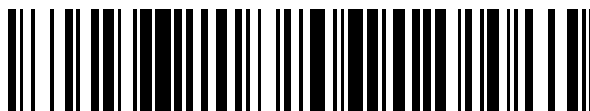


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 867 851**

51 Int. Cl.:

D21H 21/02 (2006.01)

D21C 9/08 (2006.01)

C08F 220/56 (2006.01)

D21H 17/41 (2006.01)

D21C 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.05.2017 PCT/JP2017/019879**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.12.2017 WO17209037**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.05.2017 E 17806592 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.02.2021 EP 3467202**

54 Título: **Agente de control de componentes resínicos y procedimiento de control de componentes resínicos**

30 Prioridad:

30.05.2016 JP 2016107578

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.10.2021

73 Titular/es:

**HARIMA CHEMICALS, INC. (100.0%)
671-4 Mizuashi, Noguchi-cho
Kakogawa-shi, Hyogo 675-0019, JP**

72 Inventor/es:

**SODEYAMA, TAKUJI;
AIKAWA, YOSHIHIRO y
FUJIWARA, TAKAHIRO**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 867 851 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

Agente de control de componentes resínicos y procedimiento de control de componentes resínicos

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a un agente de control de componentes resínicos para la prevención de problemas con componentes resínicos en un procedimiento de producción de pulpa y papel, y a un procedimiento de control de componentes resínicos que usa el mismo.

Técnica antecedente

- 10 Un procedimiento de producción de papel se divide aproximadamente en un pre-procedimiento (procedimiento de formación de pulpa) en el que se produce pulpa a partir de madera, papel usado, etc., y un pos-procedimiento (procedimiento de fabricación de papel) en el que se obtiene papel en forma de hoja a partir de la pulpa. En el procedimiento de formación de pulpa, por ejemplo, las astillas de madera se cuecen bajo condiciones fuertemente alcalinas y, a continuación, la pulpa obtenida se blanquea con cloro, hipoclorito, dióxido de cloro, oxígeno, ozono, etc. para mejorar la blancura. A continuación, la suciedad que contiene productos degradados generados durante el blanqueo se elimina mediante extracción bajo condiciones alcalinas para obtener una pulpa blanqueada. En el
15 procedimiento de fabricación de papel, la pulpa se esparce en una forma de hoja en una parte de alambres y, a continuación, se deshidrata en una parte de prensa y se seca en una parte de secado.

- 20 La madera, como materia prima del papel, contiene aceites y grasas, ácidos grasos, terpenos, esteroides, resinas naturales, sustancias de tipo goma, etc., y estas sustancias permanecen también en la pulpa obtenida en el procedimiento de formación de pulpa como partículas coloidales de tamaño micrométrico. Estas partículas coloidales se aglomeran para formar partículas más grandes denominadas "componentes resínicos" ("pitch").

- 25 La adhesión de los componentes resínicos a las tuberías de flujo, los instrumentos, las bombas ventilador, los cofres, los alambres, los fieltros, los rodillos, etc., en los equipos de producción de papel conduce a una contaminación del equipo. Además, la re-adhesión de los componentes resínicos que se han adherido al equipo a la pulpa o al papel conduce a una reducción de la calidad del papel debido a manchas y a defectos o a la rotura del papel. Con el fin de eliminar los componentes resínicos adheridos/depositados, es necesario detener las líneas de producción, lo que conduce a una
30 reducción en la productividad y en la trabajabilidad. Se usan diversos agentes de control de componentes resínicos en el procedimiento de fabricación de pulpa y en el procedimiento de fabricación de papel con el fin de prevenir dicha reducción en la productividad o en la calidad del papel causada por problemas de componentes resínicos.

- 35 Como un procedimiento de control de componentes resínicos, se conoce un procedimiento en el que las sustancias responsables de los componentes resínicos (micro componentes resínicos) se adsorben a un material inorgánico poroso, tal como talco o arcilla, y el material inorgánico poroso se mezcla con papel para eliminar los micro componentes resínicos de un sistema. Sin embargo, dicho material inorgánico poroso tiene una baja capacidad de adsorción de microcomponentes resínicos y de fijación al papel, lo que conduce a una contaminación de aguas blancas y a una deposición de lodos. Además, el material inorgánico poroso puede causar desgaste o daños en los alambres de fabricación de papel.

- 40 Se ha propuesto un procedimiento en el que un polímero catiónico o un polímero anfótero se añade como un agente de control de componentes resínicos a la suspensión de pulpa como un procedimiento para descargar los micro componentes resínicos de un sistema mediante la fijación de los micro componentes resínicos a la pulpa o al papel en un estado en el que los microcomponentes resínicos se dispersan previniendo su aglomeración. Por ejemplo, el documento de patente 1 y el documento de patente 2 divulgan procedimientos en los que un polímero anfótero específico se añade como un agente de control de componentes resínicos a la suspensión de pulpa en el procedimiento de fabricación de papel a partir de pulpa de papel usado.

Documentos de la técnica anterior**Documentos de patente**

- 45 Documento de patente 1: JP-A-2010-77567
Documento de patente 2: WO 2006/003122

Sumario de la invención**Problemas a resolver por la invención**

- 50 Los polímeros anfóteros descritos en el documento de patente 1 y el documento de patente 2 son agentes de control de componentes resínicos usados principalmente en el procedimiento de fabricación de papel a partir de pulpa de papel usado y, por lo tanto, usados principalmente en un entorno neutro o ácido. Por lo tanto, cuando se aplican a un procedimiento de fabricación de pulpa para producir pulpa a partir de astillas de madera, estos polímeros anfóteros no pueden exhibir una capacidad de control de componentes resínicos satisfactoria. Específicamente, cuando dicho agente

de control de componentes resínicos basado en polímero convencional se usa en un entorno de pH elevado, tal como un procedimiento de fabricación de pulpa, o cuando el pH se reduce con relación a un entorno de pH elevado, la capacidad de dispersión de los micro componentes resínicos y la capacidad de fijación de los microcomponentes resínicos a la pulpa son bajas y, por lo tanto, su intervalo de pH aplicable es limitado. El documento EP0282081 divulga una composición que incluye un polímero anfótero basado en acrilamida para aumentar la resistencia del papel, en el que el copolímero basado en acrilamida contiene (met)acrilamida, ácidos carboxílicos insaturados y derivados de dialilamina como componentes monoméricos copolimerizables.

