



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 305 279**

51 Int. Cl.:

D21H 21/10 (2006.01)

D21H 17/37 (2006.01)

D21H 23/76 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02759545 .3**

86 Fecha de presentación : **05.09.2002**

87 Número de publicación de la solicitud: **1425472**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **09.06.2004**

54 Título: **Procedimiento para mejorar la retención y drenaje en un procedimiento de fabricación de papel usando un copolímero de haluro de amonio dialil-N,N-disustituido/acrilamida y un polímero catiónico estructuralmente modificado.**

30 Prioridad: **06.09.2001 US 947675**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.11.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.11.2008

73 Titular/es: **Ondeo Nalco Company**
Ondeo Nalco Center
Naperville, Illinois 60563-1198, US

72 Inventor/es: **Wong Shing, Jane, B.;**
Gray, T., Ross;
Zelenev, Andrei, S. y
Chen, Jiwei

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

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 mejorar la retención y drenaje en un procedimiento de fabricación de papel usando un copolímero de haluro de amonio dialil -N, N-disustituido/acrilamida y un polímero catiónico estructuralmente modificado.

Campo técnico

Esta solicitud se refiere a un procedimiento para mejorar la retención y drenaje en procedimientos de fabricación de papel usando un copolímero de haluro de amonio dialil-N,N-disustituido/acrilamida junto con un polímero catiónico estructuralmente modificado.

Antecedentes de la invención

La solicitud de patente de Estados Unidos con número de serie 09/606.581, presentada el 29 de junio de 2000, describe la preparación de polímeros catiónicos estructuralmente modificados y su uso como ayuda para la retención y drenaje en procedimientos de fabricación de papel.

El uso de copolímeros de acrilamida/cloruro de dialildimetilamonio con peso molecular medio como ayuda para la retención y drenaje se revisa en Hunter y col., *TAPPI 99 Preparing for the Next Millennium*, vol. 3, pág. 1345 - 1352, TAPPI Press (1999).

La patente de Estados Unidos n° 6.071.379 describe el uso de polímeros de dispersión de haluro de amonio dialil-N,N-disustituido/acrilamida uso como ayuda para la retención y drenaje en procedimientos de fabricación de papel.

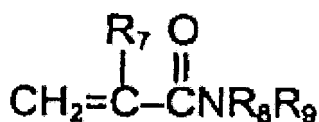
La patente de Estados Unidos n° 5.254.221 describe un procedimiento para aumentar la retención y drenaje en un procedimiento de fabricación de papel para usar un copolímero de acrilamida/cloruro de dialildimetilamonio con peso molecular de bajo a medio junto con un copolímero de acrilamida/sal de amonio cuaternario dialquilaminoalquil (met) acrilato.

Sin embargo, existe una continua necesidad de nuevas composiciones y procedimientos para mejorar adicionalmente la realización de la retención y drenaje, particularmente para usar en las máquinas modernas para fabricación de papel más rápidas y más grandes que se están usando en la actualidad.

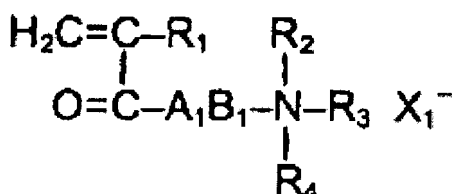
Sumario de la invención

Se ha descubierto que usando un copolímero de haluro de amonio dialil-N,N-disustituido/acrilamida junto con un polímero catiónico estructuralmente modificado funciona mejor que los sistemas floculantes/coagulantes catiónicos duales tales como el polímero catiónico/EPI:DMA que se usan típicamente para mejorar la retención y drenaje en los procedimientos de fabricación de papel. Además, existe un efecto sinérgico inesperado con la combinación del copolímero de haluro de amonio dialil-N,N-disustituido/acrilamida - polímero catiónico estructuralmente modificado de esta invención que no se observa cuando se usa un floculante típico no modificado de carga similar.

