



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 289 286**

51 Int. Cl.:
C08F 2/20 (2006.01)
D21H 21/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Número de solicitud europea: **03723594 .2**
86 Fecha de presentación : **06.05.2003**
87 Número de publicación de la solicitud: **1501876**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **02.02.2005**

54 Título: **Procedimiento para preparar una dispersión de polímero.**

30 Prioridad: **07.05.2002 EP 02445055**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.02.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.02.2008

73 Titular/es: **Akzo Nobel N.V.**
P.O. Box 9300
6800 SB Arnhem, NL

72 Inventor/es: **Struck, Oliver;**
Przybyla, Christian;
Sieger, Achim;
Hahn, Mathias;
Ruppelt, Dirk y
Jaeger, Werner

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 289 286 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

Procedimiento para preparar una dispersión de polímero.

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar una dispersión polimérica. También se refiere a una dispersión polimérica, el uso de la dispersión polimérica y un procedimiento para producir papel.

Fundamento de la invención

- 10 Las dispersiones acuosas de polímeros catiónicos se usan, por ejemplo, como agentes auxiliares de retención en la industria de fabricación de papel. Otros usos son, por ejemplo, como floculantes para el tratamiento de aguas residuales, como espesantes, y agentes para la mejora del suelo. Generalmente, estas dispersiones poliméricas comprenden un polímero disperso y un dispersante, en el que el dispersante normalmente es un dispersante polimérico. Estas dispersiones poliméricas pueden prepararse polimerizando una mezcla de reacción de monómeros solubles en agua en presencia de una sal. El polímero acabado precipitará de la disolución salina acuosa y, usando un dispersante adecuado, formará una dispersión polimérica.

- 15 Hay un número de criterios que la dispersión polimérica debería cumplir para dar buenos resultados en la aplicación final y ser de interés comercial. Dichos criterios son, por ejemplo, la viscosidad del procedimiento, contenido activo, estabilidad, buenas propiedades de retención y facilidad para preparar la dispersión polimérica, incluyendo la preparación del dispersante. Además, son de importancia criterios tales como aspectos medioambientales y de seguridad.

- 20 Por viscosidad del procedimiento se entiende la viscosidad de la mezcla de reacción cuando se produce la dispersión polimérica. La viscosidad debería mantenerse baja y deberían evitarse picos de viscosidad, o al menos reducirse tanto como sea posible, durante la producción de la dispersión polimérica. El documento EP 0630909 B1, describe un procedimiento para preparar una dispersión de un polímero soluble en agua que comprende polimerizar un monómero soluble en agua en una mezcla de reacción acuosa que contiene una sal.

- 25 La vida en almacenamiento de la dispersión, es decir, la estabilidad de la dispersión polimérica a lo largo del tiempo, es una propiedad importante. Se necesita un dispersante eficiente para mantener las partículas poliméricas estables en dispersión sin que se depositen como sedimento. La Patente de EE.UU. núm. 6.221.957 describe una dispersión polimérica salina acuosa donde el dispersante se basa en un polímero catiónico que contiene unidades hidrofóbicas. Según el documento, la razón para impartir unidades hidrofóbicas es aumentar la viscosidad del polímero dispersante, lo que se dice para mejorar la estabilidad de la dispersión. Sin embargo, una viscosidad demasiado alta de la dispersión polimérica no es beneficiosa para la aplicación final. Además, la inclusión de unidades hidrofóbicas en el polímero dispersante necesita que el dispersante se produzca en disolventes orgánicos tales como cetonas, alcoholes y éteres. Estos disolventes tienen que eliminarse antes de usar el dispersante en dispersiones poliméricas acuosas, lo que necesita etapas de procesamiento adicionales. Los disolventes orgánicos tienen además inconvenientes medioambientales y pueden ser inflamables, lo que es negativo desde el punto de vista de la seguridad.

- 30 Un factor importante adicional a considerar es el contenido activo, es decir, la cantidad de polímero disperso en la dispersión polimérica. Un mayor contenido activo da menores costes de transporte y un manejo más sencillo a la aplicación final. Mediante el uso de un dispersante eficiente, las dispersiones con un mayor contenido activo pueden obtenerse a la misma vez que la viscosidad pueda mantenerse baja. Sin embargo, puede ser difícil combinar un contenido activo alto con la buena realización en retención y deshidratación en un procedimiento de fabricación de papel.

- 35 La carga catiónica de un polímero disperso lleva a cabo su capacidad para formar dispersiones estables. Existen razones para proporcionar dispersiones poliméricas estables con una carga catiónica comparativamente baja. Dichas razones son, por ejemplo, los límites FDA de los monómeros catiónicos para ciertos usos, coste, riesgos de sobrecarga de la suspensión de celulosa cuando se usa en la fabricación de papel.

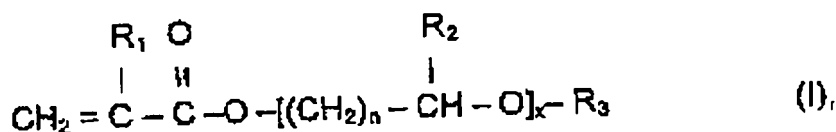
- 40 Durante la preparación de una dispersión polimérica, pueden formarse depósitos de polímero y pegarse al recipiente de reacción y el agitador. Esto lleva a procedimientos de limpieza del equipo de reacción que consumen tiempo.

- 45 En un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento para preparar una dispersión polimérica en que la viscosidad del procedimiento se mantiene bajo y liso durante la preparación sin grandes picos de viscosidad, y que no de depósitos. Hay un objeto adicional de la presente invención que es proporcionar una dispersión polimérica que tenga alta estabilidad, alto contenido activo con carga catiónica comparativamente baja, y que al mismo tiempo de buena retención cuando se use en procedimientos de fabricación de papel.