Bajo las circunstancias anteriores, un objeto de la presente invención es proporcionar un agente de control de componentes resínicos que tenga menos probabilidad de recibir la influencia de un entorno circundante y que tenga una elevada capacidad de control de componentes resínicos tanto en un procedimiento de fabricación de pulpa como en un procedimiento de fabricación de papel. También es un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento de control de componentes resínicos usando el agente de control de componentes resínicos.

Medios para resolver los problemas

Como resultado de diversas investigaciones centradas en las propiedades de las sustancias responsables de los componentes resínicos, los presentes inventores han descubierto que la capacidad de dispersión de las sustancias responsables de los componentes resínicos en el agua y la capacidad de fijación de las sustancias a la pulpa varían mucho según un entorno circundante, y particularmente cuando un entorno alcalino se cambia a un entorno neutro o ácido, la capacidad de dispersión se reduce notablemente y hay una alta probabilidad de que se produzca la aglomeración de los componentes resínicos. Como resultado de investigaciones adicionales centradas en dichas propiedades, los presentes inventores han descubierto que, incluso cuando se produce un gran cambio en el pH, la capacidad de dispersión de los microcomponentes resínicos y la capacidad de fijación de los microcomponentes resínicos a la pulpa pueden mantenerse usando un polímero anfótero basado en acrilamida que tiene una composición de monómero específica como agente de control de componentes resínicos. Estos descubrimientos han conducido a la consecución de la presente invención.

Un agente de control de componentes resínicos según la presente invención se define en las reivindicaciones 1 a 3.

Mediante la adición del agente de control de componentes resínicos tal como se define en las reivindicaciones 1 a 3 a la suspensión de pulpa, puede mejorarse la capacidad de dispersión de los microcomponentes resínicos y la capacidad de fijación de los microcomponentes resínicos a la pulpa. Un procedimiento de control de componentes resínicos según un aspecto de la presente invención comprende la adición del agente de control de componentes resínicos a una suspensión de pulpa que tiene un pH de 9 o superior. La adición del agente de control de componentes resínicos se realiza, por ejemplo, en un procedimiento de fabricación de pulpa. Añadiendo previamente el agente de control de componentes resínicos a la suspensión de pulpa en un entorno alcalino con un pH de 9 o superior, incluso cuando se reduce el pH, la capacidad de dispersión de los microcomponentes resínicos y la capacidad de fijación de los microcomponentes resínicos a la pulpa pueden mantenerse elevadas, es decir, se exhibe una excelente capacidad de control de componentes resínicos.

Efectos de la invención

Incluso cuando el agente de control de componentes resínicos según la presente invención se usa en un entorno de pH elevado, tal como un procedimiento de fabricación de pulpa o incluso cuando el pH se reduce desde el de un entorno de pH elevado (incluso cuando se da un choque de pH), la capacidad de dispersión de los microcomponentes resínicos y la capacidad de fijación de los microcomponentes resínicos a la pulpa se mantienen. Por lo tanto, el agente de control de componentes resínicos según la presente invención tiene una elevada capacidad de control de componentes resínicos no sólo en un procedimiento de fabricación de papel, sino también en un procedimiento de fabricación de pulpa.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

[Polímero anfótero basado en (met)acrilamida]

Un agente de control de componentes resínicos según la presente invención comprende un polímero anfótero basado en (met)acrilamida. El polímero anfótero basado en (met)acrilamida tiene una unidad (met)acrilamida como estructura principal y contiene una unidad (met)acrilamida, una unidad monomérica catiónica y una unidad monomérica aniónica como componentes monoméricos copolimerizables. Cabe señalar que, en esta memoria descriptiva, el término "(met)acrílico" significa acrílico y/o metacrílico. El polímero anfótero basado en (met)acrilamida se obtiene mediante copolimerización de (met)acrilamida, un monómero catiónico y un monómero aniónico.

<(Met)acrilamida>

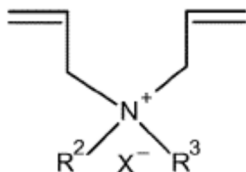
Los ejemplos de (met)acrilamida incluyen acrilamida y metacrilamida. Como la (met)acrilamida, pueden usarse acrilamida o metacrilamida, o pueden usarse ambas en combinación. Preferentemente, la acrilamida se usa individualmente.

La cantidad de (met)acrilamida a usar es del 50% en moles o superior, preferentemente del 70 al 98% en moles, más

preferentemente del 75 al 97% en moles, más preferentemente del 80 al 95% en moles con respecto a la cantidad total de los componentes de monómero copolimerizable que constituyen el polímero anfótero basado en (met)acrilamida. Mediante el establecimiento del contenido de la unidad de (met)acrilamida a un valor comprendido en el intervalo anterior, puede obtenerse un agente de control de componentes resínicos que tiene una excelente capacidad para dispersar los microcomponentes resínicos y para fijar los microcomponentes resínicos a la pulpa en un amplio intervalo de pH.

<Monómero catiónico>

El polímero anfótero basado en (met)acrilamida contiene una sal de dialildialquilamonio representada por la siguiente fórmula, como un componente monomérico catiónico.



