
- 20 Otro aspecto de la invención se refiere a un método para producir la composición de polímero catiónico en polvo según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, comprendiendo el método las siguientes etapas:
- a) preparar la composición acuosa que comprende el monómero catiónico polimerizable por radicales, el monómero no iónico polimerizable por radicales y el segundo polímero catiónico que se forma por polimerización no radicalaria;
 - 25 b) ajustar la temperatura de la composición acuosa a una temperatura dentro del intervalo de aproximadamente -10 °C a aproximadamente 25 °C , y purgar el oxígeno mediante un gas inerte;
 - c) comenzar la polimerización radicalaria en gel adiabática del monómero catiónico polimerizable por radicales y del monómero no iónico polimerizable por radicales en presencia del segundo polímero catiónico, mediante la adición de un iniciador de polimerización;
 - 30 d) permitir que aumente la temperatura de la composición acuosa debido a la reacción de polimerización exotérmica y formar un gel de polímero mientras se alcanza la temperatura de polimerización máxima; y
 - e) someter el gel de polímero a una reducción mecánica de su tamaño, y secar el gel de polímero después de haberse alcanzado la temperatura máxima.

35 Las composiciones poliméricas catiónicas solubles en agua de la invención se pueden producir mediante el método de polimerización adiabática en gel, en donde el primer polímero catiónico se forma mediante polimerización por radicales de sus constituyentes monoméricos en solución acuosa en presencia del segundo polímero catiónico.

40 Para la reacción, se prepara primero una solución acuosa de monómeros catiónicos y no iónicos y del segundo polímero catiónico, la temperatura de inicio para la polimerización se ajusta a un intervalo de aproximadamente -10 °C a aproximadamente 25 °C , y se purga el oxígeno de la solución mediante un gas inerte. La reacción de polimerización exotérmica de los monómeros se inicia mediante la adición de un iniciador de polimerización, y el calentamiento de la mezcla de polimerización tiene lugar con la formación de un gel de polímero. Después de haber alcanzado la temperatura máxima, el gel de polímero sólido que se está formando puede procesarse adicionalmente de manera inmediata o bien después de un tiempo de retención. El gel de polímero puede procesarse adicionalmente de inmediato después de haberse alcanzado la temperatura máxima.

45 En la etapa b) la temperatura puede ajustarse a una temperatura dentro del intervalo de aproximadamente -5 °C a aproximadamente 10 °C ; y/o en la etapa e) después de la reducción de tamaño, el gel polimérico acuoso se puede secar a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 80 °C a aproximadamente 120 °C a un contenido de humedad inferior o igual a aproximadamente 12.

50 Adicionalmente, en la etapa a) la concentración general del monómero catiónico polimerizable por radicales, el monómero no iónico polimerizable por radicales y el segundo polímero catiónico presentes en la composición acuosa puede estar dentro del intervalo de aproximadamente el 10% en peso a aproximadamente el 60% en peso, referido al peso total de la composición acuosa.

55 La mezcla acuosa de monómeros y del segundo polímero catiónico se puede preparar a una concentración de aproximadamente el 10% en peso a aproximadamente el 60% en peso, puede ser de aproximadamente el 15% en peso a aproximadamente el 50% en peso y puede ser de aproximadamente el 25% en peso a aproximadamente el

45% en peso.

En una forma de realización, la solución obtenida durante la polimerización del segundo polímero catiónico puede usarse directamente para la producción de los productos de la invención.

5 La temperatura de inicio para la reacción de polimerización se ajusta a un intervalo de aproximadamente -10 °C a aproximadamente 25 °C y puede tratarse de un intervalo de aproximadamente -5 °C a aproximadamente 10 °C. Las temperaturas de inicio más elevadas conducen a geles de polímero que son demasiado blandos para su procesamiento ulterior en los subsiguientes procesos de educación de tamaño y secado.

La polimerización del primer polímero catiónico se realiza como una polimerización adiabática, y se puede iniciar con un sistema redox o con un fotoiniciador. Además, es posible una combinación de las dos opciones de inicio.

10 El sistema iniciador redox comprende al menos dos componentes: un agente oxidante orgánico o inorgánico y un agente reductor orgánico o inorgánico. A este fin, a menudo se utilizan compuestos con unidades de peróxido, por ejemplo, peróxidos inorgánicos tales como persulfatos de metales alcalinos y de amonio, perfosfatos de metales alcalinos y de amonio, peróxido de hidrógeno y sus sales (peróxido de sodio, peróxido de bario) o peróxidos orgánicos como peróxido de benzoílo, hidroperóxido de butilo o perácidos tales como ácido peracético. Sin embargo, además de
15 estos, también se pueden usar otros agentes oxidantes, tales como permanganato de potasio, clorato de sodio y potasio, dicromato de potasio, etc. Como agentes reductores se pueden usar compuestos que contienen azufre, tales como sulfitos, tiosulfatos, ácido sulfínico, tioles orgánicos (etilmercaptano, 2-hidroxi-etanol, cloruro de 2-mercaptoetilamonio, ácido tioglicólico) y otros. Además, son posibles el ácido ascórbico y las sales metálicas de baja valencia [cobre (I); manganeso (II); hierro (II)]. También es completamente posible utilizar compuestos de fósforo, como hipofosfito de sodio. En el caso de la fotopolimerización, la reacción se inicia con luz UV, lo que provoca la descomposición del iniciador. Como ejemplos, benzoína y derivados de benzoína, tales como éter de benzoína, bencilo y sus derivados, tales como bencil-cetales, sales de acríldiazonio, iniciadores azoicos tales como 2,2'-azobis(isobutironitrilo), clorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano), derivados de acetofenona se pueden usar como iniciadores. La cantidad de componentes oxidantes y reductores oscila entre aproximadamente el 0,00005% en peso y aproximadamente el 0,5% en peso y puede ser de aproximadamente el 0,001% en peso a aproximadamente el 0,1% en peso, y la de los fotoiniciadores varía entre aproximadamente el 0,001% en peso y aproximadamente el 0,1% en peso, y puede ser de aproximadamente el 0,002% en peso a aproximadamente el 0,05% en peso, referido a la solución de monómero.