La invención

- 50 Según la invención, se ha encontrado sorprendentemente que una dispersión polimérica altamente estable que tiene alto contenido activo de un polímero disperso y baja viscosidad de procedimiento, puede alcanzarse mediante un procedimiento para preparar una dispersión polimérica acuosa según la presente invención. El procedimiento, según la invención, comprende polimerizar uno o más monómeros solubles en agua (m) en una disolución acuosa de sal

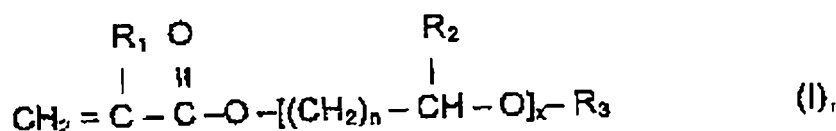
en presencia de un polímero dispersante, en el que el polímero dispersante es un co-polímero de una mezcla de monómeros (M) que comprende al menos un monómero catiónico (m_3) y al menos un monómero (m_4), que es acrilato de tetrahydrofurfurilo, metacrilato de tetrahydrofurfurilo o un monómero de la fórmula general (I):



en la que R_1 es hidrógeno o metilo, R_2 es hidrógeno o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_2$, R_3 es hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, fenilo o bencilo, $n = 1$ a 4 , y $x = 1$ a 50 , donde la mezcla de monómeros (M) está sustancialmente libre de monómeros que no son solubles en agua y/o el polímero dispersante es obtenible mediante polimerización de la mezcla de monómeros (M) en un medio de reacción acuoso.

La invención comprende además una dispersión polimérica acuosa que comprende:

(a) un polímero disperso, y (b) un polímero dispersante que es un co-polímero de una mezcla de monómeros (M) que comprende al menos un monómero catiónico (m_3) y al menos un monómero (m_4), que es acrilato de tetrahydrofurfurilo, metacrilato de tetrahydrofurfurilo o un monómero de la fórmula general (I):

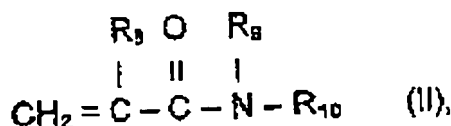


en la que R_1 es hidrógeno o metilo, R_2 es hidrógeno o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_2$, R_3 es hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, fenilo o bencilo, $n = 1$ a 4 , y $x = 1$ a 50 , y (c) un sal, donde la mezcla de monómeros (M) está sustancialmente libre de monómeros que no son solubles en agua y/o el polímero dispersante es obtenible mediante polimerización de la mezcla de monómeros (M) en un medio de reacción que está sustancialmente libre de disolventes orgánicos.

La invención comprende además el uso de una dispersión polimérica como agente auxiliar de retención para la fabricación de papel, como agente espesante y/o como agente para la mejora del suelo.

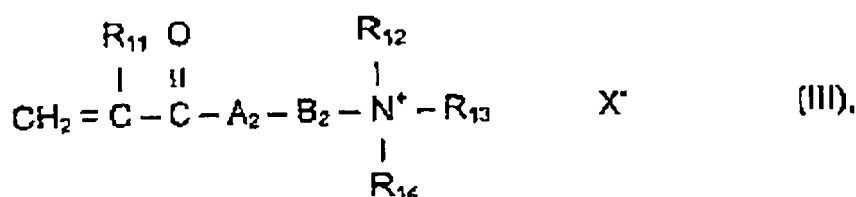
Finalmente, la presente invención comprende un procedimiento para la producción de papel a partir de una suspensión acuosa que contiene fibras de celulosa, y opcionalmente rellenos, que comprende añadir a la suspensión una dispersión polimérica acuosa según la invención, formar y secar la suspensión en un alambre.

Los monómeros solubles en agua, (m), comprenden adecuadamente monómeros de vinilo, preferiblemente un monómero no iónico, (m_1), y un monómero catiónico, (m_2). El monómero no iónico, (m_1), es preferiblemente un monómero de la fórmula general (II):



en la que R_8 es hidrógeno o metilo, y R_9 y R_{10} son, independientemente uno del otro, cualquiera de hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_2$ o isopropilo. Monómeros preferidos (m_1) incluyen acrilamida, metacrilamida, N-isopropilacrilamida, N-isopropilmetacrilamida, N-t-butilacrilamida, N-t-butilmetacrilamida, N-metilolacrilamida y N-metilolmetacrilamida.

El monómero catiónico, (m_2), es preferiblemente un monómero de la fórmula general (III):



ES 2 289 286 T3

en la que R_{11} es hidrógeno o metilo, R_{12} , R_{13} y R_{14} son, independientemente de cada uno de los otros, cualquiera de hidrógeno, alquilo C_1-C_8 o bencilo, A_2 es oxígeno o NH, B_2 es alquilo C_2-C_4 o hidroxialquilo C_2-C_4 , X^- es un contraión aniónico, adecuadamente un anión monovalente, por ejemplo cloruro. Monómeros preferidos (m_2) incluyen cloruro de acrililoil-oxietil-trimetilamonio (ADAM), cloruro de acrililoiloxietil-bencildimetil-amonio (ADAMBQ), cloruro de metacrililoiloxietil-trimetilamonio (MADAM), cloruro de metacrililoil-oxietil-bencildimetilamonio (MADAMBQ), cloruro de acrilamidopropil-trimetilamonio (TMAPAA), cloruro de acrilamidopropil-bencil-dimetilamonio (BDMAPAA), cloruro de metacrilamidopropil-trimetilamonio (TMAPMA) y cloruro de metacrilamidopropil-bencildimetilamonio (BDMAPMA).