R² y R³ son cada uno, independientemente, un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono. En particular, preferentemente se usa una sal de dialildimetilamonio cuyos R² y R³ son ambos grupos metilo. Los ejemplos de X⁻ incluyen: aniones halógenos, tales como flúor, cloro, bromo y yodo; y aniones orgánicos, tales como el anión metil sulfato (CH₃O₄S⁻). X⁻ es preferentemente un anión halógeno. Más específicamente, el polímero anfótero basado en (met)acrilamida contiene preferentemente un haluro de dialildimetilamonio, tal como cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC) como un componente monomérico catiónico. Una sal de amonio cuaternario, tal como DADMAC, mantiene su propiedad catiónica incluso bajo condiciones de pH elevado y, por lo tanto, se considera que tiene el efecto de neutralizar la carga negativa de los microcomponentes resínicos y contribuye a una mejora de la capacidad de dispersión y de la capacidad de fijación de los microcomponentes resínicos.

La cantidad de sal de dialildialquilamonio a usar es del 0,5 al 20% en moles, preferentemente del 1 al 15% en moles, más preferentemente del 2 al 12% en moles, más preferentemente del 3 al 10% en moles con respecto a la cantidad total de los componentes monoméricos copolimerizables que constituyen el polímero anfótero basado en (met)acrilamida.

<Monómero aniónico>

El polímero anfótero basado en (met)acrilamida contiene un componente monomérico aniónico. Los ejemplos preferentes del componente monomérico aniónico incluyen un monómero basado en ácido que tiene un doble enlace insaturado y un grupo ácido y una sal del mismo. Los ejemplos del grupo ácido incluyen ácidos carboxílicos y ácidos sulfónicos. Los ejemplos de la sal del monómero basado en ácido incluyen una sal de sodio, una sal de potasio y una sal de amonio.

Los ejemplos de un monómero basado en ácido sulfónico que tiene un doble insaturado incluyen ácido vinilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido 2-acrilamida-2-metilpropanosulfónico y sales de los mismos. Los ejemplos de un monómero basado en ácido carboxílico que tiene un grupo vinilo incluyen un ácido carboxílico α,β-insaturado y sus sales. Los ejemplos del ácido carboxílico α,β-insaturado incluyen: ácidos monocarboxílicos α,β-insaturados, tales como ácido (met)acrílico y ácido crotónico que son monómeros aniónicos monovalentes; y ácidos dicarboxílicos α,β-insaturados, tales como ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido mesacónico y ácido citracónico que son monómeros aniónicos divalentes. Estos monómeros aniónicos pueden usarse individualmente o en una combinación de dos o más de los mismos, y los monómeros aniónicos de diferente valencia pueden usarse en combinación.

El polímero anfótero basado en (met)acrilamida contiene un ácido carboxílico α,β-insaturado como un componente monomérico aniónico. El polímero anfótero basado en (met)acrilamida según la presente invención contiene tanto un ácido dicarboxílico α,β-insaturado como un ácido monocarboxílico α,β-insaturado, en el que el ácido dicarboxílico α,β-insaturado incluye ácido itacónico y el ácido monocarboxílico α,β-insaturado incluye ácido (met)acrílico.

La cantidad de monómero aniónico a usar es del 0,1 al 14% en moles, preferentemente del 0,5 al 10% en moles, más preferentemente del 1 al 5% en moles con respecto a la cantidad total de componentes monoméricos copolimerizables que constituyen el polímero anfótero basado en (met)acrilamida.

<Otro componente monomérico>

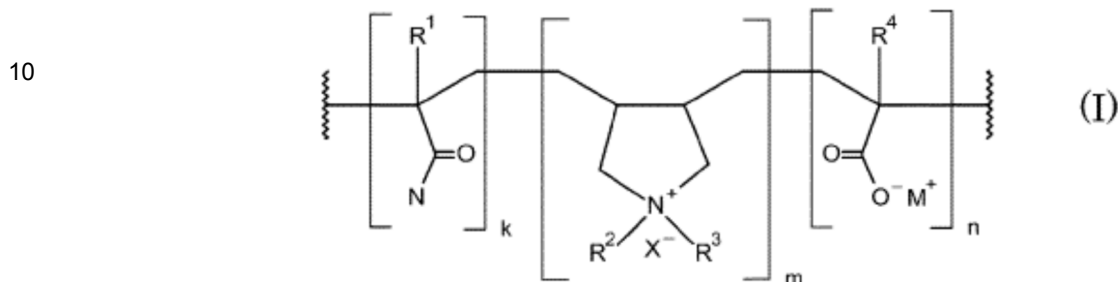
El polímero anfótero basado en (met)acrilamida puede contener otro componente monomérico además de los componentes monoméricos descritos anteriormente. Los ejemplos del otro componente monomérico incluyen: monómeros monofuncionales, tales como (met)acrilato de alquilo, (met)acrilato de hidroxialquilo, diacetona acrilamida, estireno, ometilestireno, (met)acrilato de polialquilenglicol, mono(met)acrilato de glicerol, vinilpirrolidona, viniloxazolona acetato de vinilo, acrilol morfolina y acrilonitrilo; y monómeros reticulables, tales como divinilbenceno, di(met)acrilato de

etilenglicol, di(met)acrilato de dietilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol, (met)acrilato de alilo, tri(met)acrilato de pentaeritritol, (met)acrilato de trimetilolpropano, triacrilformal, isocianurato de trialilo, tetraaliloxietano, bis(met)acrilamida de alquileo, (met)acrilamida de alilo, acrilamida N-sustituida y di(met)acrilolimida.

- 5 La cantidad del otro componente monomérico a usar es del 30% en moles o inferior, preferentemente del 10% en moles o inferior, más preferentemente del 5% en moles o inferior con respecto a la cantidad total de los componentes monoméricos copolimerizables que constituyen el polímero anfótero basado en (met)acrilamida.

<Relación composicional de monómeros>

El polímero anfótero basado en (met)acrilamida está representado, por ejemplo, por la siguiente fórmula general (I).