20 La polimerización se lleva a cabo en solución acuosa, en lotes en un recipiente de polimerización o continuamente sobre una correa sinfín. El proceso puede llevarse a cabo a presión atmosférica sin suministro externo de calor, alcanzándose una temperatura final máxima de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 150 °C, en función de la concentración de sustancia polimerizable, debido al calor de polimerización.

De acuerdo con este procedimiento de polimerización de la invención, se obtienen polímeros con propiedades de producto decisivamente mejores que las medidas para productos según el documento EP 262945, cuyos productos se sintetizaron mediante polimerización isotérmica.

35 Una vez terminada la polimerización, el polímero que existe como gel puede someterse a una reducción de tamaño en un aparato industrial estándar. La relación del segundo al primer polímero catiónico es decisiva para el procesamiento adicional del gel de polímero. Si la relación excede el valor de aproximadamente 0,01: 10 a aproximadamente 1:4, se forman geles muy blandos, que inmediatamente se fusionan (coalescencia) después de la reducción de tamaño y hacen que el secado a escala industrial sea casi imposible. Los polímeros con proporciones de monómero catiónico mayores que aproximadamente el 60% en peso son importantes en lo que respecta al procesamiento ulterior. En esos casos, a menudo ha resultado efectivo ajustar la relación entre el primer polímero catiónico y el segundo polímero catiónico a de aproximadamente 0,2:10 a aproximadamente <1:10.

45 Después de la reducción del tamaño, el gel se puede secar en tandas en un horno de secado de aire circulante a una temperatura de aproximadamente 70 °C a aproximadamente 150 °C, y puede estar a de aproximadamente 80 °C a aproximadamente 120 °C, y puede estar a una temperatura de aproximadamente 90 °C a aproximadamente 110 °C. En la versión continua, el secado tiene lugar en los mismos intervalos de temperatura, por ejemplo, sobre una secadora en correa o en una secadora de lecho fluidizado. Después del secado, el producto tiene un contenido de humedad inferior o igual a aproximadamente el 12%, que puede ser inferior o igual a aproximadamente el 10%.

50 Después del secado, el producto se puede moler hasta el tamaño de partícula deseado. Para lograr una disolución rápida del producto, al menos aproximadamente el 90% en peso del producto debería tener un tamaño inferior a aproximadamente 2,0 milímetros (mm), y aproximadamente el 90% en peso puede tener un tamaño inferior a aproximadamente 1,5 mm. Las fracciones finas inferiores a 0,1 mm deberían representar menos de aproximadamente el 10% en peso y pueden ser inferiores a aproximadamente el 5% en peso.

55 Los polímeros de la invención son adecuados como adyuvantes de la floculación en el transcurso de la separación de sólidos/líquidos. En particular, pueden usarse adecuadamente para la purificación de aguas residuales y para el acondicionamiento de agua potable. Por encima y más allá de esto, se pueden usar ventajosamente como adyuvantes de retención en los procesos de floculación durante la fabricación del papel.

Otro aspecto de la invención se refiere al uso de la composición polimérica catiónica en polvo soluble en agua de acuerdo con la invención para promover la floculación durante la separación de sólidos/líquidos.

5 Otro aspecto de la invención se refiere a un método para promover la floculación durante la separación de sólidos/líquidos, que comprende la etapa de añadir la composición polimérica de acuerdo con la invención a una mezcla de sólidos y líquidos.

En una forma de realización, la separación de sólidos/líquidos se utiliza en la purificación de aguas residuales y en el acondicionamiento de agua potable.

10 En otra forma de realización, la separación de sólidos/líquidos puede efectuarse durante la fabricación del papel. En particular, las composiciones poliméricas de acuerdo con la invención son útiles en todas las etapas de la fabricación del papel, que incluyen deshidratación inicial, prensado y secado.

Otro aspecto de la invención se refiere al uso de la composición polimérica catiónica en polvo soluble en agua de acuerdo con la invención en combinación con una composición auxiliar para promover la floculación durante la separación de sólidos/líquidos.

