

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 994 800**

51 Int. Cl.:

C08F 8/28

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.06.2023 PCT/EP2023/067191**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.12.2023 WO23247783**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.06.2023 E 23735012 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.07.2024 EP 4326786**

54 Título: **Nuevo polímero y método de preparación del mismo**

30 Prioridad:

24.06.2022 FR 2206322

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

31.01.2025

73 Titular/es:

**SNF GROUP (100.00%)
Zone d'Activité Commerciale de Milieux
42160 Andrézieux-Bouthéon, FR**

72 Inventor/es:

**FAUCHER, GATIEN;
FOUGEROUSE, DAMIEN y
BARRIERE, CYRIL**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 994 800 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

Nuevo polímero y método de preparación del mismo

5 Campo técnico de la invención

La presente invención se refiere a un nuevo polímero funcionalizado con dialdehído (ventajosamente, funcionalizado con glioxal) soluble en agua, al método de preparación y uso del mismo, en particular para la aplicación en el campo de la fabricación de papel o cartón.

10

Técnica anterior

La industria del papel está en constante búsqueda de mejoras de sus procedimientos de fabricación de papel, cartón o similar, en particular con respecto a la reducción de costes, rendimiento, productividad e incluso las propiedades del producto final.

15

Las poli(acril)amidas funcionalizadas con dialdehído solubles en agua se utilizan ampliamente en los procedimientos de fabricación de papel, en particular para mejorar la resistencia en seco de estos papeles. Estas poli(acril)amidas solubles en agua se fabrican principalmente a partir de polímeros no iónicos, catiónicos, aniónicos o anfotéricos, denominados polímeros base, en los que se hace reaccionar un dialdehído.

20

El documento n.º US20110056640 describe un método de fabricación de papel que implementa un compuesto que resulta de la reacción entre un funcionalizado con dialdehído y un copolímero de acrilamida/cloruro de dialildimetilamonio. Este método solo mejora el drenaje.

25

El documento del solicitante n.º FR2987375 describe un procedimiento mejorado de fabricación de papel que implica un copolímero base que contiene un compuesto polifuncional incorporado durante la funcionalización de los monómeros base de copolímero y su reacción con un dialdehído, la incorporación de un compuesto polifuncional permite la mejora de la resistencia en seco y el rendimiento de drenaje del papel.

30

El documento n.º US20170247489 describe un procedimiento de preparación de papel que utiliza un terpolímero obtenido mediante copolimerización de un polímero base con glioxal, en el que el polímero base se obtiene mediante copolimerización de un monómero que contiene amida primaria y un monómero catiónico.

35

El documento n.º US 10.730.989 se refiere a un procedimiento para preparar un aditivo a base de copolímero de (meta)acrilamida para la fabricación de papel.

Actualmente, el procedimiento de dialdehidación (en particular, la glioxalación) presenta dos problemas principales.

40

El primero es que los productos de poli(acril)amida funcionalizados con dialdehído (en particular, funcionalizados con glioxal) disponibles en el mercado contienen un gran número de grupos amida no reaccionados, que podrían reaccionar con dialdehídos (especialmente glioxal) durante el almacenamiento, conduciendo al entrecruzamiento continuo de las moléculas base de poli(acril)amida y reducir el tiempo de almacenamiento del producto. Además, en la práctica, las poli(acril)amidas contienen cantidades relativamente pequeñas de monómeros iónicos, generalmente menos de aproximadamente 5 por ciento molar, lo que limita la contribución de la carga iónica de estos polímeros.

45

El segundo problema se refiere al tratamiento ácido utilizado para detener la reacción entre el dialdehído y el polímero base, que está asociado a una caída significativa de la viscosidad de la solución acuosa de polímero. Los polímeros obtenidos de esta manera muestran rendimientos de aplicación reducidos.

50

El solicitante ha encontrado inesperadamente que la síntesis de un polímero según un método particular permite incrementar su peso molecular sin impactar en su viscosidad. Aparentemente dicho incremento del peso molecular del polímero base proporciona al papel un rendimiento de aplicación mejorado en términos de resistencia en seco, en comparación con las soluciones existentes de la técnica anterior, mejorando simultáneamente el drenaje, y haciendo posible de esta manera un incremento en la velocidad de la máquina de papel y, por lo tanto, mejorando la productividad.

55

La utilización de los polímeros que resultan de la invención es parte de un principio general de mejora del rendimiento de producto y, más particularmente, de las propiedades de resistencia en seco y drenaje. Los mejores rendimientos de los polímeros según la invención hace posible reducir la cantidad de producto requerido en la aplicación, lo que por lo tanto implica una reducción en las emisiones de gases de efecto invernadero, tales como el dióxido de carbono asociado a la fabricación y uso de polímeros sintéticos.

60

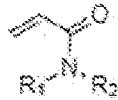
Descripción de la invención

65

La presente invención se refiere a un polímero funcionalizado con dialdehído, soluble en agua, que comprende:

- por lo menos un monómero A: catiónico o aniónico,
- por lo menos un monómero B: no iónico,
- por lo menos un sistema estructurante, que comprende:

- (i) por lo menos un compuesto I, diferente de por lo menos un monómero A, seleccionado de: ácido alilsulfónico, ácido metililsulfónico, ácido alildisulfónico, ácido metilildisulfónico, sales y mezclas de los mismos,
- (ii) por lo menos un compuesto II de fórmula (1), diferente de por lo menos un monómero B:



Fórmula (1)

- en la que R₁ y R₂ son, independientemente uno de otro, un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo isopropilo o un grupo CH₂-OH,
- en la que R₁ y R₂ no son ambos un átomo de hidrógeno (R₁≠H cuando R₂=H; R₂≠H cuando R₁=H),
- opcionalmente, por lo menos un monómero C: zwitteriónico o hidrofóbico,
 - opcionalmente, por lo menos un agente entrecruzante,
 - opcionalmente, por lo menos un agente de transferencia.

Dicho polímero funcionalizado con dialdehído, soluble en agua, se obtiene de acuerdo con las etapas siguientes:

- a) formación de una solución (S1) que comprende por lo menos una primera fracción (F1) que contiene (1) por lo menos un monómero seleccionado de los monómeros A y B, y (2) por lo menos un compuesto seleccionado de los compuestos I y II,
- b) polimerización 1 (PO1) de la fracción F1 para formar una solución de un primer polímero de gradiente (PG1),
- c) adición a la solución que comprende PG1, de una segunda fracción (F2) que contiene (1) por lo menos un monómero seleccionado de los monómeros A y B, y (2) por lo menos un compuesto seleccionado de los compuestos I y II,
- d) polimerización 2 (PO2) de la fracción F2 en PG1 con el fin de formar una solución de un segundo polímero de gradiente (PG2),
- e) adición, a la solución que comprende PG2 de una tercera fracción (F3) que contiene (1) por lo menos un monómero seleccionado de los monómeros A y B, y (2) por lo menos un compuesto seleccionado de los compuestos I y II,
- f) polimerización 3 (PO3) de la fracción F3 en PG2, con el fin de formar una solución que comprende un polímero base,
- g) dilución de la solución que comprende el polímero base y reacción entre el dialdehído o dialdehídos (ventajosamente, glioxal) y el polímero base para obtener un polímero funcionalizado con dialdehído (ventajosamente, glioxalado) soluble en agua, y por lo menos una de las fracciones F1, F2 o F3 contiene por lo menos un monómero A, por lo menos una de las fracciones F1, F2 o F3 contiene por lo menos un monómero B, por lo menos una de las fracciones F1, F2 o F3 contiene por lo menos un monómero I y por lo menos una de las fracciones F1, F2 o F3 contiene por lo menos un monómero II.

El monómero A es solo catiónico o solo aniónico. No es una mezcla de monómeros catiónicos y aniónicos.

En el caso de que el monómero sea aniónico, el polímero funcionalizado con dialdehído, soluble en agua, no comprende un monómero catiónico.

En el caso de que el monómero A sea catiónico, el polímero funcionalizado con dialdehído, soluble en agua, no comprende un monómero aniónico, con la excepción de compuesto I.

La presente invención se refiere, además, al método de preparación para dicho polímero funcionalizado con dialdehído, soluble en agua (ventajosamente, glioxalado).

La presente invención se refiere, además, a un procedimiento de fabricación de papel o cartón que implementa dicho polímero funcionalizado con dialdehído (ventajosamente, glioxalado), soluble en agua.

La presente invención se refiere, además, a la utilización de dicho polímero funcionalizado con dialdehído (ventajosamente, funcionalizado con glioxal), soluble en agua, en la recuperación de hidrocarburos (petróleo y/o gas); en la perforación o cementación de pozos (en particular, pozos de hidrocarburos); en la estimulación de pozos de hidrocarburos (petróleo y/o gas), por ejemplo, en el fracturado hidráulico, conformación y desvío; en el procesamiento de aguas de circuito abierto, cerrado o semicerrado; en el tratamiento de mostos de fermentación; en el tratamiento de lodos residuales; en la construcción; en el tratamiento de la madera; en el tratamiento de composiciones hidráulicas

(hormigón, cemento, mortero y agregados); en la industria minera; en la formulación de productos cosméticos; en la formulación de detergentes; en la fabricación textil; en el sector geotérmico; en la fabricación de toallas sanitarias; o en la agricultura.

La invención se refiere, además, a la utilización del polímero según la invención como floculante, coagulante, agente ligante, agente de fijación, agente reductor de la viscosidad, agente espesante, agente de absorción, agente reductor de la fricción, agente de drenaje, agente de retención de la carga, agente deshidratante, agente acondicionador, agente estabilizante, agente de fijación, agente formador de película, agente de encolado, agente superplastificante, inhibidor de arcilla o dispersante.

Descripción de la invención

El término "polímero" se utiliza para designar un copolímero preparado utilizando por lo menos dos monómeros diferentes, con por lo menos un monómero A (catiónico o aniónico) y por lo menos un monómero B no iónico y un sistema de estructuración que comprende por lo menos un compuesto I y por lo menos un compuesto II. Opcionalmente, puede comprender por lo menos un monómero zwitteriónico y/o un monómero hidrofóbico, y/o un agente entrecruzante y/o un agente de transferencia.

La expresión "polímero soluble en agua" se refiere a un polímero que rinde una solución acuosa sin partículas insolubles cuando se disuelve bajo agitación a 25 °C y con una concentración de 10 g l⁻¹ en agua desionizada.

En la presente invención, el primer y segundo polímeros de gradiente son prepolímeros.

En toda la especificación, las viscosidades se miden con un viscosímetro de Brookfield, a 25 °C en solución acuosa.

En la presente especificación, se considera que el experto en la materia es capaz de determinar el módulo y velocidad del viscosímetro de Brookfield adecuados según el intervalo de viscosidades que debe medirse. En efecto, este tipo de medición es parte de los conocimientos generales del experto en la materia.

"X y/o Y" según la invención designa "X", o "Y", o "X e Y".

Todas las posibles combinaciones entre las diferentes realizaciones dadas a conocer, sean estas realizaciones preferentes o sean realizaciones proporcionadas a título de ejemplo, también forman parte de la invención. Además, en donde se proporcionan intervalos de valores, los extremos están incluidos en estos intervalos. La exposición incluye, además, todas las combinaciones entre los extremos y estos intervalos de valores. Por ejemplo, los intervalos de valores "1 a 20, preferentemente 5 a 15" incluye la exposición de los intervalos "1 a 5", "1 a 15", "5 a 20" y "15 a 20", y los valores 1, 5, 15 y 20.

