

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 742 422**

51 Int. Cl.:

**C08F 271/00** (2006.01)

**C08L 39/00** (2006.01)

**D21H 21/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.08.2014 E 14181277 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2019 EP 2840100**

54 Título: **Nuevos complejos de polímeros hidrosolubles y sus usos**

30 Prioridad:

**22.08.2013 FR 1358119**

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

**14.02.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HUND, RENÉ;  
FAUCHER, GATIEN y  
FOUGEROUSSE, DAMIEN**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**Observaciones:**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 742 422 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**

Nuevos complejos de polímeros hidrosolubles y sus usos

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un complejo de polímeros hidrosolubles obtenido a partir de la polimerización de uno o varios monómeros hidrosolubles.

10 Otro aspecto de la invención se refiere al uso de este complejo como agente de tratamiento de cargas minerales y en particular para su utilización en la fabricación de papel, cartón o análogo.

Estado anterior de la técnica

15 En el campo de la fabricación de papel, las fibras celulósicas se ponen en suspensión acuosa antes de su deposición sobre un lienzo con el fin de formar una lámina de papel que a continuación se escurre y se seca. También se añaden cargas minerales a esta suspensión de fibras celulósicas con el objeto de mejorar las propiedades ópticas del papel en particular. La retención de estas cargas aumenta generalmente por adición de uno o varios agentes poliméricos.

20 Los investigadores pueden mencionar a modo de ejemplo el sistema Optifill (Ashland) que usa un sistema que comprende un polímero anfotérico (DADMAC/ácido acrílico), el sistema Luredur (BASF) que usa un solo polímero anfotérico que comprende grupos funcionales vinilamino.

25 También existen técnicas de adición secuencial de varios polímeros en puntos diferentes. Se trata por ejemplo del sistema Fillertek (Nalco) que comprende un sistema de todos floculantes añadidos por separado.

30 Sin embargo estas técnicas comprenden inconvenientes logísticos debidos a las dosificaciones diferentes de los polímeros de sus adiciones separadas.

También se puede introducir otros polímeros en la suspensión celulósicas con el fin de mejorar las propiedades de la lámina de papel. Sin embargo, la introducción de polímeros de pesos moleculares diferentes puede resultar problemática.

35 En efecto, el experto en la materia conoce las dificultades relacionadas con la preparación de una composición homogénea que contiene dos polímeros que tienen pesos moleculares distintos.

40 Debido esta diferencia de peso molecular, puede aparecer un desfase durante la puesta en solución de estos polímeros.

Por lo tanto el experto en la materia ha desarrollado métodos de polimerización que permiten de ese modo solucionar el problema del desfase.

45 Por ejemplo, los documentos de patente US 7001953 y US 8021516 describen polímeros hidrosolubles que se pueden usar en el tratamiento de lodos y en la fabricación de papel. Estos polímeros se obtienen por polimerización de monómeros en presencia de un polímero de que se preparó previamente y de manera independiente. Como se indican estos documentos, el polímero ya sintetizado y el polímero en el transcurso de la síntesis, no se injertan sustancialmente.

50 De hecho se trata de la formación de un polímero intercalado en presencia de un polímero hospedador. El polímero hospedador no se injerta durante la polimerización de los monómeros que se puede llevar a cabo en presencia de agentes de ramificación. Por lo tanto este método permite obtener una mezcla de dos polímeros distintos e intercalados. Esta estructura de polímeros intercalados permite obtener propiedades distintas de las que resultan de una mezcla de polímeros no intercalados.

55 Uno de los problemas que se propone resolver la Solicitante es desarrollar un nuevo complejo de polímeros hidrosolubles que no presentan desfase, es decir, una mezcla homogénea de polímeros interconectados.

60 Otro aspecto de la invención se refiere a un nuevo agente de tratamiento de las cargas minerales usadas en la fabricación de papel, cartón o análogos.

En efecto, los fabricantes de papel buscan aumentar la cantidad de cargas con el fin de mejorar las propiedades ópticas de la lámina tales como opacidad o blancura. Sin embargo, los productos de la técnica anterior no son totalmente satisfactorios.

65

Exposición de la invención

La presente invención se refiere a un complejo de polímeros que comprende un polímero hidrosoluble (polímero hospedador) y uno o varios monómeros hidrosolubles polimerizados en presencia de dicho polímero hospedador hidrosoluble.

De forma más precisa, el objeto de la presente invención se refiere a un complejo de polímeros obtenido por polimerización de monómeros hidrosolubles en presencia de al menos un polímero hospedador hidrosoluble que comprende grupos funcionales vinilamino y al menos un agente de transferencia no polimérico y en ausencia de agente de ramificación o reticulación de tipo polifuncional etilénico.