15 La composición auxiliar de acuerdo con la invención comprende una composición polimérica catiónica en polvo soluble en agua que comprende:

20 (i) un tercer polímero catiónico, formado por polimerización por radicales, tal como mediante polimerización en gel adiabática de una composición acuosa que comprende un monómero catiónico polimerizable por radicales y un monómero no iónico polimerizable por radicales; en el que el monómero catiónico presente en la composición acuosa puede seleccionarse del grupo que consiste en dimetilaminopropilacrilamida cuaternizada y dimetilaminoetilacrilato cuaternizado; o

25 (ii) un cuarto polímero catiónico y un quinto polímero catiónico; en el que el cuarto polímero catiónico se puede formar en presencia del quinto polímero catiónico mediante polimerización radicalaria en gel adiabática de una composición acuosa que comprende un monómero catiónico polimerizable por radicales, un monómero no iónico polimerizable por radicales y el quinto polímero. En otra forma de realización, el quinto polímero catiónico puede ser un homopolímero que comprende unidades monoméricas catiónicas o no iónicas. Las unidades monoméricas presentes en la composición acuosa se pueden seleccionar del grupo que consiste en dimetilaminopropilacrilamida cuaternizada y cloruro de dialildimetilamonio.

30 En otra forma de realización, el uso combinado de la composición de polímero de acuerdo con la invención y de la composición auxiliar comprende emplear un exceso de la composición auxiliar. La relación en peso relativa entre la composición auxiliar y la composición polimérica de acuerdo con la invención puede ser de al menos aproximadamente 1,2:1, puede ser de al menos aproximadamente 1,5:1, y puede ser de aproximadamente 2:1.

Otro aspecto de la invención se refiere a un método para promover la floculación durante la separación de sólidos/líquidos, que comprende la etapa de añadir la composición polimérica de acuerdo con la invención y una composición auxiliar a una mezcla de sólidos y líquidos.

35 Todas las formas de realización que se han definido en lo que precede en relación con la composición polimérica catiónica en polvo soluble en agua de acuerdo con la invención, su utilización y el método de acuerdo con la invención, también rigen de manera análoga al uso/método combinado de acuerdo con la invención, por lo que no se repiten en lo que sigue.

Ejemplo:

40 *Procedimiento general para la síntesis de la composición inventiva I-1 en la composición comparativa C-12:*

45 Un recipiente de polimerización se cargó con una solución acuosa de acrilamida (43% en peso), que luego se mezcló con 0,25 g de un agente quelante. Después de la adición de agua, el monómero catiónico del primer polímero catiónico y una solución del segundo polímero, el valor de pH se ajustó a 5,0 mediante la adición de ácido sulfúrico (50% en peso) y ácido fórmico. La solución se enfrió a -2 °C y se desgasificó con nitrógeno. A continuación se añadió ABAH (diclorhidrato de 2,2'-azobis (2-metilpropionamidina)) y se inició la polimerización bajo luz UV. En 15 min, la temperatura de reacción aumentó de 0 °C a 90 °C. El polímero se trituró con una trituradora y se secó durante 90 minutos a una temperatura de 90 °C. El producto se molió a una fracción de grano <1250 pm.

Los Ejemplos Comparativos C-13 y C-14 también se prepararon de acuerdo con el procedimiento general arriba descrito. Sin embargo, no se añadió ningún segundo polímero catiónico.

50 La composición exacta de cada ejemplo se muestra en la Tabla 1. Las composiciones poliméricas catiónicas en polvo se fabricaron a partir de los siguientes polímeros y monómeros, respectivamente:

Ej.	Primer polímero catiónico			Segundo polímero catiónico		Insolubles [m/l]
	Contenido total	Monómero catiónico		Contenido total	Tipo	
		Contenido relativo	Tipo			
I-1	90 % en peso	22 % en peso	ADAME cuat.	78 % en peso	acrilamida	<1
I-2	90 % en peso	22 % en peso	ADAME cuat.	78 % en peso	acrilamida	1
I-3	90 % en peso	30 % en peso	ADAME cuat.	70 % en peso	acrilamida	<1
C-1	83 % en peso	50 % en peso	DIMAPA cuat.	50 % en peso	acrilamida	18
C-2	83 % en peso	50 % en peso	DIMAPA cuat.	50 % en peso	acrilamida	20
C-3	81 % en peso	20 % en peso	ADAME cuat.	80 % en peso	acrilamida	5
C-4	68 % en peso	20 % en peso	ADAME cuat.	80 % en peso	acrilamida	>50
C-5	59 % en peso	20 % en peso	ADAME cuat.	80 % en peso	acrilamida	>50
C-6	83 % en peso	50 % en peso	DIMAPA cuat.	50 % en peso	acrilamida	~18
C-7	59 % en peso	20 % en peso	ADAME cuat.	80 % en peso	acrilamida	30
C-8	90 % en peso	22 % en peso	ADAME cuat.	78 % en peso	acrilamida	sin producto en diversas condiciones
C-9	90 % en peso	22 % en peso	ADAME cuat.	78 % en peso	acrilamida	sin producto en diversas condiciones
C-10	90 % en peso	22 % en peso	ADAME cuat.	78 % en peso	acrilamida	sin producto en diversas condiciones
C-11	90 % en peso	22 % en peso	ADAME cuat.	78 % en peso	acrilamida	90
C-12	90 % en peso	22 % en peso	ADAME cuat.	78 % en peso	acrilamida	25
C-13	100 % en peso	55 % en peso	DIMAPA cuat.	45 % en peso	acrilamida	-
C-14	100 % en peso	32 % en peso	ADAME cuat.	68 % en peso	acrilamida	-

Tabla 1: Composición de los Ejemplos I1-C14., ADAME cuat. = cloruro de acrilato de trimetilamonioetilo, DIMAPA cuat. = cloruro de trimetilamoniopropilacrilamida.