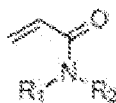
En lo sucesivo en la presente memoria, el polímero base soluble en agua obtenido según el método de la invención antes de ser sometido a la reacción con el dialdehído (ventajosamente, glioxal) según la etapa g) se denomina "polímero base".

Polímero funcionalizado con dialdehído (ventajosamente, glioxalado), soluble en agua

La presente invención se refiere a un polímero funcionalizado con dialdehído (ventajosamente, glioxalado) caracterizado por el método de obtención del mismo.

El polímero funcionalizado con dialdehído (ventajosamente, glioxalado), soluble en agua, según la invención comprende (está constituido ventajosamente de):

- por lo menos un monómero A: catiónico o aniónico,
- por lo menos un monómero B: no iónico,
- por lo menos un sistema de estructuración, que comprende:
 - (i) por lo menos un compuesto I, diferente de por lo menos un monómero A, seleccionado de: ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido alildisulfónico, ácido metalildisulfónico, sales y mezclas de los mismos,
 - (ii) por lo menos un compuesto II de fórmula (1), diferente del monómero o monómeros B:



Fórmula (1)

en la que R₁ y R₂ son, independientemente uno de otro, un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo isopropilo o un grupo CH₂-OH, en la que R₁ y R₂ no son ambos un átomo de hidrógeno (R₁≠H cuando R₂=H; R₂≠H cuando R₁=H),

- por lo menos un dialdehído, ventajosamente glioxal,
- opcionalmente, por lo menos un monómero C: zwitteriónico o hidrofóbico,
- opcionalmente, por lo menos un agente entrecruzante,
- opcionalmente, por lo menos un agente de transferencia.

El monómero A es solo catiónico o solo aniónico. No es una mezcla de monómeros catiónicos y aniónicos.

En el caso de que el monómero A sea aniónico, el polímero funcionalizado con dialdehído, soluble en agua, no comprende un monómero catiónico.

En el caso de que el monómero A sea catiónico, el polímero funcionalizado con dialdehído, soluble en agua, no comprende un monómero aniónico, con la excepción del compuesto I.

Composición monomérica

Monómero A

El polímero funcionalizado con dialdehído (ventajosamente, glioxalado), soluble en agua, según la invención es un polímero sintético. Puede comprender uno o más monómeros catiónicos, o uno o más monómeros aniónicos (designados "monómero o monómeros A").

Ventajosamente, el monómero o monómeros catiónicos A pueden seleccionarse, en particular, de monómeros de tipo vinílico, preferentemente de acrilamida, acrílico, alílico o maleico, que presenta una función amonio, ventajosamente de amonio cuaternario. En particular, de un modo no limitativo, pueden mencionarse los siguientes: acrilato de dimetilaminoetilo cuaternizado (DMAEA, por sus siglas en inglés), metacrilato de dimetilaminoetilo (DMAEMA, por sus siglas en inglés), cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC), cloruro de acrilamido-propiltrimetil-amonio (APTAC) y cloruro de metacrilamido-propiltrimetil-amonio (MAPTAC) y mezclas de los mismos. Preferentemente, es cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC).

El polímero funcionalizado con dialdehído (ventajosamente, glioxalado), soluble en agua, ventajosamente comprende entre 1 % y 60 % molar de uno o más monómeros catiónicos A, preferentemente entre 3 % y 40 % molar, más preferentemente entre 4 % y 30 % molar; el monómero o monómeros restantes que constituyen el polímero funcionalizado con dialdehído, soluble en agua, hasta alcanzar 100 % molar se seleccionan de monómero B y/o monómero C, preferentemente de monómero B.

Ventajosamente, el monómero o monómeros aniónicos A pueden seleccionarse de un grupo grande. Estos monómeros pueden presentar una función vinílica, en particular acrílico, maleico, fumárico, malónico, itacónico o alílico. Pueden contener, además, un grupo carboxilato, fosfonato, fosfato, sulfonato u otro, con carga aniónica. Los monómeros preferentes pertenecientes a esta clase son, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido crotónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido acrilamido-undecanoico, ácido 3-acrilamido-3-metilbutanoico, anhídrido maleico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (ATBS, por sus siglas en inglés), ácido vinilsulfónico, ácido vinilfosfónico, 2-sulfoetilmetacrilato, sulfopropilmetacrilato, sulfopropilacrilato, ácido alilfosfónico, ácido estireno-sulfónico, ácido 2-acrilamido-2-disulfónico-metilpropano, sales y mezclas de los mismos. Preferentemente, es ácido acrílico o ácido itacónico, todavía más preferentemente, ácido acrílico.

De esta manera, en una realización particular de la invención, el monómero o monómeros aniónicos pueden salificarse.

El término "salificado" se refiere a la sustitución de un protón de por lo menos una función ácido del tipo -R(O)-OH (con P=P, S o C) del monómero aniónico A por un catión metálico para formar una sal del tipo -R(O)-OX (donde X es un catión metálico). En otras palabras, la forma no salificada corresponde a la forma ácido del monómero, por ejemplo R-C(=O)-OH en el caso de la función ácido carboxílico, mientras que la forma salificada del monómero corresponde a la forma R-C(=O)-O- X⁺, donde X⁺ corresponde a un catión alcalino. La salificación de las funciones ácido del polímero funcionalizado con dialdehído, soluble en agua, puede ser parcial o total.

La forma salificada ventajosamente corresponde a sales de metal alcalino (Li, Na, K, etc.), a sales de metal alcalinotérreo (Ca, Mg, etc.) o a sales de amonio (por ejemplo, el ion amonio o un amonio terciario). Las sales preferentes son sales sódicas.

La salificación puede llevarse a cabo antes o después de la polimerización.

El polímero aniónico funcionalizado con dialdehído (ventajosamente, glioxalado), soluble en agua, ventajosamente comprende entre 1 % y 99 % molar de uno o más monómeros aniónicos A, preferentemente entre 2 % y 70 % molar, más preferentemente entre 3 % y 50 % molar, y todavía más preferentemente entre 5 % y 35 % molar. El monómero o monómeros restantes que constituyen el polímero funcionalizado con dialdehído, soluble en agua, hasta alcanzar 100 % molar se seleccionan de monómero B y/o monómero C, preferentemente monómero B.

En una realización particular de la invención, en el caso de que el monómero aniónico A sea ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (ATBS), es la forma hidratada del mismo. La forma hidratada es una forma particular de ATBS que puede obtenerse mediante cristalización controlada del monómero ATBS. El documento n.º US 10.759.746 describe dicha forma hidratada de ATBS.

En una realización preferente según la invención, el monómero A es preferentemente un monómero catiónico.

Monómero B

El polímero funcionalizado con dialdehído (ventajosamente, glioxalado), soluble en agua, puede comprender uno o más monómeros no iónicos (denominado "monómero o monómeros B").

Ventajosamente, los monómeros no iónicos B pueden seleccionarse, en particular, del grupo que comprende los monómeros vinílicos solubles en agua. Son monómeros preferentes pertenecientes a esta clase, por ejemplo, acrilamida, acrilonitrilo, metacrilamida y mezclas de los mismos. Preferentemente, es acrilamida.

El polímero funcionalizado con dialdehído (ventajosamente, glioxalado), soluble en agua, ventajosamente comprende entre 40 % y 99 % molar de monómeros no iónicos B, preferentemente entre 30 % y 98 % molar, más preferentemente entre 60 % y 97 % molar, y todavía más preferentemente entre 70 % y 96 % molar.

Monómero C

El polímero funcionalizado con dialdehído (ventajosamente, glioxalado), soluble en agua, puede comprender uno o más monómeros zwitteriónicos, o monómeros hidrofóbicos (denominados "monómero o monómeros C").

Un monómero zwitteriónico es un monómero iónico con una carga global total. En efecto, el monómero zwitteriónico presenta idénticos número de carga catiónico y número de carga aniónico.

Ventajosamente, el monómero o monómeros zwitteriónicos que pueden utilizarse en el contexto de la invención pueden seleccionarse, especialmente de los derivados de un motivo de tipo vinilo, especialmente acrilamida, o ácido acrílico, alílico o maleico. Preferentemente, dicho monómero comprende una función amina o de amonio cuaternario y una función de tipo ácido carboxílico (o carboxilato), ácido sulfónico (o sulfonato) o ácido fosfórico (o fosfato). El monómero o monómeros zwitteriónicos pueden seleccionarse de: derivados acrilato de dimetilaminoetilo, tales como 2-((2-(acrililoiloxi)etil)dimetilamino)etano-1-sulfonato, puede en particular mencionarse, aunque sin limitación, 3-((2-(acrililoiloxi)etil)dimetilamonio)propano-1-sulfonato, 4-((2-(acrililoiloxi)etil)dimetilamonio)butano-1-sulfonato, [2-(acrililoiloxi)etil+(dimetilamonio)acetato, derivados de metacrilato de dimetilaminoetilo, tales como 2-((2-(metacrililoiloxi)etil)dimetilamonio)etano-1-sulfonato, 3-((2-(metacrililoiloxi)etil)dimetilamonio)propano-1-sulfonato, 4-((2-(metacrililoiloxi)etil)dimetilamonio)butano-1-sulfonato, [2-(metacrililoiloxi)etil](dimetilamonio)acetato, derivados de epropilacrilamida dimetilamino, tales como 2-((3-acrilamidopropil)dimetilamonio)etano-1-sulfonato, 3-((3-acrilamidopropil)dimetilamonio)propano-1-sulfonato, 4-((3-acrilamidopropil)dimetilamonio)butano-1-sulfonato, [3-(acrililoiloxi)propil](dimetilamonio)acetato, dimetilaminopropilmetilacrilamida, o incluso derivados, tales como 2-((3-metacrilamidopropil)dimetilamonio)etano-1-sulfonato, 3-((3-metacrilamidopropil)dimetilamonio)propano-1-sulfonato 4-((3-metacrilamidopropil)dimetilamonio)butano-1-sulfonato y [3-(metacrililoiloxi)](dimetilamonio)acetato de propilo y mezclas de los mismos.

El solicitante describe otros monómeros zwitteriónicos en el documento n.º WO2021123599.

El polímero funcionalizado con dialdehído, soluble en agua, según la invención ventajosamente comprende entre 0,001 % y 30 % molar de monómeros zwitteriónicos, preferentemente entre 0,01 % y 20 % molar, más preferentemente entre 0,1 % y 15 % molar.

Ventajosamente, el monómero o monómeros hidrofóbicos C pueden seleccionarse de los grupos que consisten en ésteres de ácido (meta)acrílico que presentan una cadena alquilo C₄-C₃₀, arilalquilo (alquilo en C₄-C₃₀, arilo en C₄-C₃₀), que están propoxilados, etoxilados o etoxilados y propoxilados; derivados de (meta)acrilamida que presenta una cadena alquilo en C₁-C₃, arilalquilo propoxilado (alquilo en C₄-C₃₀, arilo en C₄-C₃₀), etoxilados, etoxilados y propoxilados, o dialquil(alquil en C₄-C₃₀); alquilarilsulfonatos (alquilo en C₄-C₃₀, arilo en C₄-C₃₀) o por amidas mono- o disustituidas de (meta)acrilamida que presentan una cadena alquilo en C₄-C₃₀, arilalquilo (alquilo en C₄-C₃₀, arilo en C₄-C₃₀), propoxilados, etoxilados, o etoxilados y propoxilados; derivados de (meta)acrilamida que presenta una cadena alquilo en C₄-C₃₀, arilalquilo propoxilado (alquilo en C₄-C₃₀, arilo en C₄-C₃₀), etoxilado, etoxilado y propoxilado, o dialquilo en C₄-C₃₀; alquilarilsulfonatos (alquilo en C₄-C₃₀, arilo en C₄-C₃₀) y mezclas de los mismos.