En el complejo obtenido de ese modo, el o los polímeros resultantes de la polimerización de los monómeros se ramifican con el polímero hospedador. A diferencia de los polímeros que se describen en el documento de patente US 7001953 no se trata de una mezcla de polímeros sino de un complejo en el que el polímero hospedador desempeña el papel de agente de reticulación o de ramificación, durante la polimerización de los monómeros.

El agente de transferencia permite en particular limitar la reticulación relacionada con el polímero hospedador y controlar la longitud de las cadenas poliméricas formadas durante la polimerización de los monómeros hidrosolubles. Por el contrario, la mezcla de polímeros que se describe en el documento de patente US 7001953 se obtiene en ausencia de agente de transferencia. La diferencia entre el complejo de polímeros de acuerdo con la presente invención y una mezcla de complejos obtenida en ausencia de agente de transferencia de acuerdo con el documento de patente US 7001953 se usa a continuación a modo de ejemplo.

Por polímero, se hace referencia a un homopolímero o un copolímero obtenido a partir de la polimerización de monómeros respectivamente idénticos o distintos.

Otro aspecto de la invención es el uso de este complejo de polímeros hidrosolubles como agente de tratamiento de cargas minerales destinadas a la fabricación de papeles, cartones o análogos.

Polímero hospedador

El polímero hospedador comprende preferentemente grupos funcionales vinilamino, es decir, de tipo polivinilamina.

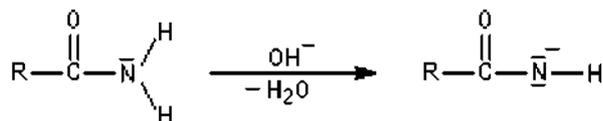
El polímero hospedador que comprende grupos funcionales vinilamino se puede obtener a partir de diferentes métodos conocidos por el experto en la materia. En particular se puede tratar de:

- un polímero obtenido a partir de la degradación de Hofmann sobre un « polímero base », o
- un polímero obtenido a partir de la hidrólisis total o parcial de un homopolímero o de un copolímero de N vinilformamida.

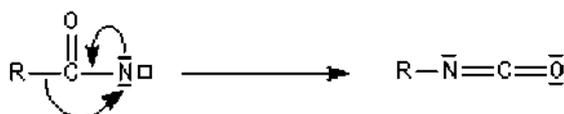
Polivinilaminas obtenidas a partir de la degradación de Hofmann

La degradación de Hofmann es una relación descubierta por Hofmann a finales del siglo diecinueve, que permite convertir una amida (incluso un acrilonitrilo) en amina primaria por eliminación de dióxido de carbono. El mecanismo de reacción se detalla a continuación.

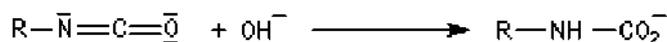
En presencia de una base (sosa), se retira un protón a la amida.



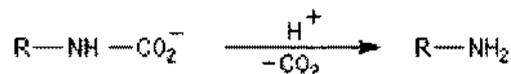
El ion amidato formado reacciona entonces con el cloro activo (Cl<sub>2</sub>) del hipoclorito (por ejemplo: NaClO que está en equilibrio: 2 NaOH + Cl<sub>2</sub> ↔ NaClO + NaCl + H<sub>2</sub>O) para dar una N-cloramida. La base (NaOH) retira un protón de la cloramida para formar un anión. El anión pierde un ion cloruro para formar un nitreno que experimenta una transposición a isocianato.



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



5 Después de la descarboxilación (eliminación de  $\text{CO}_2$ ) a partir del carbamato, se obtiene una amina primaria:



10 Para la conversión de todos o parte de los grupos funcionales amido de un polímero en grupos funcionales amino, Intervienen dos factores principales (expresados en proporciones molares). Se trata de:

- Alfa = (hipohalogenuro de metal alcalino y/o alcalinotérreo / amida),
- Beta = (hidróxido de metal alcalino y/o alcalinotérreo / hipohalogenuro de metal alcalino y/o alcalinotérreo).

15 De acuerdo con un modo preferente, el polímero que comprende grupos funcionales vinilamino se obtiene a partir de la degradación de Hofmann realizadas sobre un « polímero base » que comprende un monómero no iónico elegido entre el grupo que comprende acrilamida o uno de sus derivados.

20 Entre los derivados de acrilamida, se pueden mencionar N-isopropilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida o incluso metilacrilamida. El monómero preferente es la acrilamida.