5 Resulta claro a partir de los datos experimentales contenidos en la tabla precedente que las composiciones poliméricas de los Ejemplos I-1, I-2 e I-3 de acuerdo con la invención tienen un contenido significativamente menor de insolubles en comparación con las composiciones poliméricas comparativas de los Ejemplos C-1, C-2, C-3, C-4, C-5 y C-6.

Se investigó el rendimiento de deshidratación y drenado de las composiciones poliméricas de acuerdo con la invención y se lo comparó con el rendimiento de deshidratación de las composiciones poliméricas comparativas.

Los resultados experimentales se resumen en las Figuras 1 a 6.

10 Las Figuras 3 a 6 muestran resultados experimentales relacionados con un ejemplo comparativo que contiene el producto comercial Percol® 182 y bentonita. Percol® 182 es un agente de retención poliacrilamida catiónico de elevado peso molecular. La bentonita es un filosilicato de aluminio absorbente, que comprende montmorillonita.

REIVINDICACIONES

1. Una composición polimérica catiónica en polvo soluble en agua que comprende un primer polímero catiónico y un segundo polímero catiónico;
- en donde el segundo polímero catiónico
- 5 - está formado por polimerización no radicalaria,
- es una poliamina seleccionada del grupo que consiste en polietileniminas, poli(dimetilamina(co)epiclorhidrina) y poli(dimetilamina-co-epiclorhidrina-co-etilendiamina), y
- tiene un peso molecular medio en peso inferior a 1 millón de g/mol; y
- 10 en donde el primer polímero catiónico se forma en presencia del segundo polímero catiónico mediante polimerización radicalaria en gel adiabática de una composición acuosa que comprende un monómero catiónico polimerizable por radicales, un monómero no iónico polimerizable por radicales y el segundo polímero catiónico;
- en donde la relación entre el segundo polímero catiónico y el primer polímero catiónico se halla dentro del intervalo de 0,01: 10 a 1: 4; y
- 15 en donde la composición contiene no más de 5 ml/l de materiales insolubles cuando está dispersa en agua.
2. La composición según la reivindicación 1, en la que el primer polímero catiónico tiene un peso molecular medio en peso superior a 1 millón de g/mol.
3. La composición según la reivindicación 1 ó 2, en la que el contenido de monómeros catiónicos en la composición acuosa se halla en el intervalo del 20% en peso al 90% en peso, referido al contenido total de monómeros.
- 20 4. La composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el monómero catiónico presente en la composición acuosa se selecciona del grupo que consiste en cloruro de dimetilalilamonio, ésteres cationizados de ácido (met)acrílico que contiene un átomo de N cuaternizado y amidas cationizadas de ácido (met)acrílico que contiene un átomo de N cuaternizado.
- 25 5. La composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el contenido de monómeros no iónicos presentes en la composición acuosa se halla dentro del intervalo del 10% en peso al 80% en peso, referido al contenido total de monómeros.
6. La composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el monómero no iónico presente en la composición acuosa es (met)acrilamida.
- 30 7. La composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el monómero catiónico presente en la composición acuosa se selecciona del grupo que consiste en dimetilaminopropilacrilamida cuaternizada, acrilato de dimetilaminoetilo cuaternizado y/o cloruro de dialildimetilamonio.
8. La composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el primer polímero catiónico tiene una densidad de carga inferior a la del segundo polímero catiónico.
- 35 9. Un método para producir la composición polimérica catiónica en polvo según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende las siguientes etapas:
- a) preparar la composición acuosa que comprende el monómero catiónico polimerizable por radicales, el monómero no iónico polimerizable por radicales y el segundo polímero catiónico que se forma por polimerización no radicalaria;
- 40 b) ajustar la temperatura de la composición acuosa a una temperatura dentro del intervalo de aproximadamente -10 °C a aproximadamente 25 °C, y purgar el oxígeno mediante un gas inerte;
- c) comenzar la polimerización radicalaria en gel adiabática del monómero catiónico polimerizable por radicales y del monómero no iónico polimerizable por radicales en la presencia del segundo polímero catiónico, mediante la adición de un iniciador de polimerización;
- 45 d) permitir que aumente la temperatura de la composición acuosa debido a la reacción de polimerización exotérmica y formar un gel de polímero mientras se alcanza la temperatura de polimerización máxima; y
- e) someter el gel de polímero a una reducción mecánica de su tamaño, y secar el gel de polímero después de haberse alcanzado la temperatura máxima.