- 15 En la fórmula general (I), R^1 es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo. R^2 y R^3 son, cada uno independientemente, un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, y ambos son preferentemente grupos metilo. X^- es cualquier anión y preferentemente es un ion haluro. R^4 es cualquier grupo no iónico o grupo aniónico, y preferentemente es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, o un grupo alquilen carboxilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono.

- 20 k, m y n representan los contenidos (% en moles con respecto a la cantidad total de unidades monoméricas) de la unidad (met)acrilamida, la unidad monomérica catiónica (unidad de dialildialquilamonio) y la unidad monomérica aniónica (unidad de ácido carboxílico α,β -insaturado), respectivamente. $k + m + n$ es preferentemente 70 o mayor, más preferentemente 90 o mayor, más preferentemente 95 o mayor.

- 25 k es 50 o mayor, preferentemente de 70 a 98, más preferentemente de 75 a 97, más preferentemente de 80 a 95. m es de 0,5 a 20, preferentemente de 1 a 15, más preferentemente de 2 a 12, más preferentemente de 3 a 10. n es de 0,1 a 14, preferentemente de 0,5 a 10, más preferentemente de 1 a 5.

El contenido m de la unidad monomérica catiónica es preferentemente mayor que el contenido n de la unidad monomérica aniónica, y m es preferentemente el doble de n o mayor. $m + n$ es preferentemente de 1 a 30, más preferentemente de 2 a 25, más preferentemente de 5 a 20.

- 30 El contenido de la sal de dialildialquilamonio como unidad monomérica catiónica es preferentemente 1,4 veces o mayor en términos de relación de carga con respecto al contenido de la unidad monomérica aniónica. Por ejemplo, cuando la unidad monomérica aniónica es un anión monovalente, tal como ácido acrílico, m es preferentemente 1,4 veces n o mayor. Cuando la unidad monomérica aniónica es un anión divalente, tal como ácido itacónico, m es preferentemente 2,8 veces n o mayor. Cuando la unidad monomérica aniónica contiene dos o más unidades monoméricas aniónicas de valencia diferente, la relación entre m y n se ajusta preferentemente dependiendo de la valencia del ión de cada unidad monomérica de manera que la cantidad de carga positiva de la unidad monomérica catiónica sea 1,4 veces la cantidad de carga negativa de la unidad monomérica aniónica. El límite superior de la relación de carga del contenido de la unidad monomérica catiónica al contenido de la unidad monomérica aniónica no está particularmente limitado, pero es preferentemente 20 o menor, más preferentemente de 10 o menor.

- 40 El uso del polímero anfótero basado en (met)acrilamida que contiene los componentes monoméricos en una proporción comprendida en el intervalo anterior como agente de control de componentes resínicos hace posible dispersar los micro componentes resínicos para prevenir la formación de partículas de componentes resínicos más grandes debido a la aglomeración y hace posible también fijar los micro componentes resínicos junto con el polímero a la pulpa para descargar los micro componentes resínicos desde un sistema. Además, cuando contiene los componentes monoméricos en una relación comprendida en el intervalo anterior, es menos probable que el polímero anfótero basado en (met)acrilamida se vea afectado por un cambio en el entorno circundante, tal como el pH o la conductividad eléctrica y, por lo tanto, puede exhibir una excelente controlabilidad de los componentes resínicos tanto en un procedimiento de fabricación de pulpa como en un procedimiento de fabricación de papel.

- 50 Los componentes monoméricos del polímero anfótero basado en (met)acrilamida pueden disponerse de manera aleatoria o en bloques. Por ejemplo, el peso molecular ponderado en medio del polímero anfótero basado en (met)acrilamida es de aproximadamente 100.000 a 20.000.000, preferentemente de 500.000 a 15.000.000, más preferentemente de 1.000.000 a 10.000.000. La disposición de los componentes monoméricos en el polímero y el peso molecular ponderado en medio del polímero pueden controlarse mediante los tipos de componentes monoméricos a ser

usados, la cantidad de iniciador de polimerización o de agente de transferencia de cambio a ser usada o las condiciones de reacción.

<Procedimiento de polimerización>

El polímero anfótero basado en (met)acrilamida se obtiene copolimerizando los componentes monoméricos anteriores. Un procedimiento de polimerización no está particularmente limitado, y pueden usarse diversos procedimientos de polimerización, tales como polimerización térmica y fotopolimerización. Por ejemplo, un copolímero se obtiene cargando monómeros y un disolvente en un recipiente de reacción junto con un iniciador de polimerización, un agente de transferencia de cadena o similar usado si es necesario y calentando la mezcla para permitir que la polimerización prosiga. La cantidad total de los componentes monoméricos puede cargarse de una vez o en dos o más lotes. Además, la reacción de polimerización puede permitirse que prosiga mientras se añade, gota a gota, al recipiente de reacción parte o la totalidad del iniciador de polimerización o del agente de transferencia de cadena.

El disolvente no está particularmente limitado, siempre y cuando pueda disolver los componentes monoméricos, y los ejemplos del mismo incluyen: agua; cetonas tales como acetona y metiletilcetona; alcoholes tales como metanol, etanol, propanol, isopropanol y butanol; éteres de glicol tales como éter monoetilico de etilenglicol y éter monometílico de propilenglicol; y éteres de éster tales como acetato de éter monometílico de propilenglicol. Entre los mismos, es preferente el agua. Cabe señalar que, cuando se usa agua corriente como disolvente de polimerización, los metales pueden eliminarse usando un agente quelante, tal como EDTA. La cantidad de disolvente a ser usada puede ajustarse de manera que la concentración del polímero en una solución de polimerización sea de aproximadamente el 10 al 50% en masa.