El polímero funcionalizado con dialdehído (ventajosamente, glioxalado), soluble en agua, generalmente comprende menos de 1 % molar de monómeros hidrofóbicos C. Puede estar libre de monómero hidrofóbico C.

En el caso de que el polímero funcionalizado con dialdehído (ventajosamente, glioxalado), soluble en agua, según la invención comprenda uno o más monómeros hidrofóbicos C, se encuentran presentes en tal cantidad que el polímero mantiene la solubilidad en agua.

Las cantidades de los diferentes monómeros serán ajustadas por el experto en la materia de manera que no excedan 100 % molar durante la preparación del polímero funcionalizado con dialdehído (ventajosamente, glioxalado), soluble en agua. Preferentemente, los monómeros A y B representan 100 % molar de los monómeros de polímero funcionalizado con dialdehído (ventajosamente, glioxalado), soluble en agua.

Sistema estructurante

El sistema estructurante del polímero funcionalizado con dialdehído (ventajosamente, glioxalado), soluble en agua, comprende:

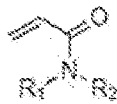
- (i) por lo menos un compuesto I,
- (ii) por lo menos un compuesto II.

El compuesto I se selecciona de: ácido alilsulfónico, ácido metililsulfónico, ácido alildisulfónico, ácido metilildisulfónico, sales y mezclas de los mismos. Preferentemente, es ácido metililsulfónico, por ejemplo, metililsulfonato sódico.

La forma salificada ventajosamente corresponde a las sales de metal alcalino (Li, Na, K, etc.), a sales de metal alcalinotérreo (Ca, Mg, etc.) o a sales de amonio (por ejemplo, el ion amonio o un amonio terciario). Las sales preferentes son las sales sódicas.

El polímero funcionalizado con dialdehído, soluble en agua, ventajosamente comprende entre 500 y 50.000 ppm de compuesto I basado en el peso total de los monómeros A y B (+opcionalmente monómero C) del polímero funcionalizado con dialdehído, soluble en agua, preferentemente entre 1.000 y 20.000 ppm, más preferentemente entre 2.000 y 10.000 ppm.

El compuesto II utilizado en el contexto de la invención es de fórmula (1):



Fórmula (1)

en la que R₁ y R₂ son, independientemente uno de otro, un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo isopropilo o un grupo CH₂-OH, en la que R₁ y R₂ no son ambos un átomo de hidrógeno (R₁≠H cuando R₂=H; R₂≠H cuando R₁=H).

El compuesto II se selecciona ventajosamente de: N,N-dimetilacrilamida, N,N-dietilacrilamida, N,N-isopropilacrilamida, N-metilolacrilamida y las mezclas de los mismos. Preferentemente, es N,N-dimetilacrilamida.

El polímero funcionalizado con dialdehído, soluble en agua, según la invención ventajosamente comprende entre 500 y 50.000 ppm de compuesto II basados en el peso total de los monómeros A y B (+ opcionalmente, monómero C) del polímero funcionalizado con dialdehído, soluble en agua, preferentemente entre 1.000 y 20.000 ppm, más preferentemente entre 2.000 y 10.000 ppm.

En el polímero funcionalizado con dialdehído (ventajosamente, glioxalado), soluble en agua, la proporción másica entre compuesto I y compuesto II está ventajosamente comprendida entre 0,01 y 100, preferentemente entre 0,1 y 10.

En una realización preferente según la invención, la cantidad de compuesto I es superior a la cantidad de compuesto II. De esta manera, la proporción másica entre compuesto I y compuesto II es ventajosamente superior a 1 e inferior o igual a 100, preferentemente superior a 1 e inferior o igual a 10.

Opcional

El polímero funcionalizado con dialdehído (ventajosamente, glioxalado), soluble en agua, puede comprender, además, por lo menos un entrecruzante. Este entrecruzante puede seleccionarse de monómeros insaturados de polietileno (que presentan como mínimo dos funciones insaturadas), tales como, por ejemplo, funciones vinílicas, especialmente ácido alílico o acrílico, o de los monómeros que presentan por lo menos dos funciones epoxi. Por ejemplo, pueden mencionarse metilén-bisacrilamida (MBA, por sus siglas en inglés), trialilamina, cloruro de tetralilamonio, bis-(N-acrilamida) de 1,2-dihidroxietileno, y mezclas de los mismos. Preferentemente, es metilén-bisacrilamida (MBA).

La cantidad de entrecruzante en el polímero funcionalizado con dialdehído, soluble en agua, está ventajosamente comprendida entre 5 y 5.000 ppm, respecto al peso total de monómeros A y B (+opcionalmente, monómero C) del polímero funcionalizado con dialdehído, soluble en agua, más preferentemente entre 50 y 3.000 ppm.

5 En una realización particular según la invención, el polímero funcionalizado con dialdehído (ventajosamente, glioxalado), soluble en agua, no comprende un entrecruzante.

10 El polímero funcionalizado con dialdehído (ventajosamente, glioxalado), soluble en agua, según la invención puede comprender, además, por lo menos un agente de transferencia, por ejemplo, seleccionado de metanol, alcohol isopropílico, hipofosfito sódico, 2-mercaptoetanol y mezclas de los mismos. Entre otros agentes de transferencia se incluyen los tipos xantato, ditiocarbonato, ditiocarbamto y tritiocarbonato, y mezclas de los mismos, preferentemente es hipofosfito sódico.

15 La cantidad de agente de transferencia en el polímero funcionalizado con dialdehído, soluble en agua, está ventajosamente comprendida entre 10 y 10.000 ppm, respecto al peso total de monómeros A y B (+opcionalmente, monómero C) del polímero funcionalizado con dialdehído, soluble en agua, más preferentemente entre 50 y 5.000 ppm.

20 En una realización particular según la invención, el polímero funcionalizado con dialdehído (ventajosamente, glioxalado), soluble en agua, no comprende un agente de transferencia.

Propiedades físicas del polímero base

25 El polímero base presenta un peso molecular medio en peso ventajosamente comprendido entre 1.000.000 y 25.000.000 daltons, preferentemente entre 2.000.000 y 15.000.000 daltons, más preferentemente entre 2.000.000 y 10.000.000 daltons, por ejemplo entre 3.000.000 y 10.000.000 daltons. Este es el peso molecular medio en peso.

30 El peso molecular medio en peso preferentemente se mide mediante cromatografía de permeación en gel acoplada con un detector de Malls.

El polímero base se obtiene y utiliza ventajosamente en forma líquida.

35 La viscosidad de la solución que comprende el polímero base está ventajosamente comprendida entre 1.000 y 50.000 cps, preferentemente entre 2.000 y 20.000 cps, por ejemplo entre 5.000 y 20.000 cps.

Origen renovable

40 En una realización preferente según la invención, el polímero funcionalizado con dialdehído (ventajosamente, glioxalado), soluble en agua, se prepara utilizando monómeros de origen por lo menos parcialmente renovable y no fósil.

45 En el contexto de la invención, la expresión "de origen renovable y no fósil" designa el origen del compuesto químico que se obtiene de biomasa o gas sintético ("syngas"), es decir, uno que es el resultado de una o más transformaciones químicas realizadas en una o más materias primas de origen natural y no fósil. Las expresiones "de origen biológico" y "de recursos biológicos" también pueden utilizarse para caracterizar el origen renovable y no fósil de un compuesto químico. El origen renovable y no fósil de un compuesto incluye materias primas renovables y no fósiles procedentes de la economía circular, y que han sido previamente recicladas, una o más veces, durante un procedimiento de reciclado de material procedente de biomasa, tal como, por ejemplo, material procedente de la despolimerización de polímero o de la transformación de aceite de pirólisis.

50 Según la invención, la expresión "por lo menos parcialmente de origen renovable y no fósil" se refiere a un contenido de carbono de origen biológico comprendido entre 5 % en peso y 100 % en peso respecto al peso total de carbono de dicho compuesto, preferentemente por lo menos 30 %, más preferentemente por lo menos 50 %, todavía más preferentemente por lo menos 70 %, más preferentemente por lo menos 90 % y todavía más preferentemente, por lo menos 100 % carbono de origen biológico.

55 En el contexto de la invención, la norma ASTM D6866-21, método b, se utiliza para caracterizar la naturaleza de origen biológico de un compuesto químico, y para determinar el contenido de origen biológico de dicho compuesto. El valor se expresa en porcentaje en peso de carbono de origen biológico respecto al peso total de carbono en dicho compuesto.

Gradiente

60 El polímero base y el polímero funcionalizado con dialdehído (ventajosamente, glioxalado), soluble en agua, según la invención son polímeros de gradiente.

Los polímeros con una estructura de gradiente son polímeros compuestos de por lo menos dos monómeros en los que el cambio de composición de monómeros es gradual, al contrario que los polímeros en bloque, que experimentan un cambio abrupto de composición, y al contrario que los polímeros aleatorios, que no experimentan un cambio continuo de composición. En el polímero de gradiente, debido al cambio gradual de composición a lo largo de la longitud de la cadena del polímero, se observa menor repulsión entre cadenas e intracadena.

El gradiente puede formarse mediante un gradiente espontáneo o forzado. La polimerización de gradiente espontáneo se debe a una diferencia en la reactividad de los monómeros. La polimerización de gradiente forzado implica variar la composición de monómeros introducidos durante el tiempo de polimerización.

Un método forzado comprende: (1) la introducción de una primera fracción de monómeros en un reactor, (2) la adición de por lo menos una fracción de monómero adicional ventajosamente diferente de la primera, y (3) la polimerización de los monómeros introducidos en el reactor. La polimerización de los monómeros se inicia con la introducción de la primera fracción.

La adición de la fracción de monómero adicional puede llevarse a cabo en paralelo a la introducción de la primera fracción de monómeros en el reactor (la introducción de fracciones puede, por lo tanto, iniciarse y finalizar simultáneamente). Alternativamente, el inicio de la alimentación del primer monómero (primera fracción) en el reactor puede preceder al inicio de la adición de una segunda fracción de monómero. Alternativamente, puede introducirse una primera y segunda fracción simultáneamente, aunque el tiempo requerido para añadir la segunda fracción puede ser mayor que el tiempo requerido para añadir la primera fracción al reactor. Esta realización también es aplicable a métodos con por lo menos 3 fracciones de monómero.

Según el método de la invención, el polímero funcionalizado con dialdehído (ventajosamente, glioxalado), soluble en agua, obtenido se forma mediante la adición secuencial de monómeros, es decir, es preferentemente un gradiente forzado.

El método según la invención comprende una primera fracción (F1) y por lo menos dos fracciones adicionales (F2 y F3). Por lo menos una de las fracciones F1, F2 y F3 del método es diferente de las demás fracciones. Preferentemente, las fracciones F1, F2 y F3 son diferentes. Por diferente fracción los presentes inventores se refieren a una fracción compuesta de monómeros diferentes (proporción y/o naturaleza de los monómeros) y/o de compuestos I y II (proporción y/o naturaleza de los compuestos I y II).