Por consiguiente, esta invención está dirigida a un procedimiento para aumentar la retención y drenaje en una composición de fabricación de papel que comprende añadir a la composición de fabricación una cantidad eficaz de un copolímero de haluro de amonio dialil-N,N-disustituido/acrilamida y una cantidad eficaz de un polímero soluble en agua catiónico estructuralmente modificado, en el que el polímero soluble en agua catiónico estructuralmente modificado se prepara iniciando la polimerización de una solución acuosa de aproximadamente el 95% hasta aproximadamente el 5% en moles de un monómero de acrilamida de la fórmula



en la que R_7 , R_8 y R_9 se seleccionan independientemente de H y alquilo y desde aproximadamente el 5% hasta aproximadamente el 95% en moles de un monómero catiónico de la fórmula



ES 2 305 279 T3

en la que A_1 es O ó NH; B_1 es alquileo C_2-C_4 o hidroxipropileno; R_1 es H ó CH_3 , R_2 y R_4 son independientemente alquilo C_1-C_2 ; R_3 es H, arilalquilo o alquilo C_1-C_2 ; y X_1 es un contraión aniónico en condiciones de polimerización por radicales libres para formar una solución polimérica y añadiendo al menos un modificador estructural a la solución polimérica después de que haya tenido lugar al menos el 30% de la polimerización de los monómeros, en el que el modificador estructural se selecciona del grupo que está constituido por agentes de entrecruzamiento, agentes de transferencia de cadena y mezclas de los mismos.

Definición de los términos

Como se usa en la presente memoria descriptiva, los siguientes términos y abreviaciones tendrán los siguientes significados.

“AcAm” para acrilamida.

“DADMAC” para cloruro de dialildimetilamonio.

“DMAEA.MCQ” para sal cuaternaria de cloruro de metilo de acrilato de dimetilaminoetilo.

“EDTA-4Na⁺” para sal de tetrasodio del ácido etilendiaminotetraacético.

“Alfonic[®] 1412-60” para alcohol lineal etoxilado (óxido de etileno al 60%) disponible de Vista Chemical Co., Houston, TX.

“Span 80” para monooleato de sorbitán disponible de ICI Specialty Chemicals, Wilmington, DE.

“Triton[®] N-101” para nonilfenoxi polietoxi etanol, disponible de Rohm and Haas Co., Philadelphia, PA.

“Tween 61” para POE (4) monoestearato de sorbitán, disponible de ICI Specialty Chemicals, Wilmington, DE.

“AIBN” para 2,2'-azobis-(isobutironitrilo), disponible de E. I. du Pont de Nemours & Co. Inc.; Wilmington, DE.

“AIVN” para 2,2'-azobis-(2,4-dimetilvaleronitrilo), disponible de E. I. du Pont de Nemours & Co. Inc.; Wilmington, DE.

“POE” para polioxietileno.

“RSV” significa viscosidad específica reducida. Dentro de una serie de homólogos poliméricos que son sustancialmente lineales y bien solvatados, las medidas de “viscosidad específica reducida (RSV)” para soluciones poliméricas diluidas son una indicación de longitud de cadena polimérica y peso molecular promedio de acuerdo con Paul J. Flory, en “Principles of Polymer Chemistry”, Cornell University Press, Ithaca, NY, © 1953, Capítulo VII, “Determination of Molecular Weights”, páginas 266 - 316. La RSV se mide en una temperatura y concentración polimérica dada y se calcula como sigue:

$$RSV = \frac{[\eta/\eta_0] - 1}{c}$$

η = viscosidad de la solución polimérica

η_0 = viscosidad del disolvente a la misma temperatura.

c = concentración de polímero en solución.

Las unidades de concentración “c” son (gramos/100 ml ó g/decilitro). Por lo tanto, las unidades de RSV son dl/g. En esta solicitud de patente, una solución de nitrato de sodio 1,0 molar se usa para medir la RSV, a no ser que se especifique.

La concentración polimérica en este disolvente es 0,045 g/dl. La RSV se mide a 30°C. Las viscosidades η y η_0 se miden usando un viscosímetro de dilución semimicro Cannon Ubbelohde, tamaño 75. El viscosímetro está montado en una posición perfectamente vertical en un baño de temperatura constante ajustado a 30°C ± 0,02°C. El error inherente en el cálculo de RSV es aproximadamente 2 dl/g. Cuando dos polímeros homólogos dentro de una serie tienen RSV similares, es una indicación de que tienen pesos moleculares similares.