El iniciador de polimerización es preferentemente un generador de radicales térmico, tal como un compuesto basado en peróxido, un compuesto basado en azo, un sulfuro, una sulfina o un ácido sulfinico. Entre los mismos, es preferente un compuesto basado en peróxido. Cabe señalar que el compuesto basado en peróxido puede usarse en combinación con un agente reductor para actuar como un iniciador de polimerización redox. Los ejemplos de compuestos basados en peróxido incluyen peróxidos orgánicos y peróxidos inorgánicos. Entre los mismos, son preferentes los persulfatos tales como persulfato de sodio, persulfato de potasio y persulfato de amonio. La cantidad de iniciador de polimerización a ser añadida es preferentemente de 0,01 a 10 partes en masa, más preferentemente de 0,05 a 5 partes en masa por cada 100 partes en masa del total de los componentes monoméricos.

El agente de transferencia de cadena tiene la función de recibir un radical desde una cadena polimérica en crecimiento para detener la extensión de un polímero, y el agente de transferencia de cadena que ha recibido un radical tiene la función de atacar a un monómero para reiniciar la polimerización. El uso del agente de transferencia de cadena hace posible prevenir un aumento en el peso molecular de un polímero sin reducir la concentración de radicales en un sistema de reacción. Además, el uso del agente de transferencia de cadena tiende a hacer que una distribución de peso molecular (M_w/M_n) sea pequeña, lo que hace posible obtener un polímero que tenga una solubilidad en disolventes o una fluidez excelentes a pesar de tener un alto peso molecular. Los ejemplos del agente de transferencia de cadena incluyen: compuestos (met)alílicos; compuestos mercapto tales como mercaptoetanol, tiourea, ácido tioglicólico, ácido mercaptopropiónico, ácido tiosalicílico, ácido tioláctico, aminoetanotiol, tioglicerol y ácido tiomálico; y alcohol isopropílico. La cantidad de agente de transferencia de cadena a añadir es preferentemente de 0,01 a 10 partes en masa por cada 100 partes en masa del total de los componentes monoméricos.

Las condiciones de polimerización varían dependiendo de los tipos de componentes monoméricos, del iniciador de polimerización, del disolvente, etc. a ser usados. Sin embargo, la temperatura de polimerización es preferentemente de 30 a 110°C, más preferentemente de 50 a 100°C. El tiempo de polimerización es, por ejemplo, de 0,5 a 24 horas, preferentemente de 1 a 12 horas. La reacción de polimerización puede detenerse añadiendo un agente reductor, tal como sulfito de sodio, a un sistema de reacción. La solución después de la polimerización puede someterse a purificación de polímero, eliminación de monómeros sin reaccionar, ajuste de concentración, etc., si es necesario, pero puede usarse directamente como un agente de control de componentes resínicos.

El agente de control de componentes resínicos se proporciona preferentemente en forma de una solución del polímero anfótero basado en (met)acrilamida. Los ejemplos de un disolvente usado para el agente de control de componentes resínicos incluyen los mismos disolventes que los ejemplificados anteriormente con referencia al disolvente de polimerización. El agente de control de componentes resínicos se usa añadiendo el mismo a la suspensión de pulpa y, por lo tanto, de manera particularmente preferente, el disolvente del agente de control de componentes resínicos es agua. Una solución polimérica acuosa obtenida sintetizando el polímero anfótero basado en (met)acrilamida en agua puede usarse directamente como un agente de control de componentes resínicos. El agente de control de componentes resínicos puede contener, además del polímero anfótero basado en (met)acrilamida y el disolvente, cualquier componente, tal como un ajustador de pH, un tensioactivo, un modificador de viscosidad, un inhibidor de herrumbre, un antioxidante, un agente antiestático, un conservante o un agente antiespumante. La concentración del polímero en el agente de control de componentes resínicos no está particularmente limitada, siempre y cuando el polímero pueda disolverse en el disolvente y pueda ajustarse, por ejemplo, en el intervalo del 1 al 50% en masa.

[Procedimiento de control de componentes resínicos]

El control de los componentes resínicos (prevención del problema de los componentes resínicos) se realiza añadiendo el agente de control de componentes resínicos (el polímero anfótero basado en (met)acrilamida o una solución del mismo) según la presente invención a la suspensión de pulpa en un procedimiento de fabricación de pulpa o un procedimiento de fabricación de papel. Aunque un sitio en el que debe añadirse el agente de control de componentes resínicos no está particularmente limitado, el agente de control de componentes resínicos se añade preferentemente a la suspensión de pulpa en un sitio en el que se producen problemas de componentes resínicos o en un sitio situado aguas arriba del mismo. En particular, en la presente invención, el agente de control de componentes resínicos se añade preferentemente a la suspensión de pulpa en un sitio situado aguas arriba de un sitio en el que se producen los problemas de componentes resínicos en un procedimiento de fabricación de pulpa.

La cantidad de agente de control de componentes resínicos a añadir puede determinarse de manera apropiada según el tipo de materia prima de la pulpa o el tipo de equipo a usar, etc. La cantidad de polímero anfótero basado en (met)acrilamida por cada 100 partes en masa del contenido sólido de la pulpa es normalmente de aproximadamente 0,001 a 5 partes en masa, preferentemente de aproximadamente 0,005 a 1 parte en masa.

La adición del agente de control de componentes resínicos a la suspensión de pulpa hace posible dispersar los micro componentes resínicos y prevenir los problemas de componentes resínicos causados por la aglomeración de micro componentes resínicos. La razón por la que la aglomeración de los componentes resínicos puede prevenirse con el agente de control de componentes resínicos es que la carga negativa de los micro componentes resínicos es neutralizada por un grupo catiónico en el polímero anfótero basado en (met)acrilamida. Además, el polímero anfótero basado en (met)acrilamida tiene un grupo aniónico además del grupo catiónico y, por lo tanto, puede neutralizar eficazmente las cargas de diversas sustancias responsables de los componentes resínicos sin depender de un entorno de pH, que se considera también que contribuye a una mejora en la capacidad de control de componentes resínicos.