25 De acuerdo con la invención, la proporción de monómero de acrilamida o derivados en el « polímero base » está comprendida entre un 30 % en moles y un 100 % en moles, de preferencia entre un 50 % en moles y un 95 % en moles, e incluso más preferentemente entre un 60 % en moles y un 90 % en moles, con respecto al número total de monómeros en el « polímero base ».

El « polímero base » también puede contener además monómeros catiónicos y/o aniónicos.

30 El o los monómeros catiónicos que se pueden usar en el contexto de la invención se pueden elegir, en particular entre las sales de amonio cuaternario de los monómeros de tipo acrilamida, acrílico, vinílico, alílico o maleico. En particular y de forma limitante se pueden mencionar, acrilato de dimetilaminoetilo (ADAME) cuaternizado, metacrilato de dimetilaminoetilo (MADAME) cuaternizado, cloruro de dimetildialilamonio (DADMAC), cloruro de acrilamido propiltrimetil amonio (APTAC), y cloruro de metacrilamido propiltrimetil amonio (MAPTAC). Un monómero catiónico preferente es DADMAC.

35 De acuerdo con la invención, la proporción de monómero catiónico en el « polímero base » está comprendida entre un 0 % en moles y un 99 % en moles, de preferencia entre un 5 % en moles y un 50 % en moles, e incluso más preferentemente entre un 10 % en moles y un 40 % en moles, con respecto al número total de monómeros en el « polímero base ».

40 El o los monómeros aniónicos que se pueden usar en el contexto de la invención se pueden elegir entre un gran grupo. Estos monómeros pueden presentar grupos funcionales acrílicos, vinílicos, maleicos, fumáricos, alílicos y pueden contener un grupo carboxilato, fosfonato, fosfato, sulfato, sulfonato, u otro grupo de carga aniónica. El monómero puede ser ácido o puede encontrarse en forma de sal o de metal alcalinotérreo, de metal alcalino o de amonio correspondiente a un número de ese tipo. Los ejemplos de monómeros convenientes comprenden ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido crotónico, ácido maleico, ácido fumárico y los monómeros de tipo ácido fuerte que presentan por ejemplo un grupo funcional de tipo ácido sulfónico o ácido fosfónico tales como ácido 2-acrilamido 2-metilpropano sulfónico, ácido vinilsulfónico, ácido vinilfosfónico, ácido alilsulfónico, ácido alilfosfónico, ácido estireno sulfónico, y las sales de estos monómeros solubles en agua de un metal alcalino, de un metal alcalinotérreo, y de amonio. Un monómero preferente es el ácido acrílico.

45 De acuerdo con la invención la proporción de monómero aniónico en el « polímero base » está comprendida entre un 0 % en moles y un 99 % en moles, de preferencia entre un 2 % en moles y un 50 % en moles, e incluso más preferentemente entre un 5 % en moles y un 30 % en moles, con respecto al número total de monómeros en el « polímero base ».

De acuerdo con la invención, el factor alfa del polímero hospedador está comprendido de forma ventajosa entre 0,1 y 1, de preferencia entre 0,3 y 0,9, e incluso más preferentemente entre 0,5 y 0,8.

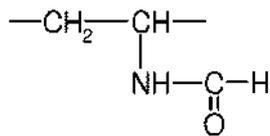
60 De acuerdo con otro modo de la invención, es posible usar polivinilaminas obtenidas por degradación de Hofmann realizada sobre un polímero que comprende acrilamida o sus derivados, y al menos un compuesto polifuncional que

contiene al menos 3 heteroátomos entre N, O, S, P presentando cada uno al menos un hidrógeno móvil. La incorporación del compuesto polifuncional se realiza antes de o durante la polimerización de los monómeros que constituyen el « polímero base ».

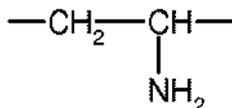
- 5 De manera preferente, el compuesto polifuncional se elige entre el grupo que comprende polietilenimina, poliamina, y polialilamina.

Polivinilaminas obtenidas a partir de la hidrólisis total o parcial de un polímero de N-vinilformamida

- 10 En una primera etapa, se obtiene un polímero de N-vinilformamida (NVF), la NVF presentando el siguiente motivo:



- 15 En lo sucesivo, este motivo de NVF se convierte a continuación mediante por hidrólisis, en vinilamina:



La hidrólisis se puede llevar a cabo por acción de ácido (hidrólisis ácida) o de base (hidrólisis básica).

- 20 En función de la cantidad de ácido o de base añadida, el polímero de NVF se convierte parcial o totalmente en vinilamina.