Método de polimerización

El método de polimerización secuencial del polímero funcionalizado con dialdehído (ventajosamente, glioxalado), soluble en agua, comprende las etapas siguientes:

- a) formación de una solución (S1) que comprende por lo menos una primera fracción (F1) que contiene (1) por lo menos un monómero seleccionado de los monómeros A y B, y (2) por lo menos un compuesto seleccionado de los compuestos I y II,
- b) polimerización 1 (PO1) de la fracción F1 para formar una solución de un primer polímero de gradiente (PG1),
- c) adición a la solución que comprende PG1, de una segunda fracción (F2) que contiene (1) por lo menos un monómero seleccionado de los monómeros A y B, y (2) por lo menos un compuesto seleccionado de los compuestos I y II,
- d) polimerización 2 (PO2) de la fracción F2 en PG1 con el fin de formar una solución de un segundo polímero de gradiente (PG2),
- e) adición, a la solución que comprende PG2 de una tercera fracción (F3) que contiene (1) por lo menos un monómero seleccionado de los monómeros A y B, y (2) por lo menos un compuesto seleccionado de los compuestos I y II,
- f) polimerización 3 (PO3) de la fracción F3 en PG2, con el fin de formar una solución que comprende un polímero base,
- g) dilución de la solución que comprende el polímero base y reacción entre el dialdehído o dialdehídos (ventajosamente, glioxal) y el polímero base para obtener un polímero funcionalizado con dialdehído (ventajosamente, glioxalado), soluble en agua, y por lo menos una de las fracciones F1, F2 o F3 contiene por lo menos un monómero A, por lo menos una de las fracciones F1, F2 o F3 contiene por lo menos un monómero B, por lo menos una de las fracciones F1, F2 o F3 contiene por lo menos un compuesto I y por lo menos una de las fracciones F1, F2 o F3 contiene por lo menos un compuesto II.

Dicho método puede comprender la adición de fracciones adicionales, aunque ninguna después de la etapa g) de reacción de dialdehído.

Es posible que los rendimientos mejorados de polímeros obtenidos según el método de la invención pueden deberse al hecho de que la polimerización se lleva a cabo secuencialmente y continuamente, es decir, sin interrupción.

Los presentes inventores utilizan el término "secuencialmente" para referirse a que la polimerización de los monómeros del polímero base ocurren en múltiples fracciones, sin que tampoco sean interrumpidas, es decir, se añaden fracciones continuamente y la polimerización no se detiene. Las diferentes etapas a) a f) se llevan a cabo secuencialmente. En otras palabras, puede verse (en una forma fluida) una primera fracción de monómeros y polimerizar para formar una primer polímero de gradiente PG1 que continúa polimerizándose con la fracción F2 para formar el polímero de gradiente PG2, el cual continúa polimerizándose con la fracción F3 con el fin de obtener, al final de la polimerización, el polímero base. Por lo menos una de las fracciones F1, F2 y F3 es diferente de las demás fracciones. Preferentemente, las fracciones F1, F2 y F3 son diferentes. La adición de fracciones diferentes durante el método de polimerización permite obtener un gradiente en la composición de polímero base.

En una realización particular, la polimerización puede detenerse después de PO1 y/o PO2 y continuarse en una localización diferente. En la presente realización, la fracción FX+1 (X=1 o 2) añadida al polímero de gradiente PGX formado durante la etapa o etapas anteriores, polimeriza e interactúa con PGX para formar PGX+1 y el procedimiento continúa en la etapa siguiente para obtener eventualmente el polímero base. La etapa g) se lleva a cabo en el polímero base una vez se ha completado la polimerización, consecutivamente hasta el final de la polimerización o en otro tiempo (posterior). Preferentemente, se lleva a cabo consecutivamente. En otras palabras, el polímero base utilizado para la etapa g) ya no continúa polimerizándose. Sin embargo, se somete a un postratamiento que modifica su estructura química. La etapa g) se lleva a cabo ventajosamente en un reactor diferente que el de la polimerización, ya que requiere la dilución de la solución que comprende el polímero base. La dilución del polímero base se lleva a cabo ventajosamente en agua.

En el método de polimerización según la invención, la suma total de los porcentajes molares de los monómeros de las diferentes fracciones es igual a la suma total de los porcentajes molares de los monómeros del polímero funcionalizado con dialdehído ((ventajosamente, glioxalado), soluble en agua.

Etapas a), formación de una solución (S1) que comprende una primera fracción (F1).

Solución (S1).

La solución S1 está compuesta típicamente de:

- un solvente,
- un iniciador,
- una primera fracción, F1.

El solvente ventajosamente es agua, o un solvente en el que sean solubles los monómeros y el polímero base. Preferentemente, el solvente es agua.

Los iniciadores de polimerización utilizados pueden ser cualesquiera compuestos que se disocian en radicales bajo las condiciones de polimerización, por ejemplo: peróxidos orgánicos, hidroperóxidos, peróxido de hidrógeno, persulfatos, compuestos azo y parejas redox. Resulta preferente la utilización de iniciadores solubles en agua. En algunos casos, resulta ventajoso utilizar mezclas de diversos iniciadores de polimerización, por ejemplo, mezclas de catalizadores redox y de compuestos azo. Preferentemente, son persulfatos.

En una realización particular, la solución S1 se forma mediante la mezcla del solvente, el iniciador y la fracción F1 en un tanque de polimerización.

En la presente realización particular, la fracción F1 puede añadirse de una vez, en varias adiciones, o verse (en una forma fluida), es decir, progresiva y continuamente (por ejemplo, gota a gota) en la mezcla de solvente/iniciador. Preferentemente, la fracción F1 se añade de una vez al tanque de polimerización.

En una realización particular de la invención, el iniciador y la fracción F1 se vierten (en una forma fluida) en un tanque de polimerización que comprende el solvente. Pueden añadirse por separado, o mezclarse previamente. Preferentemente, se añaden por separado.

En una realización preferente de la invención, el iniciador se añade continuamente durante todo el procedimiento de polimerización. En este caso, el iniciador se añade ventajosamente en paralelo a las diferentes fracciones, durante las diferentes etapas de polimerización y durante las posibles etapas de envejecimiento de los diferentes polímeros de gradiente (PG1 y PG2) y del polímero base.

En la presente realización preferente de la invención, la duración del vertido del iniciador está comprendida entre 50 minutos y 560 minutos, preferentemente entre 130 minutos y 430 minutos.

Primera fracción (F1).

Ventajosamente, la fracción F1 comprende entre 10 % y 45 % en peso de monómero (A y/o B, +opcionalmente C) respecto al peso total de monómero (A+B+opcionalmente C) del polímero funcionalizado con dialdehído, soluble en agua, preferentemente entre 15 % y 40 % en peso.

5 La fracción F1 ventajosamente comprende entre 0 % y 65 % molar de monómeros A (ventajosamente, catiónicos), preferentemente entre 5 % y 55 % molar, respecto al número total de moles de monómeros en la fracción F1.

La fracción F1 ventajosamente comprende entre 35 % y 100 % molar de monómeros no iónicos B, preferentemente entre 45 % y 95 %, respecto al número total de moles de monómeros en la fracción F1.

10 La fracción F1 ventajosamente comprende entre 250 y 30.000 ppm de compuesto I respecto al peso total de monómeros A y B (+opcionalmente monómero C) del polímero funcionalizado con dialdehído (ventajosamente, glioxalado), soluble en agua, preferentemente entre 500 y 10.000 ppm, más preferentemente entre 1.000 y 7.000 ppm.

15 La fracción F1 ventajosamente comprende entre 250 y 30.000 ppm de compuesto II respecto al peso total de monómeros A y B (+opcionalmente monómero C) del polímero funcionalizado con dialdehído (ventajosamente, glioxalado), soluble en agua, preferentemente entre 500 y 10.000 ppm, más preferentemente entre 1.000 y 5.000 rpm.

20 Los diferentes monómeros y compuestos incluidos en la fracción F1 se añaden ventajosamente en la forma de soluciones. Estas soluciones pueden añadirse por separado o en una mezcla al tanque de polímero, de una vez, en varias adiciones o verterse (en una forma fluida), es decir, gota a gota, con el fin de formar la solución S1. Preferentemente, la adición se lleva a cabo en forma de una mezcla y de una vez.

25 Al verter la fracción F1 (en una forma fluida), el vertido ventajosamente requiere entre 10 minutos y 80 minutos, preferentemente entre 40 minutos y 70 minutos.

En una realización preferente, la fracción F1 se prepara en el reactor (tanque de polimerización) antes de la adición de iniciador.

30 En una realización preferente, la fracción F1 contiene por lo menos un monómero A, por lo menos un monómero B, por lo menos un compuesto I y por lo menos un compuesto II.

Etap a), polimerización de fracción F1 para formar un primer polímero de gradiente (PG1).

35 *Polimerización 1 (PO1).*

Previamente a la polimerización PO1, la atmósfera en el tanque de polimerización puede sustituirse por un gas inerte, tal como, por ejemplo, nitrógeno o argón.

40 La polimerización PO1 es generalmente una polimerización por radicales libres. Pueden utilizarse iniciadores de polimerización, en particular iniciadores que se disocian en radicales bajo condiciones de polimerización.

45 La polimerización PO1 se inicia generalmente a una temperatura comprendida entre 70 °C y 90 °C, preferentemente entre 75 °C y 85 °C; a continuación, la temperatura de polimerización se controla utilizando medios de enfriamiento de manera que no exceda 95 °C.

La polimerización PO1 normalmente dura entre 10 y 80 minutos, preferentemente entre 40 y 70 minutos.

50 Ventajosamente, la polimerización se inicia ventajosamente cuando los primeros monómeros, el solvente y el iniciador están en contacto; en otras palabras, la duración de la polimerización PO1 ventajosamente corresponde a la duración del vertido de la fracción F1.

Polímero de gradiente (PG1).

55 Al final de la polimerización PO1, se obtiene un polímero de gradiente (PG1).

En una realización particular según la invención, el polímero de gradiente PG1 se deja que envejezca entre 5 y 60 minutos, preferentemente entre 10 y 30 minutos.

60 La expresión "dejar que envejezca" se refiere a que se mantiene la temperatura del medio entre 80 °C y 90 °C después del final de la polimerización con el fin de permitir un incremento de la viscosidad mediante fenómenos de ramificación interna del polímero. Esta definición de envejecimiento se aplica a todas las etapas del método de polimerización.

Etap a): adición de una segunda fracción (F2) a la solución que comprende PG1.

65 *Segunda fracción (F2).*

Ventajosamente, la fracción F2 comprende entre 30 % y 80 % en peso de monómero (A y/o B +opcionalmente C) respecto al peso total de monómero (A+B+opcionalmente C) del polímero funcionalizado con dialdehído (ventajosamente, glioxalado), soluble en agua, preferentemente entre 40 % y 70 % en peso.

La fracción F2 ventajosamente comprende entre 0 % y 50 % molar de monómeros A (ventajosamente, catiónicos), preferentemente entre 0 % y 40 % molar, respecto al número total de moles de monómeros en la fracción F2.

La fracción F2 ventajosamente comprende entre 0 % y 100 % molar de monómeros no iónicos B, preferentemente entre 60 % y 100 % molar, respecto al número total de moles de monómeros en la fracción F2.

La fracción F2 ventajosamente comprende entre 250 y 30.000 ppm de compuesto I respecto al peso total de A y monómeros A y B (+opcionalmente monómero C) del polímero funcionalizado con dialdehído (ventajosamente, glioxalado), soluble en agua, preferentemente entre 500 y 10.000 ppm, más preferentemente entre 1.000 y 5.000 ppm.