El contenido de componente de (met)acrilamida del polímero anfótero es elevado y, por lo tanto, es probable que se forme un complejo de un polión hidrófilo. Este complejo de polión se considera que actúa como un coloide protector que previene la aglomeración de microcomponentes resínicos. El complejo de polión se fija fácilmente (se inmoviliza sobre) la superficie de la fibra de la pulpa y, por lo tanto, puede fijar los microcomponentes resínicos a la pulpa, lo que hace posible descargar los microcomponentes resínicos junto con la pulpa aguas abajo de un procedimiento. Por lo tanto, se previene un aumento en la concentración de microcomponentes resínicos en un sistema, lo que se considera que contribuye también a la prevención de los problemas de componentes resínicos.

La capacidad de dispersión de los micro componentes resínicos derivados a partir de la madera, tales como aceites y grasas, ácidos grasos, terpenos, esteroides, resinas naturales y sustancias similares a la goma, es más elevada a un pH más elevado y una conductividad eléctrica más baja, y tiende a reducirse a medida que se reduce el pH o se aumenta la conductividad eléctrica. Al añadir el agente de control de componentes resínicos en un entorno en el que la capacidad de dispersión de los micro componentes resínicos es elevada, el polímero anfótero forma un coloide protector alrededor de los micro componentes resínicos de manera que se prevenga la aglomeración de los componentes resínicos. El polímero anfótero basado en (met)acrilamida contenido en el agente de control de componentes resínicos según la presente invención puede mantener sus propiedades en un amplio intervalo de pH. Por lo tanto, una vez formado un coloide protector por el agente de control de componentes resínicos, el coloide protector se mantiene incluso cuando se causa un cambio ambiental, por ejemplo, por un choque de pH, de manera que se reduzca la capacidad de dispersión de los componentes resínicos y, por lo tanto, tiende a prevenirse la aglomeración de los componentes resínicos.

En un procedimiento de fabricación de pulpa, se cuecen astillas de madera bajo condiciones alcalinas fuertes de pH 9 o superior (generalmente, a un pH de aproximadamente 10 a 13) para obtener una suspensión de pulpa. Cuando dicho entorno alcalino se cambia a un entorno neutro o ácido con un pH de 8,5 o inferior en el procedimiento de blanqueo o de fabricación de papel subsiguiente, la capacidad de dispersión de los componentes resínicos se reduce de manera que es más probable que se produzcan problemas de componentes resínicos. Sin embargo, cuando el agente de control de componentes resínicos se añade previamente a la suspensión de pulpa en un entorno alcalino en el que la capacidad de dispersión de los componentes resínicos es elevada (por ejemplo, en un entorno con un pH de 9 o superior, preferentemente 10 o superior), los microcomponentes resínicos dispersados en el agua se revisten con un coloide protector formado por el polímero anfótero. Por lo tanto, incluso cuando el pH se reduce, por ejemplo, a 8,5 o un valor inferior, el coloide protector se mantiene de manera que se prevenga la aglomeración de los componentes resínicos y los micro componentes resínicos pueden descargarse desde un sistema en un estado en el que están fijados a pulpa junto con el polímero anfótero.

En la presente invención, desde los puntos de vista anteriores, el agente de control de componentes resínicos se añade preferentemente a la suspensión de pulpa en un entorno alcalino, tal como un procedimiento de fabricación de pulpa. El agente de control de componentes resínicos añadido en un procedimiento de formación de pulpa se fija a la pulpa junto con los microcomponentes resínicos y, por lo tanto, se envía aguas abajo del procedimiento junto con la suspensión de pulpa. Por lo tanto, el agente de control de componentes resínicos puede exhibir una capacidad de control de componentes resínicos también en un sitio situado aguas abajo de un sitio donde se añade el agente de control de componentes resínicos.

Ejemplos

A continuación, la presente invención se describirá específicamente con referencia a los ejemplos, pero la presente invención no está limitada a los siguientes ejemplos.

[Producción de polímero por polimerización (Preparación de agente de control de componentes resínicos)]

- 5 Un total de 100 partes en masa (70% en masa de la cantidad total) de los componentes monoméricos mostrados en la Tabla 1 y 1 parte en masa de metilsulfonato de sodio como un agente de transferencia de cadena se diluyeron con agua corriente a una concentración del 30% en masa.

- 10 Esta solución acuosa se cargó en un matraz separable de 500 ml, y se añadió ácido sulfúrico para ajustar su pH a 2,5. La temperatura de la solución se elevó a 60°C mientras se continuó soplando nitrógeno a la solución y se añadió, gota a gota, persulfato de amonio como un iniciador de polimerización para realizar la polimerización. Cinco minutos después de que la temperatura alcanzó 95°C debido al aumento de temperatura causado por la polimerización, se añadieron, gota a gota, un total de 43 partes en masa (30% en masa de la cantidad total) de los componentes monoméricos en la misma proporción que la carga inicial.

- 15 Una vez completada la adición gota a gota de los componentes monoméricos, se añadió persulfato de amonio como un iniciador de polimerización hasta que la viscosidad de la solución alcanzó aproximadamente 10.000 mPa s, y la reacción continuó a aproximadamente 85°C durante 3 horas. A continuación, se añadieron sulfito de sodio como un agente reductor y agua de dilución, y la reacción se terminó mediante enfriamiento para obtener una solución acuosa de un polímero basado en acrilamida (concentración de contenido de sólidos: 21,9% en masa).