La relación molar entre el monómero (m_1) y el monómero (m_2) es adecuadamente de aproximadamente 95:5 a aproximadamente 50:50, preferiblemente de aproximadamente 94:6 a aproximadamente 70:30, lo más preferiblemente de aproximadamente 92:8 a aproximadamente 85:15.

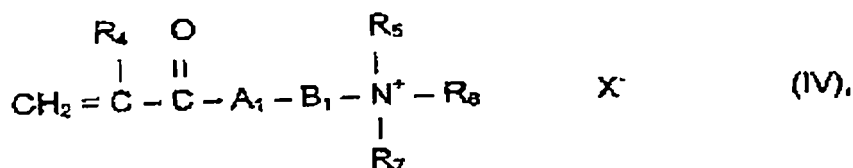
El peso molecular promedio en peso del polímero disperso es adecuadamente de aproximadamente 1.000.000 a aproximadamente 15.000.000 g/mol, preferiblemente de aproximadamente 5.000.000 a aproximadamente 10.000.000 g/mol, lo más preferiblemente de aproximadamente 6.000.000 a aproximadamente 9.000.000 g/mol.

En un aspecto de la invención, el polímero dispersante está hecho mediante polimerización de la mezcla de monómeros (M) en un medio que de forma adecuada está sustancialmente libre de disolventes orgánicos. Por "sustancialmente libre de disolventes orgánicos" se entiende en este documento que el medio comprende de 0 a aproximadamente 10% en peso de disolventes orgánicos, adecuadamente de 0 a aproximadamente 5% en peso, preferiblemente de 0 a aproximadamente 1% en peso.

En otro aspecto de la invención, el polímero dispersante está hecho mediante polimerización de la mezcla de monómeros (M) en un medio que de forma adecuada está sustancialmente libre de monómeros que no son solubles en agua. Por "sustancialmente libre de monómeros que no son solubles en agua" se entiende en este documento que la mezcla de monómeros comprende de 0 a aproximadamente 0,5% en peso de monómeros que no son solubles en agua, adecuadamente de 0 a aproximadamente 0,1% en peso, preferiblemente de 0 a aproximadamente 0,001% en peso, en base a la cantidad total de monómeros.

La disolución acuosa de sal comprende adecuadamente un sal de anión polivalente, preferiblemente una sal que pertenece al grupo de sulfatos o fosfatos, tales como sulfato sódico, sulfato de amonio, sulfato de magnesio, fosfato ácido de sodio, fosfato ácido de diamonio, fosfato ácido de dipotasio y sal de sulfato de metilo. Lo más preferiblemente se usan el sulfato de amonio y el sulfato de sodio. También son adecuadas mezclas de dos o más de estas sales. La concentración de sal, en base a la cantidad de agua, es adecuadamente de aproximadamente 1 a aproximadamente 50% en peso, preferiblemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 40% en peso, lo más preferiblemente de aproximadamente 15 a aproximadamente 35% en peso. Además de estar presente durante la polimerización, puede también añadirse sal adicional después de la polimerización para reducir la viscosidad de la dispersión polimérica.

El monómero catiónico de vinilo (m_3) en el polímero dispersante pertenece adecuadamente al grupo de cloruro de dialil-dimetilamonio (DADMAC), cloruro de vinilpiridinio, cloruro de N-vinilimidazolinio, cloruro de vinilbencil-trimetilamonio y/o tiene/tienen la fórmula general (IV):



en la que R_4 es hidrógeno o metilo, R_5 , R_6 y R_7 son, independientemente de cada uno de los otros, cualquiera de hidrógeno, alquilo C_1-C_8 o bencilo, A_1 es NH u oxígeno, B_1 es alquilo C_1-C_2 o hidroxialquilo C_1-C_2 , X^- es un contraión aniónico, adecuadamente un anión monovalente, por ejemplo cloruro. Los monómeros preferidos m_3 incluyen cloruro de acrililoil-oxietil-trimetilamonio (ADAM), cloruro de acrililoiloxietil-bencildimetil-amonio (ADAMBQ), cloruro de metacrililoiloxietil-trimetilamonio (MADAM), cloruro de metacrililoiloxietil-bencildimetilamonio (MADAMBQ), cloruro de acrilamidopropil-trimetil-amonio (TMAPAA), cloruro acrilamidopropil-bencil-dimetilamonio (BDMAPAA), cloruro de metacrilamidopropil-trimetilamonio (TMAPMA) y cloruro de metacrilamidopropil-bencil-dimetilamonio (BDMAPMA). El polímero dispersante comprende adecuadamente de aproximadamente 80 a aproximadamente 99,9% en moles de monómero(s) que pertenece(n) al grupo de monómeros catiónicos, m_3 , preferiblemente de aproximadamente 90 a aproximadamente 99% en moles, lo más preferiblemente de aproximadamente 92 a aproximadamente 98,5% en moles.

Los monómeros preferidos (m_4) en el polímero dispersante pertenecen al grupo de éteres monofuncionales sellados en el extremo con vinilo y poliéteres monofuncionales sellados en el extremo con vinilo, son adecuadamente anfífilicos, e incluyen acrilato de tetrahidrofurfurilo, metacrilato de tetrahidrofurfurilo, metacrilato de butildiglicol, metacrilato de metoxipoli(etilenglicol), acrilato de poli(etilenglicol)feniléter, acrilato de poli(etilenglicol)metiléter (acrilato

de M-PEG), metacrilato de poli(etilenglicol)metiléter (metacrilato de M-PEG), acrilato de etilenglicolfeniléter, metacrilato de etilenglicolfeniléter, acrilato de di(etilenglicol)etiléter, metacrilato de di(etilenglicol)etiléter, acrilato de etilenglicolmetiléter y metacrilato de etilenglicolmetiléter. Los monómeros más preferidos (m_4) son acrilato de poli(etilenglicol)metiléter (acrilato de M-PEG) y metacrilato de poli(etilenglicol)metiléter (metacrilato de M-PEG). El polímero dispersante comprende adecuadamente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 20% en moles de monómero(s) (m_4), preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 10% en moles, lo más preferiblemente de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 8% en moles.