- 25 De manera ventajosa, el grado de hidrólisis está comprendido entre un 1 y un 100 %, incluso más ventajosamente entre un 30 y un 90 %. En otros términos, de 30 a 90 grupos NVF se convierten en grupos amino por cada 100 grupos NVF de partida.

- 30 Preferentemente el polímero de N-vinilformamida (NVF) comprende al menos un monómero no iónico y/o al menos un monómero catiónico y/o al menos un monómero aniónico. Los monómeros es que se pueden usar en el contexto de la invención se pueden elegir entre los listados que se han mencionado anteriormente.

- Además del monómero de vinilamina, de acuerdo con un modo de realización preferente, el polímero hospedador comprende al menos un monómero no iónico y al menos un monómero catiónico. Preferentemente el polímero comprende acrilamida y DADMAC.

- 35 De acuerdo con una característica preferente de la invención, el polímero hospedador puede estar ramificado.

- La ramificación se lleva a cabo de preferencia durante (u opcionalmente después) la polimerización de los monómeros que constituyen el polímero hospedador, en presencia de un agente de ramificación polifuncional y opcionalmente un agente de transferencia.

- 40 A continuación se encontrará un listado no limitante de agentes de ramificación: bisacrilamida de metileno (MBA), diacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de polietilenglicol, diacrilamida, acrilato de cianometilo, acrilato o metacrilato de viniloxietilo, trialilamina, formaldehído, glioxal, los compuestos de tipo glicidiléter tales como etilenglicol di glicidiléter, o epoxi.

- 45 En la práctica, el agente de ramificación se introduce de forma ventajosa a razón de cinco a cincuenta mil (de 5 a 50000) partes por millón en peso con respecto a la materia activa (peso de los monómeros que constituyen el polímero hospedador), de preferencia de 5 a 10000 ppm, de forma ventajosa de 5 a 5000 ppm. De forma ventajosa, el agente de ramificación es la bis acrilamida de metileno (MBA).

- 50 Los agentes de transferencia que permiten limitar la longitud de las cadenas poliméricas también pueden estar presentes durante la polimerización de los monómeros que constituyen el polímero hospedador. A continuación se encontrará un listado limitante de los agentes de transferencia: alcohol isopropílico, hipofosfito de sodio, mercaptoetanol.

- 55 De acuerdo con la invención el polímero hospedador tiene un peso molecular de al menos 10000 g/mol, de

preferencia al menos 50000 g/mol, e incluso más preferentemente al menos 100000 g/mol.

El complejo de polímeros hidrosolubles

5 Se obtiene a partir de la polimerización de monómeros hidrosolubles en el transcurso de la cual el polímero hospedador ostente previamente desempeña el papel de agente de reticulación o de ramificación.

El o los monómeros hidrosolubles usados durante la preparación del complejo de polímeros hidrosolubles pueden ser en particular un monómero no iónico y/o al menos un monómero aniónico y/o al menos un monómero catiónico.

10 Como ya sea indicado, esta polimerización se lleva a cabo en presencia de al menos un agente de transferencia no polimérico cuyo peso molecular es de forma ventajosa inferior a 200 g/mol. Además, la polimerización de los monómeros también se lleva a cabo en ausencia de agente de ramificación o reticulación de tipo polifuncional etilénico.

15 Por « agente de ramificación o de reticulación de tipo polifuncional etilénico », se hace referencia a los agentes que comprenden un grupo polivinílico o polialílico bifuncionalizado, trifuncionalizado o tetrafuncionalizado.

20 Al menos un agente de transferencia no polimérico usado durante la polimerización del o de los monómeros hidrosolubles se elige de forma ventajosa entre el grupo que comprende alcohol isopropílico, hipofosfito de sodio, y mercaptoetanol.

25 La cantidad de agente de transferencia introducida está comprendida de forma ventajosa entre 1 y 15000 ppm, de preferencia entre 10 y 10000 ppm, más preferentemente entre 100 y 5000 ppm en peso con respecto al peso de los monómeros hidrosolubles usados.

Los diferentes monómeros usados se pueden elegir entre los listados respectivos que se han mencionado anteriormente en la descripción del polímero hospedador.