10. El método según la reivindicación 9, en el que en la etapa b) la temperatura se ajusta a una temperatura dentro del intervalo de 0 °C a 15 °C.
- 5 11. Método según la reivindicación 9 ó 10, en el que en la etapa e) después de la reducción de tamaño, el gel de polímero acuoso se seca a una temperatura en el intervalo de 80 °C a 120 °C hasta obtener un contenido de humedad inferior o igual a 12.
12. El método según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en el que en la etapa a) la concentración general del monómero catiónico polimerizable por radicales, del monómero no iónico polimerizable por radicales y del segundo polímero catiónico presentes en la composición acuosa se halla dentro del intervalo del 10 % en peso al 60% en peso, referido al peso total de la composición acuosa.
- 10 13. El método según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, en el que la polimerización se lleva a cabo sobre una correa de polimerización.
14. Uso de la composición polimérica catiónica en polvo soluble en agua según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 para promover la floculación durante la separación de sólidos/líquidos.
- 15 15. Un método para promover la floculación durante la separación de sólidos y líquidos, que comprende la etapa de añadir la composición polimérica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 a una mezcla de sólidos y líquidos.
16. El uso según la reivindicación 14 o el método según la reivindicación 15, en los que la separación de sólidos/líquidos se utiliza para la purificación de aguas residuales y para el acondicionamiento de agua potable.
17. El uso según la reivindicación 14 o el método según la reivindicación 15, en los que la separación de sólidos/líquidos tiene lugar durante la fabricación del papel.