El peso molecular promedio en peso del polímero dispersante es adecuadamente de aproximadamente 20.000 a aproximadamente 5.000.000 g/mol, preferiblemente de aproximadamente 50.000 a aproximadamente 3.000.000 g/mol, lo más preferiblemente de aproximadamente 100.000 a aproximadamente 2.000.000 g/mol.

La polimerización en el procedimiento de la invención es adecuadamente una polimerización por radicales libres. El iniciador es adecuadamente un formador de radicales, preferiblemente un iniciador redox soluble en agua o un azo-iniciador soluble en agua. Los iniciadores preferidos incluyen peróxido de dibenzoilo, metabisulfito sódico y clorhidrato de 2,2'-azobis-(amidinpropano).

Según la invención, el polímero dispersante se produce adecuadamente en un medio de reacción, que está sustancialmente libre de disolventes orgánicos, y puede añadirse directamente al procedimiento de preparación de la dispersión polimérica sin la necesidad de ninguna etapa de separación o purificación. El polímero dispersante se añade adecuadamente al procedimiento de preparación de la dispersión polimérica como una composición que comprende una parte esencial del medio de reacción en el que se produjo. Adecuadamente, de aproximadamente 10 a aproximadamente 100% de la cantidad original del medio de reacción permanece en la composición polimérica dispersante, preferiblemente de aproximadamente 50 a aproximadamente 100%, incluso más preferiblemente de aproximadamente 80 a aproximadamente 100%, lo más preferiblemente de aproximadamente 95 a aproximadamente 100%.

La dispersión polimérica comprende adecuadamente de aproximadamente 5 a aproximadamente 40% en peso del polímero disperso, preferiblemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 30% en peso, lo más preferiblemente de aproximadamente 12 a aproximadamente 25% en peso. Además, la dispersión polimérica comprende adecuadamente de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 5% en peso del polímero dispersante, preferiblemente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3% en peso, lo más preferiblemente de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 1,5% en peso.

La dispersión polimérica puede comprender además sustancias adicionales, tales como agentes reticulantes y ramificadores.

La temperatura de polimerización cuando se prepara la dispersión polimérica puede variar dependiendo de, por ejemplo, que monómeros e iniciador de polimerización se van a usar. Adecuadamente, la temperatura de polimerización es de aproximadamente 30 a aproximadamente 90°C, preferiblemente de aproximadamente 40 a aproximadamente 70°C. El procedimiento es adecuadamente un procedimiento semi-discontinuo, es decir, los monómeros (m) están presentes tanto desde el principio del procedimiento de polimerización como añadidos adicionalmente en una etapa posterior, o bien en una o más partes o de forma continua durante un periodo de tiempo durante la reacción. La mezcla de reacción se agita adecuadamente durante el procedimiento de polimerización a una velocidad de agitación adecuada para el procedimiento. Adecuadamente, la velocidad de agitación es de aproximadamente 100 a aproximadamente 1000 rpm.

La sal está presente de forma adecuada desde el principio del procedimiento según la invención. Una cantidad adicional de sal puede añadirse después de que la polimerización se haya completado para reducir la viscosidad de la dispersión polimérica. De forma alternativa, un polielectrolito catiónico puede añadirse después de haberse completado la polimerización. El polielectrolito catiónico es adecuadamente un homo- o co-polímero de uno o más de DADMAC, ADAM MC Q y ADAM BZ Q, y tiene un peso molecular promedio en peso adecuadamente de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 500.000 g/mol, preferiblemente de aproximadamente 5.000 a aproximadamente 100.000 g/mol.

En una realización preferida de la invención, se hace un dispersante que es un co-polímero de cloruro de dialil-dimetilamonio (DADMAC), cloruro de acriloxietil-trimetilamonio (ADAM MC Q) y metacrilato de poli(etilenglicol)metiléter (acrilato de M-PEG), que se usa en una dispersión polimérica donde un co-polímero de acrilamida y cloruro de acriloxietil-dimetilbencilamonio (ADAM BZ Q) es el polímero disperso.

Cuando se usa la dispersión polimérica, según la invención, en procedimientos de fabricación de papel, la dispersión se añade a la suspensión de fibras de celulosa, y rellenos opcionales, para deshidratarse en cantidades que pueden variar dentro de amplios límites que dependen de, entre otros, el tipo y número de componentes, tipo de suministro, contenido de relleno, tipo de relleno, punto de adición, etc. El polímero disperso se añade normalmente en una cantidad de al menos 0,001%, a menudo al menos 0,005% en peso, en base a la sustancia seca en las existencias a deshidratar, y el límite superior es normalmente 3% y adecuadamente 1,5% en peso. La dispersión polimérica según la invención se diluye adecuadamente antes de añadirla a la suspensión de celulosa. Aditivos adicionales que son habituales en la fabricación de papel pueden usarse, por supuesto, en combinación con la dispersión polimérica según la invención, tal como por ejemplo, tierras basadas en sílice, agentes de resistencia secos, agentes de resistencia húmedos, agentes de