30 De acuerdo con la invención, la proporción de monómeros hidrosolubles usada es de forma ventajosa la siguiente, con respecto al número total de monómeros hidrosolubles usados:

- de un 1 a un 99 % en moles de monómero no iónico, de preferencia entre un 40 % en moles y un 99 % en moles, e incluso más preferentemente entre un 60 % en moles y un 98 % en moles; y/o
- 35 - de un 0 a un 99 % en moles de monómero aniónico, de preferencia entre un 1 % en moles y un 40 % en moles, e incluso más preferentemente entre un 1 % en moles y un 20 % en moles; y/o
- de un 0 a un 99 % en moles de monómero catiónico, de preferencia entre un 1 % en moles y un 40 % en moles, e incluso más preferentemente entre un 1 % en moles y un 20 % en moles;

40 El número total de monómeros hidrosolubles representando un 100 %.

De acuerdo con un modo preferente, se usa al menos un monómero no iónico y al menos un monómero aniónico. Se trata preferentemente de acrilamida y de ácido acrílico.

45 Los complejos de la presente invención se diferencian en particular de la técnica anterior debido a la presencia de al menos un agente de transferencia no polimérico durante la polimerización de los monómeros hidrosolubles en presencia del polímero hospedador. En efecto, la presencia del agente de transferencia permite limitar la reticulación del polímero que resulta de la polimerización de los monómeros hidrosolubles con el polímero hospedador a la vez que se controla el peso molecular de las cadenas poliméricas formadas.

50 La proporción de masa entre el polímero hospedador y los monómeros está comprendida de forma ventajosa entre 0,01 y 4, de preferencia entre 0,05 y 1, e incluso más preferentemente entre 0,1 y 0,5.

55 De manera general, la preparación del complejo de polímeros de la invención no necesita desarrollo de método de polimerización en particular. En efecto, este complejo se puede obtener de acuerdo con todas las técnicas de polimerización bien conocidas por el experto en la materia. En particular se puede tratar de polimerización en solución; polimerización en gel; polimerización por precipitación; polimerización en emulsión (acuosa o inversa); polimerización en suspensión; o polimerización micelar.

60 El método de preparación del complejo de polímeros puede comprender las siguientes etapas:

- preparación de una mezcla que comprende al menos un polímero hospedador, monómeros hidrosolubles, y al menos un agente de transferencia no polimérico;
- obtención del complejo de polímeros por polimerización de los monómeros hidrosolubles.

65 El método de preparación del complejo de polímeros puede comprender las siguientes etapas:

- preparación de una mezcla que comprende al menos un polímero hospedador, y al menos un agente de transferencia no polimérico;
  - se añaden monómeros hidrosolubles en flujo continuo en la mezcla;
- 5 - obtención del complejo de polímeros por polimerización de los monómeros hidrosolubles.

El método de preparación del complejo de polímeros puede comprender las siguientes etapas:

- preparación de una mezcla que comprende al menos un polímero hospedador,
  - se añaden monómeros hidrosolubles, y al menos un agente de transferencia no polimérico en flujo continúa en la mezcla;
- 10 - obtención del complejo de polímeros por polimerización de los monómeros hidrosolubles.

El método de preparación del complejo de polímeros puede comprender las siguientes etapas:

- al menos un polímero hospedador, monómeros hidrosolubles, y al menos un agente de transferencia no polimérico se añaden en flujo continuo en el reactor;
  - obtención del complejo de polímeros por polimerización de los monómeros hidrosolubles.
- 15

20 El complejo de polímeros hidrosolubles se puede encontrar en forma de polvo, líquido o emulsión. Preferentemente el complejo está en forma de solución.

Preferentemente, durante la preparación del complejo, el polímero hospedador se introduce en el reactor con los monómeros y el agente de transferencia de cadena no polimérica. La polimerización a continuación se inicia mediante adición de los catalizadores.

25

Otro aspecto la invención es el uso de los complejos de polímeros hidrosolubles como agente de tratamiento de cargas minerales destinadas a la fabricación de papeles, cartones o análogos.

30 Se encontró de manera sorprendente que el uso de los complejos de la invención como agente de tratamiento de cargas minerales permitía mejorar en gran medida la retención de las cargas durante la fabricación de papeles, cartones o análogos.

35 Sin querer emitir una teoría cualquiera, podría parecer que el injerto del polímero que resulta de la polimerización de los monómeros hidrosolubles sobre el polímero hospedador permite obtener productos que tienen mejores rendimientos como agente de tratamiento de cargas minerales.

40 La o las cargas minerales que se pueden tratar se eligen de forma ventajosa entre carbonato de calcio precipitado (PCC), carbonato de calcio natural (GCC), caolín, dióxido de titanio, sílice, silicato o trihidrato de aluminio. De preferencia la cada mineral y se va a tratar es el PCC.

45 La adición del complejo se lleva a cabo con los medios convencionales conocidos por el experto en la materia. El complejo se puede mezclar directamente con la suspensión de cargas minerales. De preferencia el complejo se introduce antes de la bomba de mezcla (bomba de ventilador). Más preferentemente, complejos y añade en la canalización de la suspensión antes de su introducción en la pasta de papel.