20

Figura 1

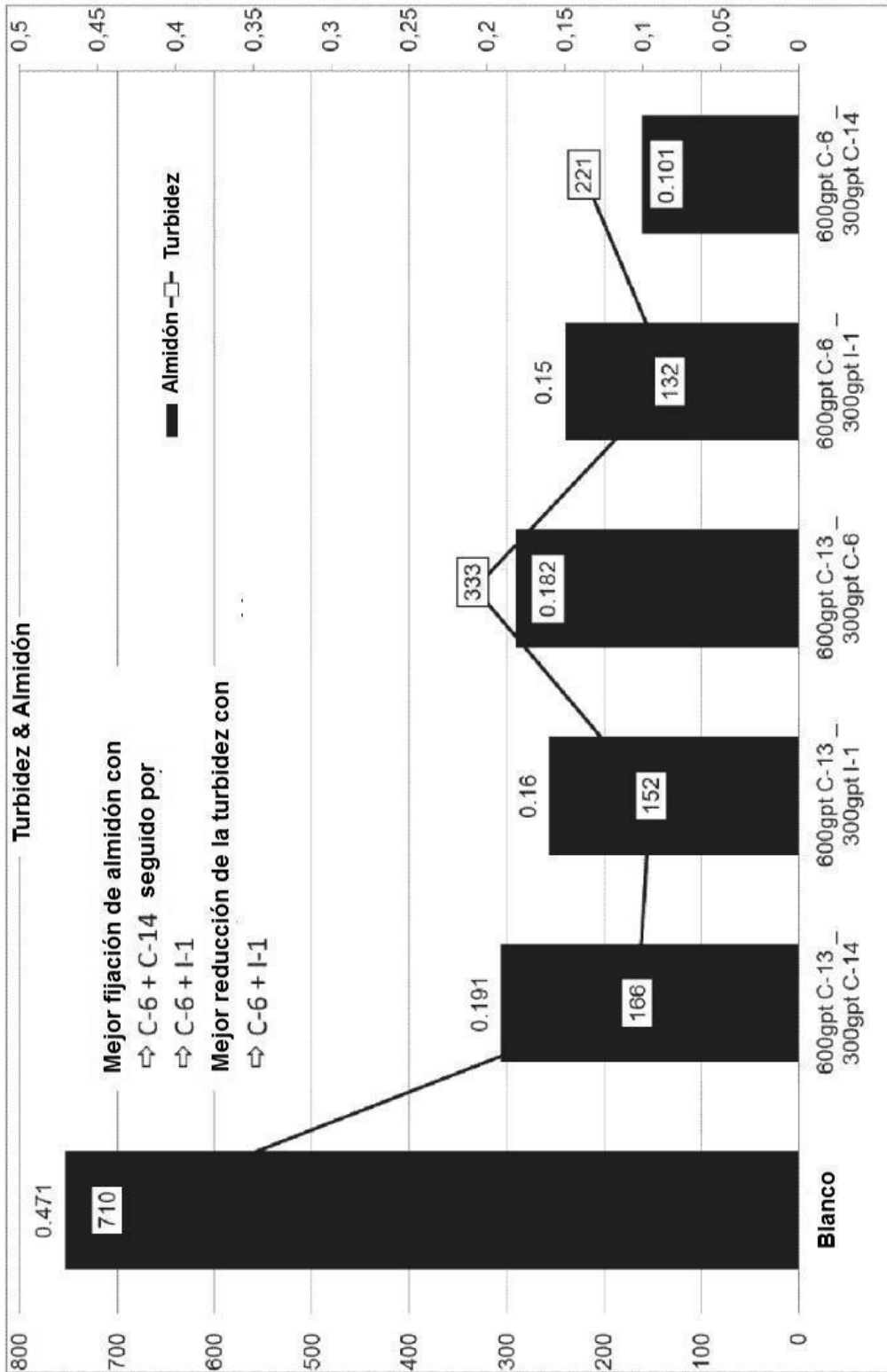


Figura 2

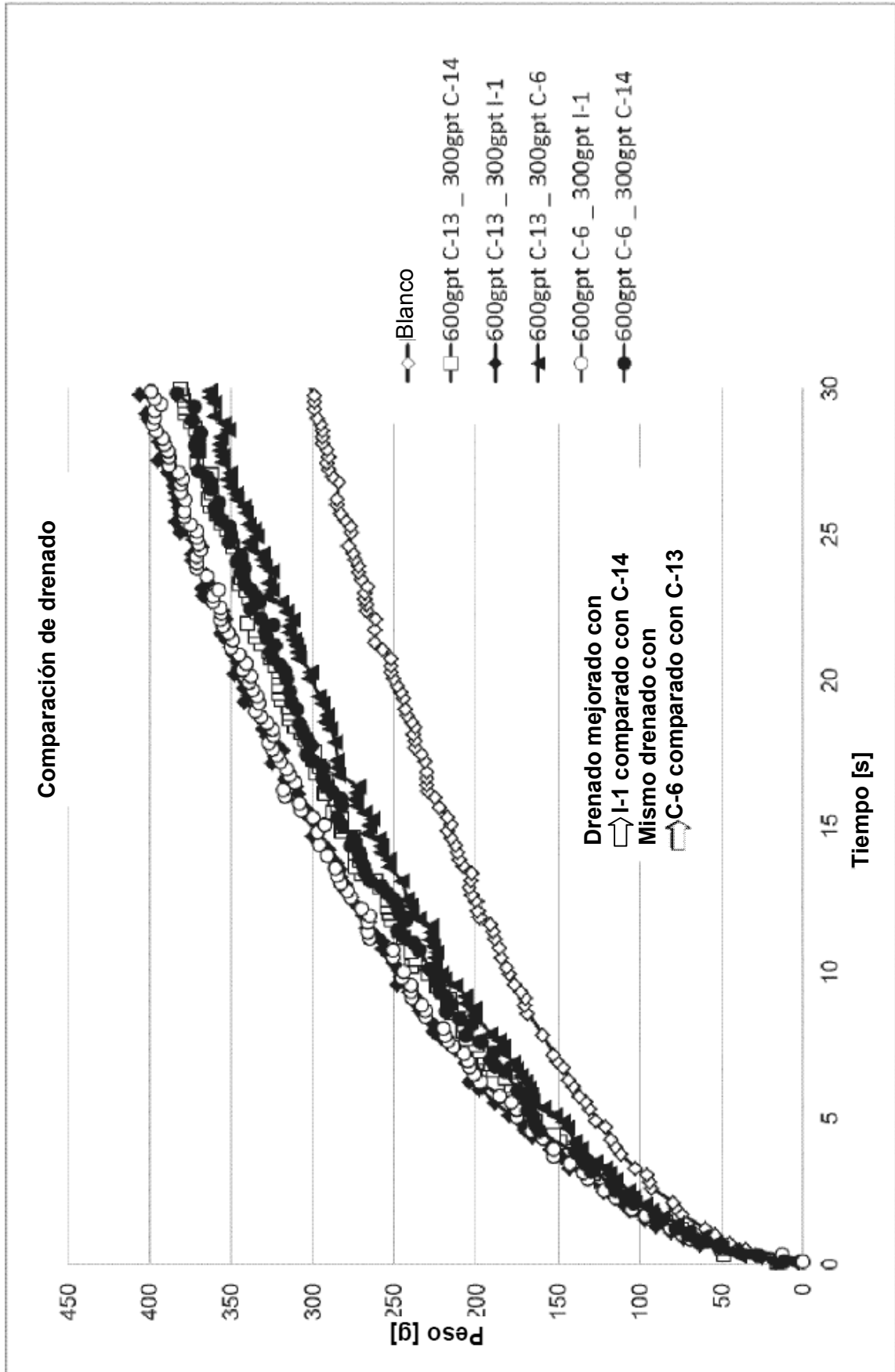


Figura 3 .