La fracción F2 ventajosamente comprende entre 250 y 30.000 ppm de compuesto II en relación con el peso total de monómeros A y B (+opcionalmente monómero C) del polímero funcionalizado con dialdehído (ventajosamente, glioxalado), soluble en agua, preferentemente entre 500 y 10.000 ppm, más preferentemente entre 1.000 y 5.000 ppm.

Los diferentes monómeros y compuestos incluidos en la fracción F2 se añaden ventajosamente en la forma de soluciones. Estas soluciones pueden añadirse por separado o en mezcla en el tanque de polímero, de una vez, en varias adicionales o verterse (en una forma fluida). Preferentemente, la adición se lleva a cabo en forma de una mezcla y se vierte (en una forma fluida).

Al verter la fracción F2 (en una forma fluida), el vertido ventajosamente dura entre 10 y 100 minutos, preferentemente entre 30 y 90 minutos.

La adición de la fracción F2 en una forma fluida (por ejemplo, gota a gota) permite controlar la exotermicidad de la reacción, que de otro modo podría ser excesivamente elevada incluso al utilizar un agente enfriador.

En una realización preferente, la fracción F2 contiene por lo menos un monómero A, por lo menos un monómero B, por lo menos un compuesto I y por lo menos un compuesto II.

Etapa d): polimerización de la fracción F2 en PG1 para formar un segundo polímero de gradiente (PG2).

Polimerización (PO2).

La polimerización PO2 se lleva a cabo como una continuación de la polimerización PO1; se lleva a cabo bajo las mismas condiciones de tiempo y temperatura (ventajosamente 70 °C a 90 °C).

La polimerización PO2 ventajosamente durante entre 10 y 100 minutos, preferentemente entre 30 y 90 minutos.

La polimerización PO2 se inicia con la adición de los primeros monómeros de fracción F2.

Ventajosamente, la duración de la polimerización PO2 corresponde a la duración del vertido de la fracción F2.

Polímero de gradiente (PG2).

Al final de la polimerización PO2, se obtiene un polímero de gradiente (PG2).

En una realización particular de la invención, el polímero de gradiente PG2 se deja envejecer entre 5 y 60 minutos, preferentemente entre 10 y 30 minutos.

Etapa e): adición de una tercera fracción (F3) a la solución que comprende PG2.

Fracción F3.

Ventajosamente, la fracción F3 comprende entre 5 % y 40 % en peso de monómero (A y/o B, +opcionalmente C) respecto al peso total de monómero (A+B+opcionalmente C) del polímero funcionalizado con dialdehído (ventajosamente, glioxalado), soluble en agua, preferentemente entre 10 % y 30 % en peso.

La fracción F3 ventajosamente comprende entre 0 % y 50 % molar de monómeros A (ventajosamente, catiónicos), preferentemente entre 0 % y 35 % molar, respecto al número total de moles de monómeros en la fracción F3.

La fracción F3 ventajosamente comprende entre 50 % y 100 % molar de monómeros no iónicos B, preferentemente entre 65 % y 100 % molar, respecto al número total de moles de monómeros en la fracción F3.

La fracción F3 ventajosamente comprende entre 0 y 10.000 ppm de compuesto I respecto al peso total de monómeros A y B (+opcionalmente monómero C) del polímero funcionalizado con dialdehído (ventajosamente, glioxalado), soluble en agua, preferentemente entre 10 y 5000 ppm, más preferentemente entre 20 y 1.000 ppm.

La fracción F3 ventajosamente comprende entre 0 y 10.000 ppm de compuesto II respecto al peso total de monómeros A y B (+opcionalmente monómero C) del polímero funcionalizado con dialdehído (ventajosamente, glioxalado), soluble en agua, preferentemente entre 0 y 1.000 ppm.

Los diferentes monómeros y compuestos incluidos en la fracción F3 se añaden ventajosamente en la forma de soluciones. Estas soluciones pueden añadirse por separado o en mezcla al tanque de polímero, de una vez, en varias adiciones o verterse (en una forma fluida), es decir, gota a gota. Preferentemente, la adición se realiza en mezcla y se vierte (en una forma fluida).

Al verter la fracción F3 (en una forma fluida), el vertido dura ventajosamente entre 10 y 100 minutos, preferentemente entre 30 y 90 minutos.

La adición de la fracción F3 en una forma fluida (por ejemplo, gota a gota) permite controlar la exotermicidad de la reacción, que de otro modo podría ser excesivamente alta incluso al utilizar un agente enfriador.

En una realización preferente, la fracción F3 contiene por lo menos un monómero B y por lo menos un compuesto I.

En una realización, la cantidad de compuesto I en la fracción F3 es inferior a 500 ppm, preferentemente inferior a 300 ppm, preferentemente inferior a 200 ppm y todavía más preferentemente, inferior a 100 ppm.

Dicha pequeña cantidad permite alcanzar las propiedades físicas y únicas deseadas del polímero base y posteriormente del polímero funcionalizado con dialdehído, soluble en agua.

Etapa f): polimerización de la fracción F3 en PG2 para formar un polímero funcionalizado con dialdehído y soluble en agua.

Polimerización (PO3).

Se llevó a cabo la polimerización PO3 como continuación de la polimerización PO2; se llevo a cabo bajo las mismas condiciones de tiempo y temperatura que PO2 (ventajosamente, 70 °C a 90 °C durante 10 a 100 minutos, preferentemente entre 30 y 90 minutos).

La polimerización PO3 se inicia con la adición de los primeros monómeros de fracción F3.

Ventajosamente, la duración de la polimerización PO3 se corresponde con la duración del vertido de fracción F3.

Al final de la polimerización PO3, se obtiene el polímero base.

En una realización particular según la invención, se deja que el polímero base envejezca durante 5 a 60 minutos, preferentemente 10 a 30 minutos, antes de la eliminación de los monómeros residuales.

La reacción se detiene mediante la adición de un exceso de iniciador y/o de agua; esta etapa se utiliza para eliminar los posibles monómeros residuales presentes en la solución que comprende el polímero base.

Etapas opcionales

El método según la invención puede comprender, además, etapas adicionales y no se encuentra limitado a las etapas descritas anteriormente.

En una realización particular de la invención, el método de polimerización según la invención puede comprender la adición de fracciones adicionales que constituyen el polímero base.

En una realización preferente de la invención, se deja que el polímero base envejezca entre 10 y 100 minutos después de la etapa f) de polimerización PO3 y antes de la etapa g), preferentemente entre 30 y 90 minutos. En el caso de la adición de fracciones suplementarias, el envejecimiento se lleva a cabo después de la última etapa de polimerización y antes de la etapa g).

En una realización particular de la invención, se añade un entrecruzante y/o agente de transferencia durante por lo menos una de las etapas descritas anteriormente.

En una realización particular de la invención, el entrecruzante se añade en la fracción F1 y/o en la fracción F2.

En el caso de que se añada un entrecruzante, se selecciona ventajosamente de los entrecruzantes citados anteriormente.

5 Al añadir un entrecruzante, la cantidad del mismo es ventajosamente de entre 5 y 5.000 ppm respecto al peso total del polímero funcionalizado con dialdehído (ventajosamente, glioxalado), soluble en agua (monómeros A, B y opcionalmente C), preferentemente entre 50 y 3.000 ppm.

10 En una realización particular de la invención, el agente de transferencia se añade en la fracción F1 y/o en la fracción F2.

En el caso de que se añada un agente de transferencia, se selecciona ventajosamente de los agentes de transferencia citados anteriormente.

15 Al añadir un agente de transferencia, la cantidad del mismo está ventajosamente comprendida entre 10 y 10.000 ppm respecto al peso total del polímero funcionalizado con dialdehído (ventajosamente, glioxalado), soluble en agua (monómeros A, B y opcionalmente C), preferentemente entre 50 y 5.000 ppm.

20 *Etapas g): dialdehidación (ventajosamente, glioxalación) del polímero base.*

Ventajosamente, la reacción de funcionalización con dialdehído (ventajosamente, glioxalación) comprende por lo menos las etapas sucesivas siguientes:

25 g1) dilución (ventajosamente en agua) de la solución que comprende el polímero base, con el fin de formar una solución diluida de polímero base (SD1),

g2) opcionalmente ajuste del pH de SD1 a por lo menos 10,

g3) adición de por lo menos un dialdehído a la solución obtenida en la etapa g1) o g2), para formar una solución diluida (SD2),

30 g4) opcionalmente, acidificación a un pH comprendido entre 2 y 4, preferentemente entre 2,5 y 3,5, de la solución obtenida en la etapa g3) con el fin de formar una solución diluida (SD3).

Ventajosamente, en la etapa g1), la cantidad de polímero base en la solución diluida (SD1) está comprendida entre 1 % y 15 % en peso, preferentemente entre 2 % y 13 %. La dilución se lleva a cabo ventajosamente en agua.

35 Ventajosamente, el dialdehído, añadido en la etapa g3), se selecciona del grupo que comprende: glioxal, glutaraldehído, furano-dialdehído, adipaldehído, succinaldehído, almidón dialdehído, 2,2-dimetoxiacetaldehído, compuestos diepoxi y mezclas de los mismos. Preferentemente, es glioxal.

40 Ventajosamente, la concentración en masa de dialdehído está comprendida entre 5 % y 30 % respecto al peso total de monómeros A y B (opcionalmente C), preferentemente entre 10 % y 25 %, más preferentemente, entre 15 % y 20 %.

45 Ventajosamente, la etapa g3) se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 19 °C y 26 °C en un reactor bajo agitación. Preferentemente, y después de g2), el pH al inicio de la adición del dialdehído se mantiene entre 10 y 11, por ejemplo, con 10 % en peso de una solución de sosa en agua. A la reacción entre el dialdehído y el polímero base en la etapa g3) sigue un incremento de la viscosidad de la solución acuosa.

50 En una realización particular según la invención, en el caso de que no se lleve a cabo g2), el pH se ajusta a por lo menos 8 al final de la etapa g3), por ejemplo, con un 10 % en peso de solución de sosa en agua, manteniendo el pH durante toda la etapa g3).

En una realización particular de la invención, la solución diluida (SD2) se utiliza e inyecta directamente en la pulpa de papel.

55 La etapa g3) ventajosamente durante entre 2 y 90 minutos, preferentemente, entre 5 y 75 minutos.

Una vez se ha alcanzado la viscosidad deseada, puede llevarse a cabo la etapa g4).

60 La etapa g4) se lleva a cabo preferentemente a una temperatura comprendida entre 19 °C y 26 °C en un reactor, preferentemente bajo agitación, mediante la adición de ácido, por ejemplo, de ácido sulfúrico concentrado.

Ventajosamente, la reacción de dialdehidación (ventajosamente, glioxalación) se monitoriza mediante la medición de la viscosidad, turbidez, delta P, etc.

65 Al final de la etapa g4) o g3), se obtiene el polímero funcionalizado con dialdehído (ventajosamente, glioxalado), soluble en agua.

En una realización particular de la invención, la etapa g) comprende la etapa g5), que comprende la adición de por lo menos un dialdehído a la solución obtenida en la etapa g4).

5 Ventajosamente, el dialdehído se selecciona del grupo anteriormente descrito, preferentemente, es igual que en la etapa g3).