abrillantado óptico, tintes, aprestos como aprestos basados en colofonia y aprestos reactivos a la celulosa, por ejemplo dímeros de alquil y alquenilceteno, multímeros de alquil y alquenilceteno y anhídridos succínicos, etc. La suspensión de celulosa o existencias, pueden contener además rellenos minerales de tipos convencionales tales como, por ejemplo, caolín, arcilla china, dióxido de titanio, yeso, talco y calcio natural y sintético, carbonatos tales como tiza, mármol y carbonato de calcio precipitado. El término "papel" como se usa en este documento, por supuesto incluye no solo papel y su producción, sino también otras láminas que contienen fibra de celulosa o productos parecidos a una red, tal como por ejemplo tableros y cartones, y su producción. El procedimiento puede usarse en la producción de papel de diferentes tipos de suspensiones de fibras que contienen celulosa y las suspensiones contendrían adecuadamente al menos 25% en peso y preferiblemente al menos 50% en peso de dichas fibras, en base a la sustancia seca. La suspensión puede basarse en fibras de pulpa química tales como pulpas de sulfato, sulfito y organodisolventes, pulpa mecánica tal como pulpa termomecánica, pulpa quimio-termomecánica, pulpa refinada y pulpa de madera, tanto de frondosas como de coníferas, y puede basarse en fibras recicladas, opcionalmente de pulpas destinadas y sus mezclas.

La invención se describirá ahora adicionalmente en conexión con los siguientes ejemplos, que, sin embargo, no se deberían interpretar como limitantes del alcance de la invención.

Ejemplos

Ejemplos 1-5

Los polímeros dispersantes se sintetizaron polimerizando mezclas acuosas de cloruro de dialil-dimetilamonio (DADMAC), cloruro de acriloxietil-trimetilamonio (ADAM MC Q) y acrilato de poli-(etilenglicol)metiléter (acrilato de M-PEG).

Los resultados fueron disoluciones acuosas de los dispersantes de aproximadamente 40% en peso de contenido seco de polímero dispersante.

TABLA 1

Polímeros dispersantes

Ejemplo	Composición monomérica (% en moles)			Peso molecular promedio en peso* (g/mol)
	DADMAC	ADAM MC Q	Acrilato de M-PEG	
1	48,75	48,75	2,5	960.000
2	47,5	47,5	5,0	760.000
3	0	97,5	2,5	1.300.000
4	24,4	73,1	2,5	1.680.000
5	97,5	0	2,5	150.000

* Peso molecular del polímero dispersante determinado por GPC

Ejemplos 6-8

Los polímeros dispersantes se sintetizaron también polimerizando mezclas acuosas de cloruro de dialil-dimetilamonio (DADMAC), cloruro de acriloxietil-trimetilamonio (ADAM MC Q) y diferentes monómeros (m_4) del grupo de éteres y poliéteres monofuncionales sellados por el extremo con vinilo. La composición de monómeros en todos los ejemplos fue 48,75% en moles de DADMAC, 48,75% en moles de ADAM MC Q y 2,5% en moles de monómero anfífilo. Además en este documento, los resultados de la polimerización fueron disoluciones acuosas de los dispersantes de aproximadamente 40% en peso de contenido seco de polímero dispersante.

TABLA 2

Polímeros dispersantes

Ejemplo	Monómero	Peso molecular promedio en peso* (g/mol)
6	Metacrilato de M-PEG	800.000
7	Metacrilato de tetrahidrofurfurilo	1.050.000
8	N-butoximetilmetacrilamida	1.100.000

* Peso molecular de polímero dispersante determinado por GPC

Ejemplo 9

(Comparativa)

Un dispersante sin ningún monómero m₄, se sintetizó también mediante polimerización de mezclas acuosas de cloruro de dialil-dimetilamonio (DADMAC) y cloruro de acriloxietil-trimetilamonio (ADAM MC Q).

TABLA 3

Dispersante comparativo

Ejemplo	Composición monomérica (% en moles)		Peso molecular promedio* (g/mol)
	DADMAC	ADAM MC Q	
9	50	50	780.000

* Peso molecular de polímero dispersante determinado por GPC

Ejemplo 10-18

Las dispersiones poliméricas se prepararon polimerizando mezclas de monómeros que comprenden acrilamida y cloruro de acriloxietil-dimetilbencilamonio (ADAM B Q), en presencia de un dispersante polimérico. Una mezcla de 225,5 g de agua, 105,5 g de acrilamida (50% en peso), 23,64 g de cloruro de acriloxietil-dimetilbencilamonio (80% en peso), 2,6 g de EDTA (5% en peso), 6 g de glicerina y 12,5 g de un dispersante al 40% en peso según los Ejemplos 1-9.

Se añadieron 80 g de sulfato de amonio a la mezcla. La temperatura se elevó a 50°C y se añadieron 4,1 mg de clorhidrato de 2,2'-azobis-(2-amidinopropano). La polimerización se llevó a cabo durante 1,5 horas. Después se añadieron 4,17 g de cloruro de acriloxietil-dimetilbencilamonio a la mezcla durante 4 horas, seguido por la adición de 25 mg del iniciador. Después de una hora de reacción a 50°C, se añadieron 20 mg de sulfato de amonio.

Se hicieron pruebas de aplicación que consideran la retención y deshidratación en los procedimientos de fabricación de papel. A un suministro de 4 g/l con una conductividad de 7 mS/cm, se añadieron 0,5 kg/t de polímero disperso. Se midió la turbidez (NTU) y el tiempo de retención (s).