El complejo se puede usar en forma de solución acuosa diluida uno diluida.

50 La cantidad de complejo añadido está comprendida entre 3 g de materia activa/tonelada de papel y 10000 g/T, preferentemente entre 10 g/T y 3000 g/T e incluso más preferentemente entre 30 g/T y 1000 g/T.

55 Además del complejo, pueden estar asociados otros compuestos conocidos por el experto en la materia. De manera no limitante se podrán mencionar los agentes dispersantes, los agentes biocidas o incluso los agentes antiespumantes.

El método de fabricación de papel, cartón o análogos, de acuerdo con la invención puede comprender las siguientes etapas, en una máquina de papel:

- puesta en suspensión acuosa de fibras celulósicas;
  - adición de cargas minerales en la suspensión acuosa de fibras celulósicas, dichas cargas habiendo sido tratadas previamente con el complejo ramificado de polímeros objeto de la invención;
  - formación de una lámina de papel, cartón o análogos sobre el lienzo de la máquina de papel;
  - secado de la lámina.
- 60

65 Este método también puede comprender la adición de polímeros distintos del complejo de acuerdo con la invención. A modo de ejemplo se podrán mencionar los agentes coagulantes, los agentes de retención, los floculantes o incluso

el almidón.

Las diversas etapas del método de fabricación de papel, cartón o análogos están de acuerdo con las técnicas que forman parte de los conocimientos del experto en la materia.

5

Los ejemplos que siguen a continuación ilustran la invención sin limitarla en modo alguno.

### Ejemplos de realización de la invención

#### 10 Síntesis de un complejo de polímeros de acuerdo con la invención (ejemplo N)

En un reactor de 1 litro equipado con un agitador mecánico, un termómetro, un refrigerante y una cánula en la parte superior de nitrógeno gaseoso, se introducen 533 g de polímero hospedador (producto comercial HF31 (SNF floerger), materia activa = 10,5 %, materia seca = 21 %) denominado en los ejemplos X1. Se añaden 416 g de acrilamida al 50 % (solución a un 50 % en peso) y 17,6 g de ácido acrílico al 90 % (solución a un 90 % en peso), por lo tanto 0,58 g de agente de transferencia de cadena (mercaptoetanol). La temperatura se ajusta a 20 °C y los catalizadores a continuación se indican en el medio de reacción, es decir 4,04 g de persulfato de sodio y 0,026 g de sal de Möhr. Gracias a la exotermia de la reacción, la temperatura del medio de reacción aumenta hasta la temperatura de 69,2 °C. Después de 25 minutos de envejecimiento, se añaden 2,5 g de bisulfito de sodio (solución a un 40 % en peso) para hacer reaccionar los posibles monómeros residuales. Antes del enfriamiento se aplica un nuevo envejecimiento de 45 minutos.

15

20

La solución de complejo obtenida presenta un pH de 2,7, un extracto seco de un 35,2 % y una viscosidad de 9600 cps (producto N).

25

#### Síntesis del polímero X2

En un reactor de 1 litro equipado con un agitador mecánico, un termómetro, un refrigerante y una cánula en la parte superior de nitrógeno gaseoso, se introducen 557 g de agua desionizada, 401 g de acrilamida al 50 % (solución a un 50 % en peso) y 17 g de ácido acrílico al 90 % (solución a un 90 % en peso). La temperatura se ajusta a 30 °C. A continuación se inyectan rápidamente 0,23 g de mercaptoetanol, 3,1 g de persulfato de sodio y 0,02 g de sal de Möhr. Gracias a la exotermia de la reacción, la temperatura del medio de reacción aumenta hasta la temperatura de 95 °C. Cuando la viscosidad del producto el estado caliente es superior a 5000 cps, se añaden 2,5 g de bisulfito de sodio al 40 % (solución a un 40 % en peso) para hacer reaccionar los posibles monómeros residuales. Después de 45 minutos de envejecimiento, el polímero se enfría a 25-30 °C y a continuación se neutralizan con 15,3 g de hidróxido de sodio al 50 % (solución a un 50 % en peso).

30

35

Con este método se obtiene un polímero aniónico que presenta un pH de 6,2, un extracto seco de un 22,7 % y una viscosidad de 9400 cps.

#### Procedimiento de ensayo de evaluación de la retención total y de la retención de cargas:

40

Los diferentes resultados se obtuvieron gracias a la utilización de un recipiente de tipo « Britt Jar », con una velocidad de agitación de 1000 vueltas por minuto.