Adición de agente de control de componentes resínicos a la suspensión de pulpa]

- 20 <Preparación de suspensión de pulpa que contiene componentes resínicos (pH 11) y adición de agente de control de componentes resínicos>

- 25 Primero, se dispersó 1 g de pulpa kraft blanqueada absolutamente seca en 300 ml de agua destilada ajustada a un pH de 11 y una conductividad eléctrica de 4.300 µS/cm usando hidróxido de sodio e hidrogenocarbonato de sodio para preparar una suspensión de pulpa al 0,33% en masa. A continuación, se añadió 1,0 g de una solución de componentes resínicos al 50% en masa (50% en masa con respecto a la pulpa) obtenida disolviendo componentes resínicos de aceite de pino en tetrahidrofurano a la suspensión de pulpa en la que la pulpa fue dispersada suficientemente mediante un agitador. A esta suspensión de pulpa que contenía componentes resínicos, se añadieron 0,01 g (0,01% en masa con respecto a la pulpa) de cada uno de los agentes de control de componentes resínicos de los Ejemplos y los Ejemplos Comparativos en una forma sólida y la mezcla se agitó durante 3 minutos. A continuación, se añadió ácido sulfúrico al 5% en masa para ajustar el pH de la mezcla a 7.

- 30 [Evaluación]

- 35 La suspensión de pulpa a la que se había añadido cada uno de los agentes de control de componentes resínicos de los Ejemplos (los Ejemplos 1 a 5 no forman parte de la invención reivindicada) y los Ejemplos Comparativos se vertió sobre papel de filtro N° 5A (diámetro: 110 mm) y se sometieron a filtración por succión para separarlos en pulpa y agua. El papel de filtro al que se adhirió la pulpa se secó en un secador de tambor ajustado a 105°C durante 3 minutos para preparar una muestra para la evaluación, y la muestra se sometió a evaluación de capacidad de dispersión mediante observación visual y a evaluación de capacidad de fijación usando un medidor de blancura según los siguientes criterios.

<Evaluación de la capacidad de dispersión>

- 40 Se observó visualmente un aglomerado marrón (componentes resínicos) que permanecía sobre el papel de filtro de la muestra para evaluación, y se evaluó el tamaño del aglomerado según los siguientes criterios. Una puntuación de evaluación más elevada (un tamaño más pequeño de un aglomerado) indica una mayor capacidad de dispersión de los componentes resínicos.

5: No se observó ningún aglomerado con un diámetro de 0,5 mm o superior.

4: Se observó un aglomerado con un diámetro de 0,5 a 1 mm.

3: Se observó un aglomerado con un diámetro de 1 a 2 mm.

- 45 2: Se observó un aglomerado con un diámetro de 2 a 3 mm.

1: Se observó un aglomerado con un diámetro superior a 3 mm.

<Evaluación de la capacidad de fijación>

- 50 La blancura ISO (valor L) de la muestra para la evaluación se midió usando un colorímetro espectrofotométrico (PF-10, fabricado por NIPPON DENSHOKU INDUSTRIES CO., LTD.), y se usó el valor promedio de los valores L en tres posiciones como índice de fijabilidad. Una puntuación de evaluación más elevada (valor L más bajo) indica una capacidad de fijación más elevada de los componentes resínicos, lo que significa que la cantidad de componentes

resínicos fijados a la pulpa es mayor y la cantidad de componentes resínicos liberados en el agua es menor.

3: El valor L fue inferior a 70.

2: El valor L fue de 70 a 80.

1: El valor L excedió 80.

5 [Ejemplos de referencia]

10 La preparación de la suspensión de pulpa y la adición de una solución de los componentes resínicos se realizaron de la misma manera que se ha descrito anteriormente, excepto que se usó agua destilada ajustada a un pH de 7 y una conductividad eléctrica de 4.300 $\mu\text{S}/\text{cm}$ usando hidrogenocarbonato de sodio y ácido sulfúrico. A continuación, se añadió el agente de control de componentes resínicos del Ejemplo 2, del Ejemplo 5 o del Ejemplo Comparativo 1 y la mezcla se agitó durante 3 minutos. A continuación, se realizaron evaluaciones de capacidad de dispersión y de la capacidad de fijación de la misma manera que se ha descrito anteriormente.

15 La composición (componentes monoméricos copolimerizables) y la relación de carga del contenido de monómero catiónico al contenido de monómero aniónico de cada uno de los agentes de control de componentes resínicos de los Ejemplos y los Ejemplos Comparativos y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1. El pH mostrado en la Tabla 1 es el pH en el momento de la adición del agente de control de componentes resínicos. En los casos del Ejemplo 2, el Ejemplo 5 y el Ejemplo comparativo 1, se muestran también los resultados de los Ejemplos de referencia en los que el agente de control de componentes resínicos se añadió a pH 7. Cabe señalar que las abreviaturas de los componentes mostrados en la Tabla 1 son las siguientes.

DADMAC: Cloruro de dialildimetilamonio

20 DMQ: Cloruro de acrilolioxietiltrimetilamonio

DMBC: Cloruro de acrilolioxietil bencil dimetil amonio

AA: Ácido acrílico

IA: Ácido itacónico

AM: Acrilamida

Tabla 1

	Composición de monómeros (% en moles)						Relación de carga catiónica/aniónica	pH	Evaluación	
	Catión			Anión		AM			Capacidad de dispersión	Capacidad de fijación
	DADMAC	DMQ	DMBC	AA	IA					
Ejemplo 1	1,0	-	-	1,0	-	98,0	1,0	11	3	2
Ejemplo 2	5,5			5,5		89,0	1,0	11	3	3
Ejemplo 3	12,0	-	-	12,0	-	76,0	1,0	11	3	2
Ejemplo 4	5,5	-	-	2,5	-	92,0	2,2	11	4	2
Ejemplo 5	5,5	-	-	-	1,8	92,7	1,5	11	4	3
Ejemplo 6	5,5	-	-	1,2	1,2	92,1	1,5	11	5	3
Ejemplo 7	7,5	-	-	0,8	0,8	91,0	3,3	11	5	3
Ejemplo comparativo 1	92,5	-	-	2,5	-	5,0	37	11	1	2
Ejemplo comparativo 2	15,0	-	-	15,0	-	70,0	1,0	11	2	1
Ejemplo comparativo 3	5,5	-	-	-	-	94,5	-	11	2	2
Ejemplo comparativo 4	-	-	-	5,5	-	94,5	0	11	2	1
Ejemplo comparativo 5	-	4,0	8,0	3,0	2,0	83,0	1,7	11	2	1