TABLA 4

Dispersiones poliméricas

Ejemplo	Dispersante	Contenido activo (%)	Prueba de Aplicación	
			Turbidez (NTU)	Tiempo de retención (s)
10	Ej. 1	15	56	10,8
11	Ej. 2	20	60	11,7
12	Ej. 3	15	53	10,9
13	Ej. 4	20	58	11,5
14	Ej. 5	15	62	10,6
15	Ej. 6	20	55	10,8
16	Ej. 7	23	68	11,5
17	Ej. 8	23	66	11,5
18 (comparativo)	Ej. 9	20	70	12,2

La viscosidad del procedimiento fue baja (menor que ~2000 mPas) para todas las dispersiones. Se concluye que las dispersiones que usan dispersantes según la invención muestran mejores resultados en retención y deshidratación.

Ejemplos 19-20

(Comparativo)

Se sintetizaron también polímeros dispersantes polimerizando mezclas de cloruro de dialil-dimetilamonio (DAD-MAC), cloruro acriloxietil-trimetilamonio (ADAM MC Q), acrilato de poli-(etilenglicol)metiléter (acrilato de M-PEG) y estireno en una disolución acuosa.

TABLA 5

Polímeros dispersantes

Ejemplo	Composición monomérica (% en moles)				Comentarios
	DADMAC	ADAM MC Q	Acrilato de M-PEG	estireno	
19	59	37,5	2,5	1	Disolución turbia
20	55	37,5	2,5	5	Sólidos en disolución

La disolución dispersante era turbia al 1% en moles de estireno presente, y a 5% en moles de estireno estaban presentes sólidos además. Cuando se probaron estos dispersantes en la preparación de una dispersión según los Ejemplos 10-18, hubo una formación de gel durante la preparación de la dispersión en ambos casos. Así, no fue posible preparar una dispersión útil.

ES 2 289 286 T3

Ejemplo 21-22

(Comparativo)

- 5 Se sintetizaron polímeros dispersantes mediante polimerización de mezclas de cloruro de dialil-dimetilamonio (DADMAC), cloruro de acriloxietil-trimetilamonio (ADAM MC Q), acrilato de poli-(etilenglicol)metiléter (acrilato de M-PEG) y estireno en un disolvente orgánico según el método en los ejemplos del documento U.S. 6.221.957.

TABLA 6

Polímeros dispersantes

Ejemplo	Composición monomérica (% en moles)			
	DADMAC	ADAM MC Q	Acrilato de M-PEG	estireno
21	60	37,5	2,5	0
22	60	36,5	2,5	1
23	60	32,5	2,5	5

- 25 Cuando se probaron estos dispersantes en la preparación de una dispersión según los Ejemplos 10-18, se formó un gel en todos los casos. Así, no fue posible preparar una dispersión útil.

Ejemplo 24

- 30 La vida en almacenamiento, medida como estabilidad de sedimentación, se probó para dispersiones según los Ejemplos 10, 14, 15 y 17. Las muestras de las dispersiones se centrifugaron durante 30 minutos a 300 rpm. La cantidad de sedimento de polímero se determinó para cada muestra.

TABLA 7

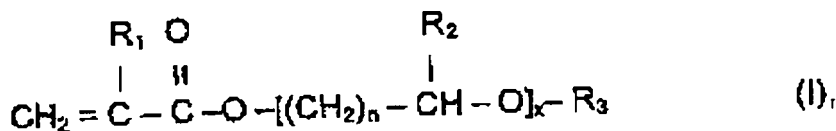
Estabilidad de sedimentación

Dispersión polimérica	Contenido activo (%)	Cantidad de sedimento de polímero (%)
Ej. 10	15	0
Ej. 14	15	0
Ej. 15	20	0
Ej. 17	23	<5

- 55 Se concluye que las dispersiones poliméricas con larga vida en almacenamiento pueden obtenerse mediante la presente invención, además a altos contenidos activos.

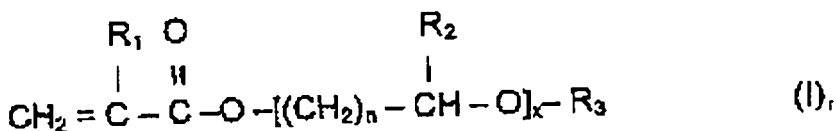
REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar una dispersión polimérica acuosa, que comprende polimerizar uno o más monómeros solubles en agua (m) en una disolución acuosa de una sal en presencia de un polímero dispersante, **caracterizado** en que el polímero dispersante es un co-polímero de mezcla de monómeros (M) que comprende al menos un monómero catiónico de vinilo (m_3) y al menos un monómero (m_4) que es acrilato de tetrahydrofurfurilo, metacrilato de tetrahydrofurfurilo o un monómero de la fórmula general (I):



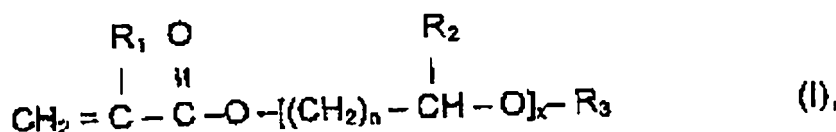
en la que R_1 es hidrógeno o metilo, R_2 es hidrógeno o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_2$, R_3 es hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, fenilo o bencilo, $n = 1$ a 4 y $x = 1$ a 50 , estando la mezcla de monómeros (M) sustancialmente libre de monómeros que no son solubles en agua.