10 En una realización particular y ventajosamente, la concentración en masa de dialdehído añadido en la etapa g3) y g5) está comprendida entre 5 % y 30 % respecto al peso total de monómeros A y B (opcionalmente C), preferentemente entre 10 % y 25 %, más preferentemente entre 15 % y 20 %.

Ventajosamente, la concentración en masa añadida en la etapa g3) es la igual a la concentración en masa añadida en la etapa g5).

15 En una realización particular de la invención, se hace reaccionar un compuesto de microcelulosa con el polímero funcionalizado con dialdehído (ventajosamente, glioxalado), soluble en agua.

20 La mezcla de microcelulosa/polímero funcionalizado con dialdehído, soluble en agua, seguidamente puede añadirse como un aditivo a la pulpa de papel en lugar del polímero (solo) funcionalizado con dialdehído, soluble en agua, según la invención en todas las realizaciones particulares descritas anteriormente.

Ventajosamente, el compuesto de microcelulosa se selecciona de celulosa nanofibrilada, celulosa microfibrilada, celulosa nanocristalina y nanocelulosa.

25 Ventajosamente, entre 10 % y 100 % en peso del compuesto de microcelulosa se añade al polímero funcionalizado con dialdehído (ventajosamente, glioxalado), soluble en agua, respecto al peso del polímero funcionalizado con dialdehído (ventajosamente, glioxalado), soluble en agua, preferentemente entre 10 % y 50 %.

30 Aunque se prepara en solución, el polímero funcionalizado con dialdehído, soluble en agua, de la invención puede utilizarse en forma sólida. En la práctica, se obtiene la forma sólida, entre otros modos, mediante métodos que consisten en el secado de la solución de la etapa g). Estos principios técnicos de aislamiento sólido/líquido son los del secado mediante atomización o pulverización (que consiste en crear una nube de gotas finas en una corriente gaseosa caliente durante un periodo de tiempo controlado), de secado en tambor, en secadores de lecho fluidizado, etc.

35 *Método de fabricación de papel.*

40 La presente invención se refiere, además, a un método de fabricación de papel o cartón, que comprende (1) la adición de un polímero funcionalizado con dialdehído (ventajosamente, glioxalado), soluble en agua, según la invención a una suspensión acuosa de fibras, y (2) la formación de una hoja de papel o cartón. De esta manera, la invención se refiere a la utilización de un polímero funcionalizado con dialdehído (ventajosamente, glioxalado), soluble en agua, en un método de fabricación de papel.

45 Las diferentes etapas en un método de producción de papel, cartón o similar son conocidas y cumplen con técnicas que son parte de los conocimientos que posee el experto en la materia, por lo que no resulta necesario describirlas en mayor detalle, debido a que son conocimientos habituales del experto en la materia. En caso necesario, puede hacerse referencia a la obra "Handbook for Pulp & Paper Technologists", 4a edición, G.A. Smook.

50 Según la invención, el polímero funcionalizado con dialdehído (ventajosamente, glioxalado), soluble en agua, se añade en el procedimiento de fabricación de papel, antes o después de la formación de la hoja de papel, cartón o similar. De esta manera, la puesta en contacto del material de celulosa con el polímero de la invención puede realizarse de diferentes maneras y, en particular, de acuerdo con los métodos habituales conocidos por el experto en la materia.

55 El polímero funcionalizado con dialdehído (ventajosamente, glioxalado), soluble en agua, puede añadirse al material de celulosa en la forma de una solución acuosa diluida o no diluida. Puede aplicarse mediante una técnica de impregnación o puede añadirse directamente a la suspensión fibrosa en cualquier punto del método para producir papel en el que se introducen habitualmente agentes de resistencia en seco.

60 De esta manera, el polímero según la invención puede introducirse en la pulpa gruesa o en la pulpa fina. Puede añadirse en la bomba de mezcla, antes de la caja de entrada o el tamiz de filtración. Preferentemente, el polímero se introduce antes de la caja de entrada.

65 Preferentemente, el polímero según la invención se inyecta industrialmente en la suspensión fibrosa, es decir, antes de su dilución con el agua de la pulpa (pulpa gruesa). La consistencia de la pulpa es del orden de 1 % a 5 % en peso de las fibras de celulosa.

El método de fabricación de papel según la invención puede implementarse con cualquier tipo de pulpa de papel, tal como, por ejemplo, pulpa de fibra virgen (Kraft, bisulfito), fibras recicladas, pulpas destintadas, pulpas mecánicas y termomecánicas.

5 El polímero funcionalizado con dialdehído (ventajosamente, glioxalado), soluble en agua, se añade ventajosamente antes de la formación de la hoja, directamente en la suspensión fibrosa.

Puede añadirse en un único punto de inyección, o en dos puntos de inyección.

10 El método de fabricación de papel según la invención puede incluir, además, la adición de otros aditivos y/o polímeros, según las necesidades; a título de ejemplo y no limitativo, se pueden citar: biocidas, coagulantes, agentes de retención, floculantes, almidón, etc.

Uso

15 La presente invención se refiere, además, a la utilización de dicho polímero funcionalizado con dialdehído (ventajosamente, glioxalado), soluble en agua, en la recuperación de hidrocarburos (petróleo y/o gas); en el perforado o cementación de pozos; en la estimulación de pozos de hidrocarburos (petróleo y/o gas), por ejemplo, en el fracturado hidráulico, conformación y desvío; en el procesamiento de aguas de circuito abierto, cerrado o semicerrado; en el tratamiento de mostos de fermentación; en el tratamiento de lodos residuales; en la construcción; en el tratamiento de la madera; en el tratamiento de composiciones hidráulicas (hormigón, cemento, mortero y agregados); en la industria minera; en la formulación de productos cosméticos; en la formulación de detergentes; en la fabricación textil; en el sector geotérmico; en la fabricación de toallas sanitarias; o en la agricultura.

20 La invención se refiere, además, a la utilización del polímero funcionalizado con dialdehído (ventajosamente, glioxalado), soluble en agua, como floculante, coagulante, agente ligante, agente de fijación, agente reductor de la viscosidad, agente espesante, agente de absorción, agente reductor de la fricción, agente de drenaje, agente de retención de la carga, agente deshidratante, agente acondicionador, agente estabilizante, agente de fijación, agente formador de película, agente de encolado, agente superplastificante, inhibidor de arcilla o dispersante.

25 La invención y las ventajas derivadas de la misma resultarán más evidentes en los ejemplos siguientes, proporcionados con el fin de ilustrar la invención, y de una manera no limitativa.

Ejemplos

30 Lista de abreviaturas:

DADMAC: cloruro de dialildimetilamonio (monómero A)
AMD: arilamida (monómero B)
35 DMAM: dimetilacrilamida (compuesto II)
SMS: sulfonato de metalilsodio (compuesto I)
SPS: persulfato sódico (iniciador de polimerización)
MBA: bisacrilamida de metileno (agente entrecruzante)
PEI: polietilenimina

Descripción de la caracterización mediante GPC-Malls del peso molecular.

40 La cromatografía de permeación en gel (GPC, por sus siglas en inglés) es un método que permite la separación de las macromoléculas según su volumen hidrodinámico; está acoplado a un detector Malls, haciendo posible medir la difusión de la luz en múltiples ángulos.

Los polímeros sintetizados se analizan bajo las condiciones siguientes:

45 - Instrumento: GPC-2
50 - Columnas: Shodex SB-807-HQ y SB-805 adaptado
- Método:
* Temperatura: 30 °C
* Fase móvil: NaNO₃ 0,5 M, HEPES (pH=8), 100 ppm de Na₃
* Inyección: 100 µl
55 * Caudal: 0,3 ml/min
* Detección:
(i) Detector de difusión lumínica (MALS): masa molar absoluta
(ii) Refractometría (RI): concentración

60 Se midió la viscosidad utilizando un viscosímetro de Brookfield, a 25 °C, con un módulo Brookfield LVI, velocidad: 60 rpm.

Preparación de los polímeros 1 a 3 según la invención (INV).

Polímero base 1 (P1)

Primera secuencia: polímero de gradiente, PG1.

En un reactor de 1 litro dotado de un agitador mecánico, un termómetro, un condensador y una varilla sumergible para gas nitrógeno, se introduce una primera fracción F1 en el reactor, que comprende 140 g de agua, 89,3 g de acrilamida (al 50 % en peso en agua), 16,7 g de cloruro de dialildimetilamonio (al 64 % en peso en agua), 1 g de ácido cítrico, 0,5 g de dimetilacrilamida y 0,87 g de sulfonato de metililsodio. Se calentó el medio y se mantuvo a una temperatura de entre 79 °C y 81 °C utilizando un baño de agua. La adición de 0,05 g de persulfato sódico hace posible arrancar este iniciador y empezar la polimerización de los monómeros (PO1) con el fin de formar un primer polímero de gradiente, PG1.

Segunda secuencia: polímero de gradiente, PG2.

Cuando finaliza la reacción exotérmica, se inicia el vertido: se añade un iniciador (44 g de SPS al 0,33 % en peso en agua) durante 130 minutos y, simultáneamente, una segunda fracción F2, que consiste en 24,3 g de agua, 178,6 g de acrilamida (al 50 % en peso en agua), 16,7 g de DADMAC (64 % en peso en agua), 0,5 g de dimetilacrilamida y 0,41 g de sulfonato de metililsodio, durante 50 minutos. Una vez se ha vertido la fracción F2, se deja que el polímero de gradiente PG2 envejezca durante 10 minutos (la polimerización PO2 para formar el polímero de gradiente PG2 tiene lugar durante el vertido de la fracción F2 y durante el envejecimiento).

Tercera secuencia: polímero base 1 (P1).

A continuación, la tercera fracción F3, que consistía en 115,6 g de agua, 89,3 g de acrilamida (al 50 % en peso en agua), 0,01 g de sulfonato de metililsodio, se vertió a lo largo de 60 minutos. Al final de la adición de fracción F3, se dejó que el polímero envejeciese durante 10 minutos (la polimerización PO3 para formar el polímero tiene lugar durante el vertido de la fracción F3 y durante el envejecimiento).

Una vez completado el envejecimiento, se añadieron 140 g de agua, así como 0,15 g de persulfato sódico. Tras alcanzar la viscosidad deseada, se detuvo la reacción mediante la adición de 0,6 g de bisulfito sódico (al 40 % en peso en agua) y 140 g de agua. Se aplicó un nuevo envejecimiento de 60 minutos antes del enfriamiento. La solución que comprendía el polímero base 1 (P1) presentaba un pH de 3,5, una materia activa de 20 % en peso, una viscosidad de 4.100 cps y un peso molecular obtenido mediante GPC-Malls de 4.300.000 Da.

Glioxalación del polímero base 1 (P1) según la invención (P1-A/B (INV)).

Polímero 1-A (P1-A).

Se introdujeron 64 g de polímero base 1 (P1) y 728 g de agua en un reactor de 1 litro dotado de un agitador mecánico. El reactor estaba dotado de una sonda de pH. Tras 10 minutos de agitación, se ajustó el pH a 10,3 con una solución de sosa al 10 % en peso en agua. Se mantuvo la temperatura entre 20 °C y 22 °C. Se añadieron 8 g de glioxal (al 40 % en peso en agua). Una comprobación del pH y el seguimiento de la viscosidad hicieron posible obtener un producto de 39 cps tras 58 minutos de tiempo de reacción. Una vez alcanzada la viscosidad deseada, se detuvo la reacción mediante reducción del pH a menos de 3,5 mediante la adición de H2SO4 (al 92 % en peso en agua) y se obtuvo el polímero 1-A (P1-A) según la invención.