45

La pasta utilizada consiste en una mezcla de fibras formada por:

- un 70 % en peso de fibras de kraft de maderas duras blanqueadas,
- un 10 % en peso de Fibras de kraft de resinas blanqueadas,
- un 20% en peso de fibras de pasta mecánica a base de pino.

50

A continuación se añade a la mezcla de fibras de cargas a razón de un 30 % de carbonato de calcio opcionalmente pretratado con el producto de la invención. El carbonato de calcio se prepara en forma de suspensión a un 20 % en peso (composición acuosa).

55

La secuencia de adición de los diferentes componentes es la siguiente:

- T = 0 s: Puesta en agitación de 500 ml de pasta,
- T = 10 s: Adición de la suspensión de carbonato de calcio opcionalmente pretratado,
- T = 20 s: Adición del agente de retención principal,
- T = 30 s: Recuperación de los 100 ml de aguas blancas.

60

La retención del primer pase en porcentaje (% FPR: First Pass Retention), corresponde a la retención total que se calcula de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$\%FPR = (C_{HB} - C_{WW}) / C_{HB} \times 100$$

La retención del primer pase de las cenizas en porcentaje (% FPAR: First Pass Ash Retention), corresponde a la retención total que se calcula de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$\%FPR = (A_{HB} - A_{ww}) / A_{HB} \times 100$$

5

Con:

C<sub>HB</sub>: Consistencia de la caja de entrada,

C<sub>ww</sub>: Consistencia de las aguas blancas,

A<sub>HB</sub>: Consistencia de las cenizas de la caja de entrada,

10 A<sub>ww</sub>: Consistencia de las cenizas de las aguas blancas.

Los valores más elevados obtenidos para el % de FPR y el % de FPAR corresponden a los mejores rendimientos.

N.º Ensayo	Producto	Dosificación (g/t)	% de FPAR
0	Blanco	0	26,2
1	X1	300	27,4
2	X2	300	29,5
3	Mezcla de X1/X2(20/80 de peso seco)	300	42,8
4	N (INVENCIÓN)	300	45,6
5	Mezcla de C1/X2 (17,25/82,75 de peso seco)	300	42,3
6	C2	300	39,5
7	C3	300	40,4
8	X3	300	39,8
9	M	-	-

(Las dosificaciones expresadas son en cantidad de polímero seco con respecto a la pasta seca)

15 X1: Copolímero obtenido a partir de la degradación de Hofmann de un copolímero de DADMAC/AM (30/70 % en moles) con un factor alfa = 0,7 (Corresponde al polímero hospedador del producto N).

X2: Copolímero de AA/AM (7/93 % en moles).

N: Polímero de acuerdo con la invención

C1: Xelorex RS 1200 (anteriormente Luredur VH) de BASF. Copolímero de NVF/VA (50/50 % en moles).

20 C2: Xelorex F3000 (anteriormente V-Product 8358 X) de BASF. Copolímero de NVF/VA/AA (35/35/30 % en moles).

C3: M5305 de Ashland. Copolímero de DADMAC/AA/AM (15/15/70 % en moles).

X3: Poliamina/X2 (15/85 % en peso seco), (la poliamina estando ramificada y siendo de tipo Dimetilamina / Etilendiamina / Epiclorhidrina).

M: polímero sintetizado como el polímero N pero sin agente de transferencia de cadena (mercaptoetanol).

25 VA = vinilamina

DADMAC = cloruro de dimetildialilamonio

AM = acrilamida

AA = ácido acrílico

NVF = N-vinilformamida.

30

En todos los ensayos, se añaden 200 g/t de un copolímero de acrilamida/ADAME MeCl (90/10) como agente de retención principal. (ADAME MeCl = acrilato de dimetilaminoetilo cuaternizado con cloruro de metilo).

35 En los ensayos 1 y 2 de la tabla mencionada anteriormente, se observa que la utilización del polímero hospedador o secundario solo no aporta casi rendimientos de retención de cargas con respecto al ensayo de referencia (blanco).

Los mejores rendimientos de retención de cargas se obtienen en el ensayo 4, con el producto N de la invención, que sobrepasa a los productos C2 y C3 de la técnica anterior (ensayos 6 y 7).

40 Las mezclas X1/X2 y C1/X2 proporcionan rendimientos casi equivalentes en términos de retención de cargas (ensayos 3 y 5). Sin embargo, en el ensayo de envejecimiento (temperatura ambiente), los investigadores observan un desfase al cabo de un mes para la mezcla X1/X2 y al cabo de 15 días para la mezcla C1/X2.