2. Un procedimiento para preparar una dispersión polimérica acuosa, que comprende las etapas de polimerizar uno o más monómeros solubles en agua (m) en una disolución acuosa de una sal en presencia de un polímero dispersante, **caracterizado** en que el polímero dispersante es un co-polímero de una mezcla de monómeros (M) que comprende al menos un monómero catiónico de vinilo (m_3) y al menos un monómero (m_4) que es acrilato de tetrahydrofurfurilo, metacrilato de tetrahydrofurfurilo o un monómero de la fórmula general (I):



en la que R_1 es hidrógeno o metilo, R_2 es hidrógeno o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_2$, R_3 es hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, fenilo o bencilo, $n = 1$ a 4 , y $x = 1$ a 50 , el polímero dispersante es obtenible mediante polimerización de la mezcla de monómeros (M) en un medio de reacción que está sustancialmente libre de disolventes orgánicos.

3. Un procedimiento para preparar una dispersión polimérica acuosa, que comprende las etapas de polimerizar uno o más monómeros solubles en agua (m) en una disolución acuosa de una sal en presencia de un polímero dispersante, **caracterizado** en que el polímero dispersante es un co-polímero de una mezcla de monómeros (M) que comprende al menos un monómero catiónico de vinilo (m_3) y al menos un monómero (m_4) que es acrilato de tetrahydrofurfurilo, metacrilato de tetrahydrofurfurilo o un monómero de fórmula general (I):



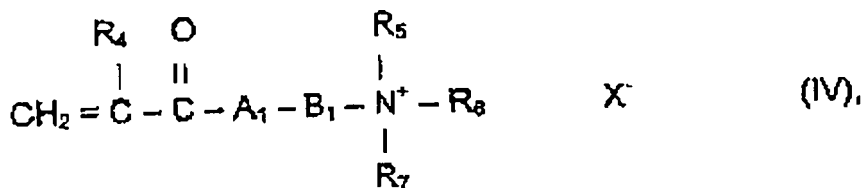
en la que R_1 es hidrógeno o metilo, R_2 es hidrógeno o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_2$, R_3 es hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, fenilo o bencilo, $n = 1$ a 4 , y $x = 1$ a 50 , el polímero dispersante es obtenible mediante polimerización de la mezcla de monómeros (M) en un medio de reacción acuoso.

4. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, **caracterizado** en que los monómeros solubles en agua (m) comprenden un monómero no iónico (m_1) y un monómero catiónico (m_2).

5. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, **caracterizado** en que el polímero dispersante se añade al procedimiento como una composición que comprende una parte esencial del medio de reacción en el que se produjo.

6. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, **caracterizado** en que el polímero dispersante comprende (a) de aproximadamente 90 a aproximadamente 99% en moles de monómero(s) que pertenece(n) al grupo de monómeros catiónicos (m_3), y (b) de aproximadamente 1 a aproximadamente 10% en moles de monómero(s) (m_4).

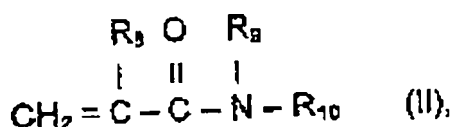
7. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, **caracterizado** en que el monómero catiónico de vinilo, (m_3), es cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC), cloruro de vinilpiridinio, cloruro de N-vinilimidazolinio, cloruro de vinilbenciltrimetilamonio o tiene la fórmula general (IV):



en la que R_4 es hidrógeno o metilo, R_5 , R_6 y R_7 son, independientemente de cada uno de los otros, cualquiera de hidrógeno, alquilo C_1-C_8 o bencilo, A_1 es NH u oxígeno, B_1 es alquilo C_1-C_2 o hidroxialquilo C_1-C_2 , X^- es un contraión aniónico.

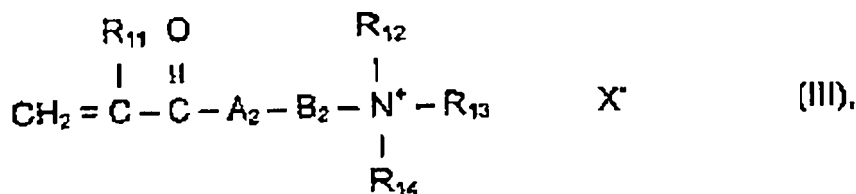
8. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-7, **caracterizado** en que el polímero dispersante tiene un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 100.000 a aproximadamente 2.000.000 g/mol.

9. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4-8, **caracterizado** en que el monómero no iónico, (m_1), es un monómero de la fórmula general (II):



en la que R_8 es hidrógeno o metilo, y R_9 y R_{10} son, independientemente de cada uno de los otros, cualquiera de hidrógeno, alquilo C_1-C_2 o isopropilo.

10. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4-9, **caracterizado** en que el monómero catiónico, (m_2), es un monómero de la fórmula general (III):



en la que R_{11} es hidrógeno o metilo, R_{12} , R_{13} y R_{14} son, independientemente de cada uno de los otros, cualquiera de hidrógeno, alquilo C_1-C_8 o bencilo, A_2 es oxígeno o NH, B_2 es alquilo C_2-C_4 o hidroxialquilo C_2-C_4 , X^- es un contraión aniónico.

11. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4-10, **caracterizado** en que la relación molar entre monómero(s) (m_1) y monómero(s) (m_2) es de aproximadamente 92:8 a aproximadamente 85:15.

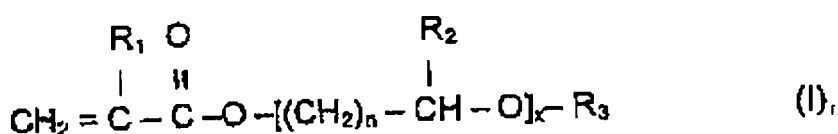
12. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-11, **caracterizado** en que la disolución de sal comprende una sal aniónica polivalente.

13. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-12, **caracterizado** en que la concentración de sal es de aproximadamente 15% en peso a aproximadamente 35% en peso, en base a la cantidad de agua.