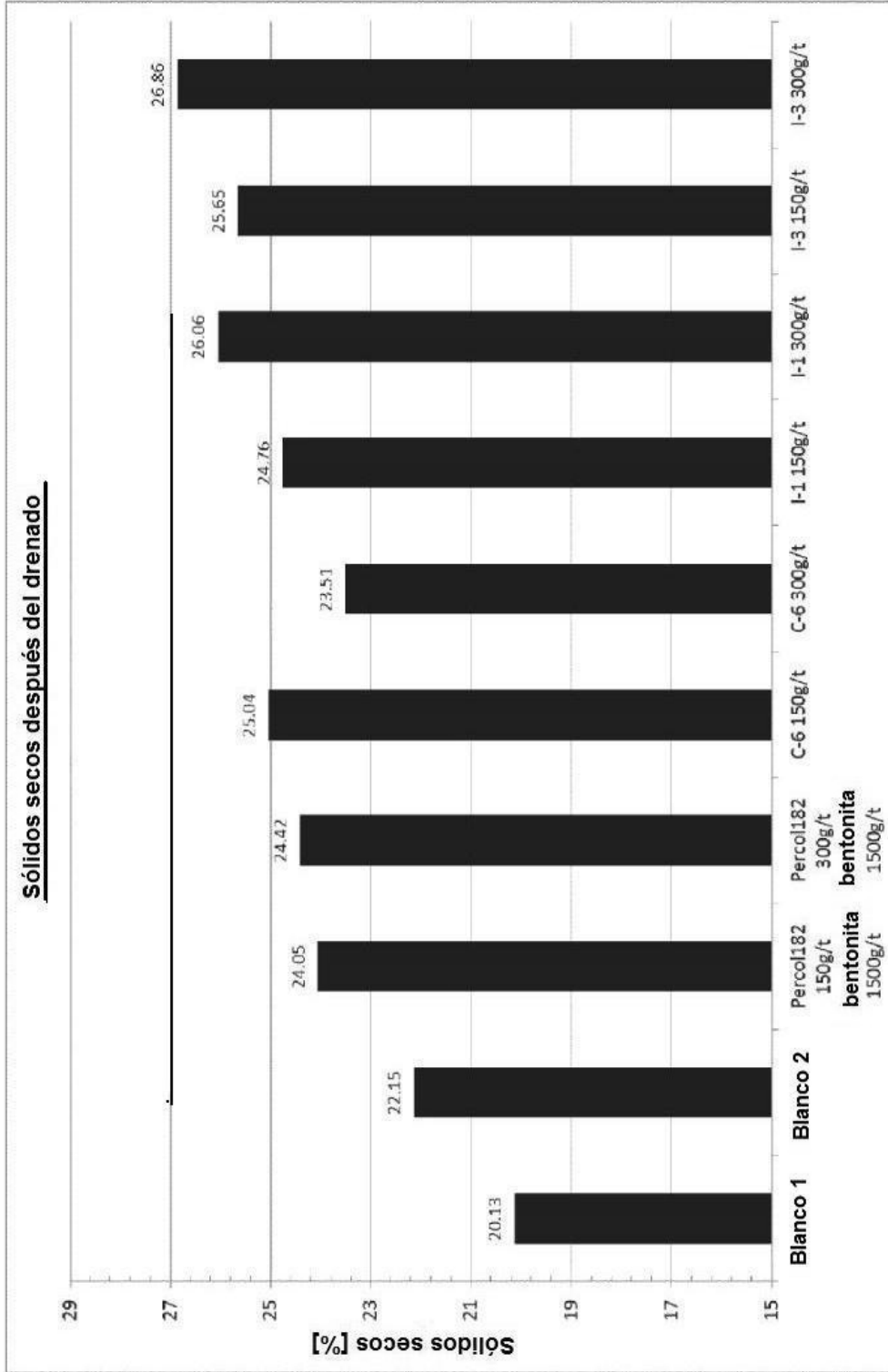


Figura 4

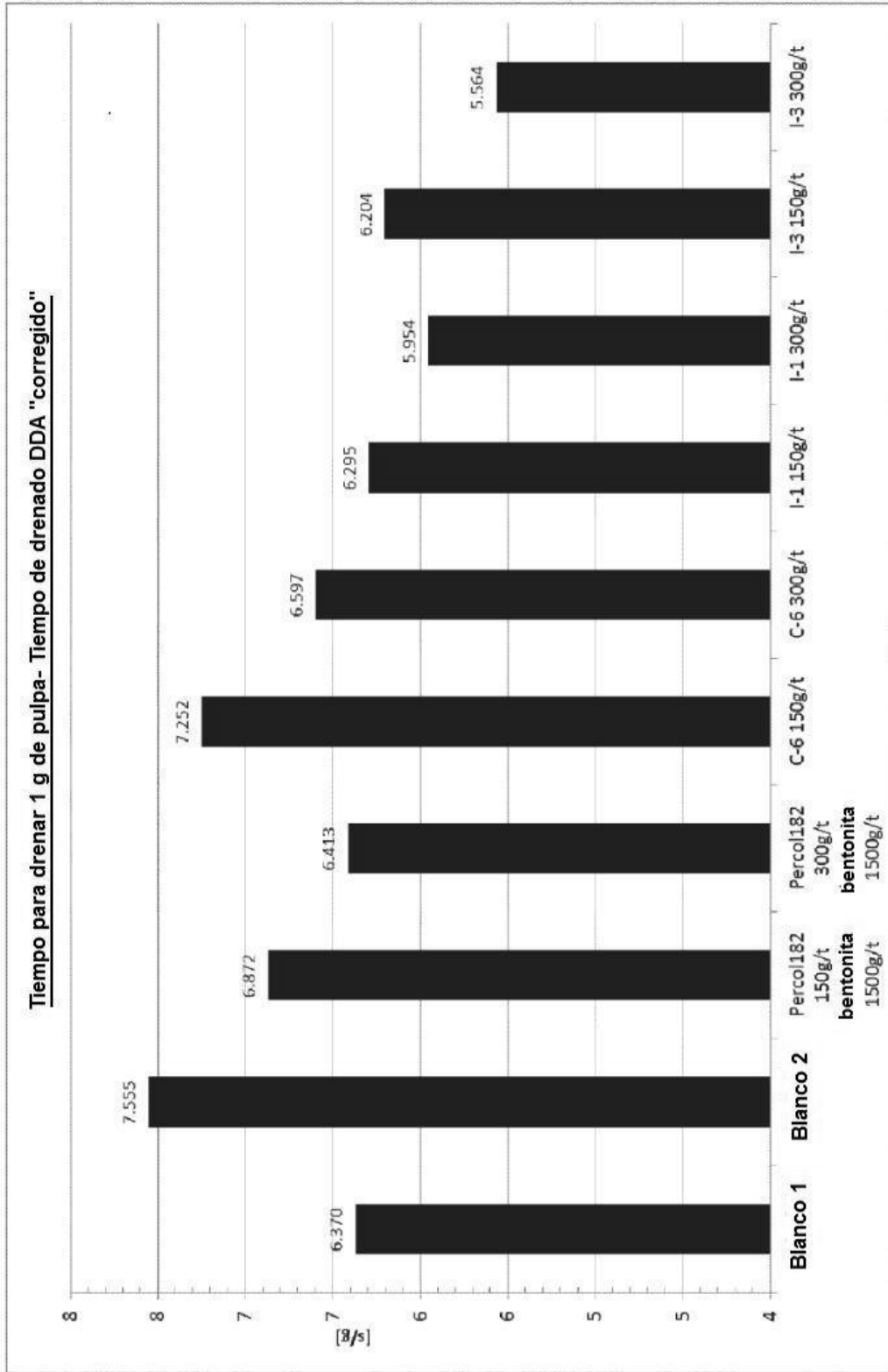