El producto X3 (Ensayo 8), corresponde un producto secundario tal como se describe en el documento US 7001953.

45 No proporciona el mismo nivel de rendimientos de retención de cargas que el producto N de acuerdo con la invención (ensayo 4).

Al final de la síntesis del polímero M, se obtiene un gel compacto. Debido a su consistencia, el polímero M no se pudo someter al ensayo. Esto demuestra claramente el interés del agente de transferencia para obtener el complejo de polímeros de acuerdo con la invención. La ausencia de agente de transferencia en el ejemplo M está de acuerdo con el método de síntesis de la mezcla de polímeros de acuerdo con el documento US 7001953.

50

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Complejo de polímeros obtenido por polimerización de monómeros hidrosolubles: en presencia de un polímero hospedador que comprende grupos funcionales vinilamino y un agente de transferencia no polimérico, y en ausencia de agente de ramificación o reticulación de tipo polifuncional etilénico.
- 10 2. Complejo de polímeros de acuerdo con la reivindicación 1, *caracterizado* por que el agente de transferencia no polimérico se elige entre el grupo que comprende alcohol isopropílico, hipofosfito de sodio, y mercaptoetanol.
- 15 3. Complejo de polímeros de acuerdo con la reivindicación 1, *caracterizado* por que el polímero hospedador que comprende grupos funcionales vinilamino se obtiene a partir de la hidrólisis de un homopolímero o de un copolímero de N vinilformamida.
- 20 4. Complejo de polímeros de acuerdo con la reivindicación 1, *caracterizado* por que el polímero hospedador que comprende grupos funcionales vinilamino se obtiene a partir de la reacción de degradación de Hofmann sobre un « polímero base ».
- 25 5. Complejo de polímeros de acuerdo con la reivindicación 4, *caracterizado* por que el « polímero base » comprende al menos un monómero no iónico elegido entre el grupo que comprende acrilamida y sus derivados.
- 30 6. Complejo de polímeros de acuerdo con la reivindicación 4, *caracterizado* por que el « polímero base » comprende al menos un compuesto polifuncional que contiene al menos 3 heteroátomos entre N, O, S, P presentando cada uno al menos un hidrógeno móvil.
- 35 7. Complejo de polímeros de acuerdo con la reivindicación 6, *caracterizado* por que el compuesto polifuncional se elige entre el grupo que comprende polietilenimina, poliamina, y polialilamina.
- 40 8. Complejo de polímeros de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, *caracterizado* por que los monómeros que constituyen el polímero hospedador y los monómeros hidrosolubles se eligen entre el grupo que comprende:
- 45 - acrilamida; N-isopropilacrilamida; N,N-dimetilacrilamida; N-vinilformamida;
- sales de amonio cuaternario de acrilato de dimetilaminoetilo (ADAME); sales de amonio cuaternario de metacrilato de dimetilaminoetilo (MADAME); cloruro de dimetildialilamonio (DADMAC); cloruro de acrilamido propiltrimetil amonio (APTAC); cloruro de metacrilamido propiltrimetil amonio (MAPTAC);
- 50 - ácido acrílico; ácido metacrílico; ácido itacónico; ácido crotónico; ácido maleico; ácido fumárico; ácido 2-acrilamido 2-metilpropano sulfónico; ácido vinilsulfónico; ácido vinilfosfónico; ácido alilsulfónico; ácido alilfosfónico; ácido estireno sulfónico; sales hidrosolubles de un metal alcalino, de un metal alcalinotérreo, o de amonio de estos monómeros.
- 55 9. Complejo de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, *caracterizado* por que la proporción de masa entre el polímero hospedador y los monómeros está comprendida de forma ventajosa entre 0,01 y 4, de preferencia entre 0,05 y 1, e incluso más preferentemente entre 0,1 y 0,5.
10. Método de preparación del complejo de polímeros objeto de una de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende las siguientes etapas:
- preparación de una mezcla que comprende al menos un polímero hospedador, monómeros hidrosolubles, y al menos un agente de transferencia;
- obtención del complejo de polímeros por polimerización de los monómeros hidrosolubles.
11. Método de fabricación de papel, cartón o análogos, que comprende las siguientes etapas:
- puesta en suspensión acuosa de fibras celulósicas;
- adición de cargas minerales en la suspensión acuosa de fibras, dichas cargas habiendo sido previamente mezcladas con el complejo de polímeros objeto de una de las reivindicaciones 1 a 9;
- formación de una lámina de papel, cartón o análogo sobre el lienzo de la máquina de papel;
- secado de la lámina.