Cuando el polímero del Ejemplo Comparativo 1 que contenía principalmente DADMAC como un monómero catiónico se añadió a la suspensión de pulpa con pH 7 (Ejemplo de referencia), la capacidad de dispersión fue relativamente buena y se calificó como 3. Sin embargo, cuando el polímero del Ejemplo comparativo 1 se añadió a la suspensión de pulpa con pH 11 y, a continuación, el pH se redujo a 7, se produjo la aglomeración de componentes resínicos. Este resultado revela que el polímero del Ejemplo comparativo 1 puede usarse como un agente de control de componentes resínicos en un entorno neutro, pero no es adecuado para su uso en un entorno de pH elevado, tal como un procedimiento de formación de pulpa o en un procedimiento en el que se causa un cambio de pH mediante un cambio desde un entorno alcalino a un entorno neutro o ácido.

Además, cuando cada uno de los polímeros del Ejemplo comparativo 2 cuyo contenido de ácido acrílico como un componente monomérico aniónico era elevado, el polímero del Ejemplo comparativo 3 que no contenía componente monomérico aniónico, el polímero del Ejemplo comparativo 4 que no contenía componente monomérico catiónico y el polímero del Ejemplo Comparativo 5 usando diferentes tipos de monómeros catiónicos se añadió a la suspensión de pulpa con pH 11 y, a continuación, el pH se redujo a 7, la capacidad de dispersión de componentes resínicos (escala de 5 puntos) fue más baja y se calificó como 1 o 2.

Por otra parte, cuando cada uno de los polímeros de los Ejemplos 1 a 7 se usó como agente de control de componentes resínicos, la capacidad de dispersión fue elevada y se calificó como 3 o superior. Además, cuando se usó cada uno de los polímeros de los ejemplos 1 a 7, la capacidad de fijación (escala de 3 puntos) se calificó como 2 o 3, lo que revela que estos polímeros tienen una excelente capacidad para fijar los microcomponentes resínicos a la pulpa para descargar los microcomponentes resínicos desde un sistema.

Cuando cada uno de entre el polímero del Ejemplo 2 y el polímero del Ejemplo 5 se añadió a la suspensión de pulpa con pH 7 (Ejemplo de referencia), la capacidad de dispersión y la capacidad de fijación fueron tan elevadas como cuando se añadió a la suspensión de pulpa con pH 11. Estos resultados revelan que el rendimiento del agente de control de componentes resínicos según la presente invención es menos probable que se degrade por un cambio ambiental y, por lo tanto, el agente de control de componentes resínicos según la presente invención puede usarse en un amplio intervalo de pH.

Centrando la atención en los resultados de la evaluación de la capacidad de dispersión, cuando se añadió cada uno de los polímeros de los Ejemplos 1 a 3 que contenían cantidades iguales de un componente monomérico catiónico y un componente monomérico aniónico y que tenían una relación de carga entre ellos de 1, la capacidad de dispersión se calificó como 3, mientras que, cuando se añadió cada uno de los polímeros de los Ejemplos 4 a 7 que tenían una alta relación de carga de contenido de monómero catiónico a contenido de monómero aniónico, la capacidad de dispersión se calificó como 4 o superior. A partir de estos resultados, puede decirse que el polímero anfótero basado en acrilamida que tiene un elevado contenido de componente catiónico es particularmente excelente en la capacidad para dispersar componentes resínicos. En particular, cuando se añadió cada uno de los polímeros de los Ejemplos 6 y 7 usando, como componentes monoméricos aniónicos, ácido acrílico que es un ácido monocarboxílico α,β -insaturado y ácido itacónico que es un ácido dicarboxílico α,β -insaturado, tanto la capacidad de dispersión como la capacidad de fijación fueron particularmente excelentes. Es decir, los polímeros de los Ejemplos 6 y 7 tenían una alta capacidad de control de componentes resínicos.

REIVINDICACIONES

1. Un agente de control de componentes resínicos que comprende un polímero anfótero basado en (met)acrilamida, en el que
5 el polímero anfótero basado en (met)acrilamida contiene como componentes monoméricos copolimerizables: el 50% en moles o superior de (met)acrilamida; del 0,5 al 20% en moles de una sal de dialildialquilamonio; y del 0,1 al 14% en moles de un ácido carboxílico α,β -insaturado o una sal del mismo como un monómero aniónico, el ácido carboxílico α,β -insaturado incluye un ácido monocarboxílico α,β -insaturado y un ácido dicarboxílico α,β -insaturado,
10 el ácido monocarboxílico α,β -insaturado incluye ácido (met)acrílico, y el ácido dicarboxílico α,β -insaturado incluye ácido itacónico.
2. El agente de control de componentes resínicos según la reivindicación 1, en el que un contenido de la sal de dialildialquilamonio en los componentes monoméricos copolimerizables que constituyen el polímero anfótero basado en (met)acrilamida es de 1,4 o superior en términos de relación de carga con respecto a un contenido del monómero aniónico.
- 15 3. El agente de control de componentes resínicos según la reivindicación 1 o 2, en el que el ácido monocarboxílico α,β -insaturado es ácido acrílico.
4. Un procedimiento de control de componentes resínicos, en el que el agente de control de componentes resínicos según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 se añade a una suspensión de pulpa.
- 20 5. El procedimiento de control de componentes resínicos según la reivindicación 4, en el que el agente de control de componentes resínicos se añade en un procedimiento de fabricación de pulpa.
6. El procedimiento de control de componentes resínicos según la reivindicación 4 o 5, en el que el pH de la suspensión de pulpa es de 9 o superior.
7. El procedimiento de control de componentes resínicos según una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, en el que, después de añadir el agente de control de componentes resínicos a la suspensión de pulpa, el pH de la suspensión de pulpa se reduce desde 9 o superior a 8,5 o inferior.
- 25