Polímero 1-B (P1-B).

El protocolo para la preparación de polímero 1-A se reprodujo mediante modificación de la cantidad de glioxal añadido; se obtuvo el polímero 1-B (P1-B) según la invención. Se resume la composición en la Tabla 2.

Polímeros base 2 y 3 (P2 y P3).

Se reprodujo el protocolo para la preparación de polímero 1 mediante modificación de la composición de las diferentes fracciones, con el fin de preparar los polímeros base 2 (P2) y 3 (P3) según la invención. Las composiciones de las diferentes fracciones utilizadas para obtener dichos polímeros base se resumen en la Tabla 1a.

Glioxalación de polímeros base 2 y 3 (P2-A/B y P3-A/B) según la invención (INV).

El protocolo para la preparación de polímero 1-A/B se reprodujo mediante modificación de la cantidad de glioxal añadida, con el fin de obtener los polímeros 2-A, 2-B, 3-A y 3-B. Se resumen sus composiciones en la Tabla 2.

Preparación de polímeros 4 a 7 de ejemplo comparativo (CE1 a CE4).

Polímero 4 (CE1).

Se preparó este polímero en una secuencia.

En un reactor de 1 litro dotado de un agitador mecánico, un termómetro, un condensador y una varilla sumergible para gas nitrógeno, se introdujeron 526 g de agua, 33,1 g de DADMAC (al 64 % en peso en agua). Se ajustó el pH a 2,5 con H₂SO₄. Se calentó el medio y se mantuvo a una temperatura de entre 79 °C y 81 °C utilizando un baño de agua. Se incorporaron 357,8 g de acrilamida (al 50 % en peso en agua) mediante vertido continuo a lo largo de 90 minutos y una solución de persulfato sódico mediante vertido durante 90 minutos. Tras 10 minutos de envejecimiento, se añadieron 0,6 g de bisulfito sódico (al 40 % en peso en agua) para causar la reacción de los posibles monómeros residuales. Se aplicó un nuevo periodo de envejecimiento de 60 minutos antes del enfriamiento. La solución que comprendía el polímero base 4 (CE1) obtenido presentaba un pH de 5,0, una materia activa de 20,1 % en peso, una viscosidad de 4.100 cps y un peso molecular obtenido mediante GPC-Malls de 429.000 Da.

Glioxalación de polímero 4 (CE1-A/B).

Se reprodujo el protocolo para la preparación de polímero 1-A a la vez que se variaba la cantidad de glioxal añadida. Se obtuvieron los polímeros glioxalados comparativos 4-A (CE1-A) y 4-B (CE1-B); se resumen sus composiciones en la Tabla 2.

Polímero 5 (CE2).

Se obtuvo el polímero 5 (CE2) de acuerdo con el Ejemplo 4 del documento n.º FR2987375.

Glioxalación del polímero 5 (CE2-A/B).

Se reprodujo el protocolo para la preparación de polímero 1-A a la vez que se variaba la cantidad de glioxal añadida. Se obtuvieron los polímeros 5-A (CE2-A) y 5-B (CE2-B); se resumen sus composiciones en la Tabla 2.

Polímero 6 (CE3).

Se obtuvo el polímero 6 de acuerdo con el Ejemplo 12 del documento n.º FR2987375.

Glioxalación de polímero 6 (CE3-A/B).

Se reprodujo el protocolo para la preparación de polímero 1-A a la vez que se variaba la cantidad de glioxal añadida. Se obtuvieron los polímeros 6-A (CE3-A) y 6-B (CE3-B); se resumen sus composiciones en la Tabla 2.

Polímero 7 (CE4-A/B).

Se preparó el polímero 7 (CE4) de acuerdo con el mismo protocolo que para el polímero 1, aunque en solo 2 secuencias. Las composiciones de las diferentes fracciones del procedimiento de polimerización para preparar los polímeros base 1 a 3 según la invención (P1 a P3) y los ejemplos comparativos de polímeros base (CE1 a CE4) se resumen en la Tabla 1a.

En dicha Tabla 1a, el contenido de monómero, descrito en cada fracción, representa el porcentaje de peso molar del monómero AMD (o DADMAC) respecto al peso molar total del monómero correspondiente en las fracciones totales. De esta manera, la suma de los porcentajes de monómero AMD, por ejemplo, en las tres fracciones es igual a 100 %.

El contenido de los compuestos I (SM) y II (DMAM) se expresa en ppm en peso respecto al peso total del monómero o monómeros en las tres fracciones.

Tabla 1a: composiciones de la fracción o fracciones del procedimiento de polimerización para obtener los polímeros base P1 a P3 según la invención (P1-P3 (INV)) y ejemplos comparativos P4 a P7 (CE1 a CE4).

	Cantidad de los compuestos en F1 (en peso)		Cantidad de los compuestos en F2 (en peso)		Cantidad de los compuestos en F3 (en peso)	
	P1 (INV)	AMD	25 %	AMD	50 %	AMD
DADMAC		50 %	DADMAC	50 %		
DMAM		2500 ppm	DMAM	2500 ppm		
SMS		4351 ppm	SMS	2050 ppm	SMS	50 ppm

(continuación)

	Cantidad de los compuestos en F1 (en peso)		Cantidad de los compuestos en F2 (en peso)		Cantidad de los compuestos en F3 (en peso)	
	P2 (INV)	AMD	25 %	AMD	50 %	AMD
DADMAC		50 %	DADMAC	50 %		
DMAM		2543 ppm	DMAM	2543 ppm	SMS	51 ppm
SMS		3459 ppm	SMS	1678 ppm		
P3 (INV)	AMD	25 %	AMD	50 %	AMD	25 %
	DADMAC	50 %	DADMAC	50 %		
	DMAM	2580 ppm	DMAM	2580 ppm	SMS	52 ppm
	SMS	2064 ppm	SMS	981 ppm		
P4 (CE1)	DADMAC	100 %	-	-	-	
	AMD	100 %				
P5 (CE2)	DADMAC	100 %	AMD	100 %	-	
	PEI	1000 rpm	MBA			
P6 (CE3)	DADMAC	100 %	AMD	100 %	-	
	PEI	1000 rpm	MBA	1000 ppm		
P7 (CE4)	AMD	50 %	AMD	50 %	-	
	DADMAC	50 %	DADMAC	50 %		
	DMAM	2500 ppm	DMAM	2500 ppm		
	SMS	4401 ppm	SMS	2050 ppm		

5 Las propiedades físicoquímicas de dichos polímeros base obtenidos se describen en la Tabla 1b, a continuación:

Tabla 1b: propiedades físicoquímicas de los polímeros base P1 a P3 según la invención y de los ejemplos comparativos CE1 a CE4.

	Proporción molar del monómero o monómeros en el polímero base (% molar)	Viscosidad (cps)	Peso molecular, Pm (Da)
P1 (INV)	AMD/DADMAC 95/5	4.100	4.300.000
P2 (INV)	AMD/DADMAC 85/15	4.900	4.190.000
P3 (INV)	AMD/DADMAC 70/30	3.500	2.650.000
P4 (CE1)	AMD/DADMAC 95/5	4.100	429.000
P5 (CE2)	AMD/DADMAC 85/15	3.700	440.000
P6 (CE3)	AMD/DADMAC 70/30	4.500	610.000
P7 (CE4)	AMD/DADMAC 95/5	4.020	515.000

10 La Tabla 2 describe la viscosidad y la composición de los polímeros glioxalados 1 a 3 según la invención (P1-A a P3-B) y los polímeros glioxalados comparativos CE1-A a CE4-B.

15 Tabla 2: resultados de viscosidad de los polímeros glioxalados de la invención P1-A a P3-B y de los ejemplos comparativos CE1-A a CE4-B.

Polímero base	Polímero glioxalado	Tiempo de reacción (minutos)	Concentración del polímero glioxalado (% molar)	Viscosidad (cps)
P1 (INV)	P1-A	58	2	39
	P1-B	55	5	51
P2 (INV)	P2-A	62	2	37
	P2-B	57	5	55
P3 (INV)	P3-A	54	2	40
	P3-B	54	5	52
P4 (CE1)	P4-A (CE1-A)	57	2	38
	P4-B (CE1-B)	50	5	55

(continuación)

Polímero base	Polímero glioxalado	Tiempo de reacción (minutos)	Concentración del polímero glioxalado (% molar)	Viscosidad (cps)
P5 (CE2)	P5-A (CE2-A)	59	2	35
	P5-B (CE2-B)	49	5	53
P6 (CE3)	P6-A (CE3-A)	52	2	40
	P6-B (CE3-B)	49	5	54
P7 (CE4)	P7-A (CE4-A)	48	2	38
	P7-B (CE4-B)	52	5	55

Ensayos de aplicación.

La pulpa húmeda utilizada en la totalidad de los ejemplos de aplicación se obtuvo mediante desintegración de la pulpa seca con el fin de obtener una concentración final de la masa acuosa de 1 %. Es una pulpa de pH neutro con 100 % de fibras de cartón reciclado.

Evaluación de los rendimientos de drenaje al vacío (DDA).

El analizador de drenaje dinámico (DDA, por sus siglas en inglés) hace posible determinar de manera automática el tiempo (en segundos) necesarios para desaguar al vacío una suspensión fibrosa sobre un tejido. Los polímeros se añaden a la pulpa húmeda (0,6 litros de pulpa para 1,0 % de masa) en el cilindro del DDA bajo agitación a 1000 rotaciones por minuto:

T=0 s: agitación de la pulpa.

T=10 s: adición del polímero o polímeros.

T=30 s: detención de la agitación y drenaje al vacío a 200 mBar durante 60 s.

Se registró la presión bajo el tejido como función del tiempo. Tras evacuar el agua de la estera fibrosa, se hizo pasar aire a través de ella, lo que provoca un cambio de pendiente en la curva que representa la presión bajo el tejido en función del tiempo. El tiempo, expresado en segundos, en relación con este cambio de pendiente en la curva corresponde al tiempo de drenaje. A menor tiempo, mejor drenaje al vacío.

Rendimientos en la aplicación de resistencia en seco, peso base de 80 g m⁻².

Se muestreó la cantidad de pulpa necesaria para obtener finalmente una hoja con un peso base de 80 g m⁻².

Se introdujo la pulpa húmeda en el tanque del formador dinámico de hojas de mano, que se mantuvo bajo agitación. Se inyectaron diferentes compuestos en esta pulpa, según una secuencia predefinida. En general, se dejó un tiempo de contacto de entre 30 y 45 segundos entre adiciones de polímero.

Las hojas manuales de papel se prepararon con un formador dinámico de hojas de mano automático: se introdujeron un secante y una tela formadora en el tanque del formador dinámico de hojas de mano antes de iniciar la rotación del tanque a 1000 rotaciones por minuto y construir la pared de agua. La pulpa tratada se distribuyó sobre la pared de agua para formar la estera fibrosa sobre la tela formadora.

Una vez drenada el agua, se recuperó la estera fibrosa, se prensó bajo una prensa que aplicaba 4 bar y después se secó a 117 °C. La hoja obtenida se empaquetó durante una noche en una sal de humedad y temperatura controladas (50 % de humedad relativa y 23 °C). A continuación, se midieron las propiedades de resistencia en seco de todas las hojas obtenidas mediante dicho procedimiento.

Se midió la resistencia al estallido con un medidor de estallido Messmer Buchel M 405 de acuerdo con la norma TAPPI T403 om-02.