Figura 5

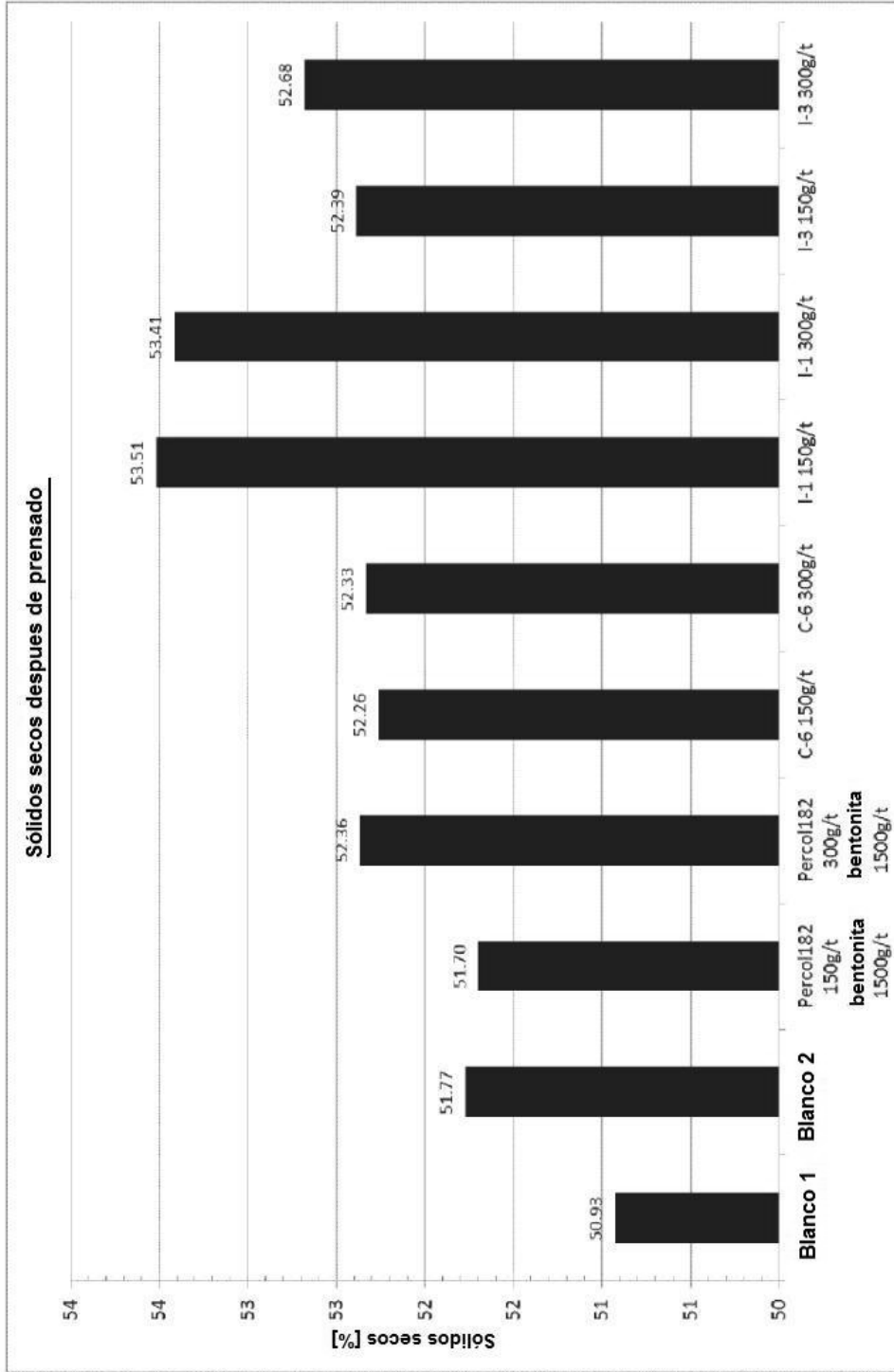


Figura 6