14. Una dispersión polimérica acuosa obtenible mediante un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-13.

15. Una dispersión polimérica acuosa que comprende:

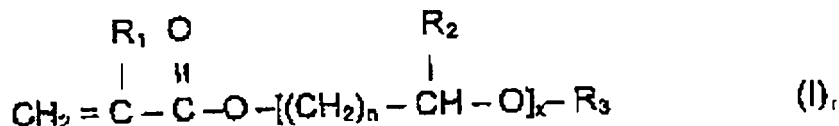
(a) un polímero disperso, y (b) un polímero dispersante que es un co-polímero de una mezcla de monómeros (M) que comprende al menos un monómero catiónico de vinilo (m_3) y al menos un monómero (m_4) que es acrilato de tetrahydrofurfurilo, metacrilato de tetrahydrofurfurilo o un monómero de la fórmula general (I):



en la que R_1 es hidrógeno o metilo, R_2 es hidrógeno o alquilo C_1-C_2 , R_3 es hidrógeno, alquilo C_1-C_4 , fenilo o bencilo, $n = 1$ a 4, y $x = 1$ a 50, y (c) una sal, estando la mezcla de monómeros (M) sustancialmente libre de monómeros que no son solubles en agua.

16. Una dispersión polimérica acuosa que comprende:

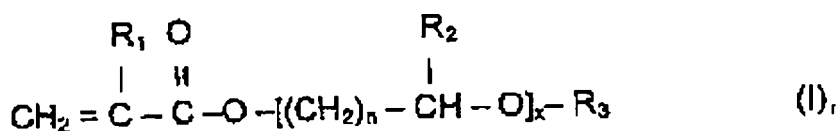
- (a) un polímero disperso, y (b) un polímero dispersante que es un co-polímero de una mezcla de monómeros que comprende al menos un monómero catiónico de vinilo (m_3) y al menos un monómero (m_4) que es acrilato de tetrahydrofurfurilo, metacrilato de tetrahydrofurfurilo o un monómero de la fórmula general (I):



en la que R_1 es hidrógeno o metilo, R_2 es hidrógeno o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_2$, R_3 es hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, fenilo o bencilo, $n = 1$ a 4 , y $x = 1$ a 50 , y (c) una sal, siendo obtenible el polímero dispersante mediante polimerización de la mezcla de monómeros (M) en un medio que está sustancialmente libre de disolventes orgánicos.

17. Una dispersión polimérica acuosa que comprende:

- (a) un polímero disperso, y (b) un polímero dispersante que es un co-polímero de una mezcla de monómeros que comprende al menos un monómero catiónico de vinilo (m_3) y al menos un monómero (m_4) que es acrilato de tetrahydrofurfurilo, metacrilato de tetrahydrofurfurilo o un monómero de la fórmula general (I):



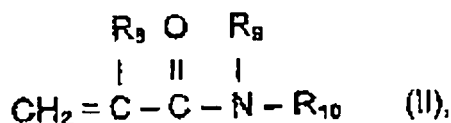
en la que R_1 es hidrógeno o metilo, R_2 es hidrógeno o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_2$, R_3 es hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, fenilo o bencilo, $n = 1$ a 4 , y $x = 1$ a 50 y (c) una sal, siendo obtenible el polímero dispersante mediante polimerización de la mezcla de monómeros (M) en una fase acuosa.

18. Una dispersión polimérica acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 15-17, **caracterizada** en que comprende:

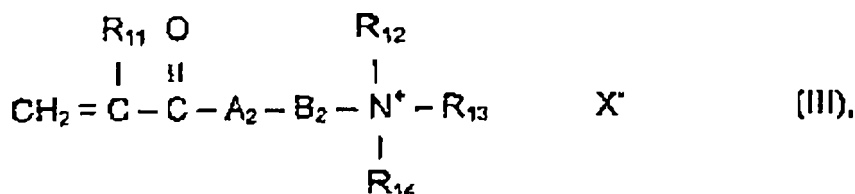
- (a) de aproximadamente 12 a aproximadamente 25% en peso del polímero disperso, y
(b) de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 1,5% en peso del polímero dispersante, calculado como polímero seco.

19. Una dispersión polimérica acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 15-18, **caracterizado** en que comprende de aproximadamente 15 a aproximadamente 35% en peso de una sal.

20. Una dispersión polimérica según cualquiera de las reivindicaciones 15-19, **caracterizada** en que el polímero disperso es un co-polímero de al menos un primer monómero soluble en agua (m_1) de la fórmula general (II):



en la que R_8 es hidrógeno o metilo, y R_9 y R_{10} son, independientemente uno del otro, cualquiera de hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_2$ o isopropilo, y al menos un segundo monómero soluble en agua (m_2) de la fórmula general (III):



en la que R_{11} es hidrógeno o metilo, R_{12} , R_{13} y R_{14} son, independientemente de cada uno de los otros, cualquiera de hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_8$ o bencilo, A_2 es oxígeno o NH , B_2 es alquilo $\text{C}_2\text{-C}_4$ o hidroxialquilo $\text{C}_2\text{-C}_4$, X es un contraión aniónico.

ES 2 289 286 T3

21. El uso de una dispersión polimérica según cualquiera de las reivindicaciones 14-20, como agente auxiliar de retención para la fabricación de papel, como agente espesante y/o como agente de mejora del suelo.

5 22. Un procedimiento para la producción de papel a partir de una suspensión acuosa que contiene fibras de celulosa, y rellenos opcionales, que comprende añadir a la suspensión una dispersión polimérica según cualquiera de las reivindicaciones 14-20, formar y secar la suspensión en un cable.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65