La cantidad del polímero añadido se expresa en kg de polímero activo por tonelada de fibra secas. Se llevaron a cabo pruebas con 1,5 kg/t y se resumen en la Tabla 3. Los resultados se expresan como porcentaje de incremento respecto al blanco (ausencia de polímero).

Tabla 3: comparación de los rendimientos de drenaje y resistencia en seco de los polímeros glicoxalados 1 a 3 (P1-A a P3-B) según la invención (INV) y de los polímeros de ejemplo comparativo 4 a 6 (CE1-A a CE4-B).

	Concentración de polímero glicoxalado (% molar)	Porcentaje de incremento de estallido (%)	Porcentaje de incremento DBL (%)	Porcentaje de incremento DDA (%)
P1-A (INV)	2	21,1	16,5	12,8
P1-B (INV)	5	16,6	13,9	11,9
P2-A (INV)	2	31,1	21,6	16,0
P2-B (INV)	5	25,1	18,6	14,7
P3-A (INV)	2	39,3	24,7	19,6
P3-B (INV)	5	33,8	21,6	17,1
P4-A (CE1-A)	2	17,8	14,7	11,9
P4-B (CE1-B)	5	13,0	13,0	11,1
P5-A (CE2-A)	2	27,8	19,5	14,7
P5-B (CE2-B)	5	22,7	17,3	14,1
P6-A (CE3-A)	2	35,0	22,9	16,6
P6-B (CE3-B)	5	31,1	20,3	15,6
P7-A (CE4-A)	2	17,5	14,9	11,7
P7-B (CE4-B)	5	12,8	14,9	10,8

§ Cabe destacar que los polímeros de la invención (P1-A a P3-B) presentan rendimientos de drenaje (DD1) y características mecánicas (estallido, DBL, ruptura en el estado seco) mejoradas en comparación con el polímero preparado según el método convencional (CE1-A y CE1-B) o un polímero de la técnica anterior (CE2-A a CE4-B).

REIVINDICACIONES

1. Polímero difuncionalizado con dialdehído, soluble en agua, que comprende:

- por lo menos un monómero A: catiónico o aniónico,
- por lo menos un monómero B: no iónico,
- por lo menos un sistema estructurante, que comprende:

- (i) por lo menos un compuesto I, seleccionado de: ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido alildisulfónico, ácido metalildisulfónico, sales y mezclas de los mismos,
- (ii) por lo menos un compuesto II de fórmula (1), diferente del monómero o monómeros B:



Fórmula (1)

en la que R₁ y R₂ son, independientemente uno de otro, un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo isopropilo o un grupo CH₂-OH, en la que R₁ y R₂ no son ambos un átomo de hidrógeno; dicho polímero no presenta ningún monómero aniónico aparte de compuesto I, obteniéndose dicho polímero de acuerdo con las etapas siguientes:

- a) formación de una solución (S1) que comprende por lo menos una primera fracción (F1) que contiene (1) por lo menos un monómero seleccionado de los monómeros A y B, y (2) por lo menos un compuesto seleccionado de los compuestos I y II,
- b) polimerización 1 (PO1) de la fracción F1 para formar una solución de un primer polímero de gradiente (PG1),
- c) adición, a la solución que comprende PG1, de una segunda fracción (F2) que contiene (1) por lo menos un monómero seleccionado de los monómeros A y B, y (2) por lo menos un compuesto seleccionado de los compuestos I y II,
- d) polimerización 2 (PO2) de la fracción F2 en PG1 con el fin de formar una solución de un segundo polímero de gradiente (PG2),
- e) adición, a la solución que comprende PG2, de una tercera fracción (F3) que contiene (1) por lo menos un monómero seleccionado de los monómeros A y B, y (2) por lo menos un compuesto seleccionado de los compuestos I y II,
- f) polimerización 3 (PO3) de la fracción F3 en PG2, con el fin de formar una solución que comprende un polímero base,
- g) dilución de la solución que comprende el polímero base y reacción entre por lo menos un dialdehído y el polímero base con el fin de obtener un polímero funcionalizado con dialdehído, soluble en agua, por lo menos una de las fracciones F1, F2 y F3 contiene por lo menos un monómero A, por lo menos una de las fracciones F1, F2 y F3 contiene por lo menos un monómero B, por lo menos una de las fracciones F1, F2 y F3 contiene por lo menos un monómero I y por lo menos una de las fracciones F1, F2 y F3 contiene por lo menos un monómero II, en donde el monómero A es diferente de una mezcla de monómero catiónico y monómero aniónico, en el caso de que el monómero A sea aniónico, el polímero funcionalizado con dialdehído, soluble en agua, no comprende ningún monómero catiónico, en el caso de que el monómero A sea catiónico, el polímero funcionalizado con dialdehído, soluble en agua, no comprende ningún monómero aniónico, con la excepción de compuesto I.

2. Polímero funcionalizado con dialdehído, soluble en agua, según la reivindicación 1, caracterizado porque por lo menos una de las fracciones F1, F2 y F3 es diferente de las demás fracciones.

3. Polímero funcionalizado con dialdehído, soluble en agua, según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque por lo menos un monómero A es catiónico.

4. Polímero funcionalizado con dialdehído, soluble en agua, según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque por lo menos un monómero A se selecciona de acrilato de dimetilaminoetilo cuaternizado, metacrilato de dimetilaminoetilo, cloruro de dialildimetilamonio, cloruro de acrilamido-propiltrimetil-amonio, cloruro de metacrilamido-propiltrimetil-amonio y mezclas de los mismos, y porque el dialdehído se selecciona del grupo que consiste en glioxal, glutaraldehído, furano-dialdehído, adipaldehído, succinaldehído, almidón dialdehído, 2,2-dimetoxietanal, compuestos diepoxi y mezclas de los mismos.

5. Polímero funcionalizado con dialdehído, soluble en agua, según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque por lo menos un monómero no iónico B se selecciona de acrilamida, acrilonitrilo, metacrilamida y porque el dialdehído es glioxal.
6. Polímero funcionalizado con dialdehído, soluble en agua, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende entre 500 y 50.000 ppm de compuesto I, respecto al peso total de monómeros A y B, y que comprende entre 500 y 50.000 ppm de compuesto II, respecto al peso total de monómeros A y B.
7. Polímero funcionalizado con dialdehído, soluble en agua, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto II se selecciona de: N,N-dimetilacrilamida, N,N-dietilacrilamida, N,N-isopropilacrilamida, N-metilolacrilamida y mezclas de los mismos.

8. Método para preparar secuencialmente un polímero funcionalizado con dialdehído, soluble en agua, que comprende las etapas siguientes:
 a) formación de una solución (S1) que comprende por lo menos una primera fracción (F1) que contiene (1) por lo menos un monómero seleccionado de los monómeros A y B, y (2) por lo menos un compuesto seleccionado de los compuestos I y II, siendo por lo menos un monómero A un monómero catiónico o un monómero aniónico, siendo el monómero o monómeros B un monómero no iónico, seleccionando el compuesto o compuestos I de: ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido alildisulfónico, ácido metalildisulfónico, sales y mezclas de los mismos, siendo el compuesto o compuestos II de fórmula (1) diferentes de por lo menos el monómero B:



Fórmula (1)

en la que R₁ y R₂ son, independientemente uno de otro, un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo isopropilo o un grupo CH₂-OH, en la que R₁ y R₂ no son ambos un átomo de hidrógeno,

- b) polimerización 1 (PO1) de la fracción F1 para formar una solución de un primer polímero de gradiente (PG1),
 c) adición a la solución que comprende PG1, de una segunda fracción (F2) que contiene (1) por lo menos un monómero seleccionado de los monómeros A y B, y (2) por lo menos un compuesto seleccionado de los compuestos I y II,
 d) polimerización 2 (PO2) de la fracción F2 en PG1 con el fin de formar una solución de un segundo polímero de gradiente (PG2),
 e) adición, a la solución que comprende PG2 de una tercera fracción (F3) que contiene (1) por lo menos un monómero seleccionado de los monómeros A y B, y (2) por lo menos un compuesto seleccionado de los compuestos I y II,
 f) polimerización 3 (PO3) de la fracción F3 en PG2, con el fin de formar una solución que comprende un polímero base,
 g) dilución de la solución que comprende el polímero base y reacción entre por lo menos un dialdehído y el polímero base con el fin de obtener un polímero funcionalizado con dialdehído, soluble en agua, por lo menos una de las fracciones F1, F2 y F3 contiene por lo menos un monómero A, por lo menos una de las fracciones F1, F2 y F3 contiene por lo menos un monómero B, por lo menos una de las fracciones F1, F2 y F3 contiene por lo menos un monómero I y por lo menos una de las fracciones F1, F2 y F3 contiene por lo menos un monómero II, en donde el monómero A es diferente de una mezcla de monómero catiónico y monómero aniónico, en el caso de que el monómero A sea aniónico, el polímero funcionalizado con dialdehído, soluble en agua, no comprende ningún monómero catiónico, en el caso de que el monómero A sea catiónico, el polímero funcionalizado con dialdehído, soluble en agua, no comprende ningún monómero aniónico, con la excepción de compuesto I.

9. Método según la reivindicación 8, caracterizado porque por lo menos una de las fracciones F1, F2 y F3 es diferente de las demás.
10. Método según la reivindicación 8 o 9, caracterizado porque se añade un iniciador en continuo durante todo el procedimiento de polimerización, y porque el dialdehído es glioxal.
11. Método según las reivindicaciones 8 a 10, caracterizado porque, después de la etapa f) de polimerización (PO3), el método comprende una etapa de envejecimiento de entre 10 y 100 minutos.

12. Método según las reivindicaciones 8 a 10, caracterizado porque la reacción del dialdehído comprende por lo menos las etapas siguientes:

5 g1) dilución de la solución que comprende el polímero base, con el fin de formar una solución diluida del polímero base (SD1),
g2) opcionalmente, ajuste del pH de SD1 a por lo menos 10,
g3) adición de por lo menos un dialdehído a la solución obtenida en la etapa g1) o g2), con el fin de formar una solución diluida (SD2),
10 g4) opcionalmente, acidificación hasta un pH comprendido entre 2 y 4 de la solución obtenida en la etapa g3), con el fin de formar una solución diluida (SD3).

13. Método de fabricación de papel o cartón que comprende la adición de un polímero funcionalizado con dialdehído, soluble en agua, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, a una solución acuosa de fibras y la formación de una hoja de papel o cartón.

14. Utilización del polímero funcionalizado con dialdehído, soluble en agua, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la recuperación de hidrocarburos; en la perforación o cementación de pozos; en la estimulación de pozos de hidrocarburos; en el procesamiento de aguas en circuito abierto; en el tratamiento de mostos de fermentación; en el tratamiento de lodos; en construcción; en el procesamiento de madera; en el tratamiento de composiciones hidráulicas; en la industria minera; en la formulación de productos cosméticos; en la formulación de detergentes; en la fabricación de textiles; en el sector geotérmico; en la fabricación de toallas sanitarias, o en agricultura.

15. Utilización del polímero funcionalizado con dialdehído, soluble en agua, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, como floculante, coagulante, agente ligante, agente de fijación, agente reductor de la viscosidad, agente espesante, agente de absorción, agente reductor de la fricción, agente de drenaje, agente de retención de la carga, agente deshidratante, agente acondicionador, agente estabilizante, agente de fijación, agente formador de película, agente de encolado, agente superplastificante, inhibidor de arcilla o dispersante.