ES 2 305 279 T3

“TV” significa viscosidad intrínseca, que es RSV extrapolada al límite de la dilución infinita, siendo dilución infinita cuando la concentración del polímero es igual a cero.

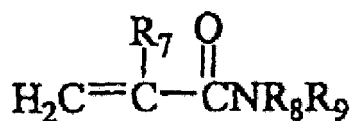
“En base a la fórmula” se refiere a la cantidad de reactivo añadido en base al peso total de la fórmula.

“En base al polímero activo” y “en base al monómero” se refieren a la cantidad de reactivo añadido en base al nivel de monómero vinílico en la fórmula, o el nivel de polímero formado después de la polimerización, suponiendo la conversión al 100%.

“Procedimiento de fabricación de papel” se refiere a un procedimiento para fabricar productos de papel a partir de pulpa que comprende la formación de una composición de fabricación de papel celulósico acuoso, drenaje de la composición de fabricación para formar una hoja y secado de la hoja. Las etapas para formar la composición de fabricación, drenaje y secado de papel se pueden llevar a cabo de cualquier forma convencional que generalmente conocen los expertos en la técnica. Las micropartículas convencionales, alúmina, almidón catiónico o una combinación de los mismos se pueden utilizar como adjuntos al tratamiento polimérico dual de esta invención, aunque se debe enfatizar que no se necesita ningún adjunto para la actividad efectiva de retención y drenaje.

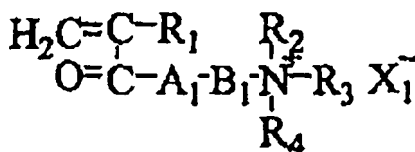
“Polímero catiónico estructuralmente modificado” se refiere a un polímero soluble en agua de peso molecular alto preparado por medio de la iniciación de la polimerización de una solución de (met)acrilamida y uno o más monómeros catiónicos en condiciones de polimerización por radicales libres para formar una solución polimérica y la adición de al menos un modificador estructural a la solución polimérica después de que haya tenido lugar al menos el 30% de la polimerización de los monómeros. El polímero catiónico estructuralmente modificado puede ser un polímero en emulsión, un polímero en dispersión, un polímero en solución o un polímero en gel. Preferiblemente, el polímero catiónico estructuralmente modificado tiene una RSV de aproximadamente 12 a aproximadamente 40, más preferiblemente de aproximadamente 15 a aproximadamente 35 y todavía más preferiblemente de aproximadamente 20 a aproximadamente 30 dl/g y preferiblemente comprende de aproximadamente 5 a aproximadamente 30, más preferiblemente de aproximadamente 7 a aproximadamente 25 y todavía más preferiblemente de aproximadamente 9 a aproximadamente 18 por ciento en moles del monómero catiónico. Un polímero catiónico estructuralmente modificado preferido es copolímero de sal cuaternaria de cloruro de metilo dimetilaminoetilacrilato/acrilamida.

“Monómero de acrilamida” se refiere a un monómero de la fórmula



en el que R_7 , R_8 y R_9 se seleccionan independientemente de H y alquilo. Los monómeros de acrilamida preferidos son acrilamida y metacrilamida. Se prefiere más acrilamida.

“Monómero catiónico” se refiere a un monómero de la fórmula



en el que A_1 es O ó NH; B_1 es alquilenos C_2 - C_4 o hidroxipropileno; R_1 es H ó CH_3 , R_2 y R_4 son independientemente alquilo C_1 - C_2 ; R_3 es H, arilalquilo o alquilo C_1 - C_2 ; y X_1 es un contraión aniónico. Los monómeros catiónicos representativos incluyen sal de cloruro de metilo de bencilo de dimetilaminoetilmetacrilato (DMAEM.BCQ), sal de cloruro de bencilo de dimetilaminoetilacrilato (DMAEA.BCQ), sal de cloruro de metilo de dietilaminoetilacrilato (DEAEA.MCQ), sal de cloruro de metilo de dimetilaminoetilmetacrilato (DMAEM.MCQ), sal de sulfato de metilo de dimetilaminoetilmetacrilato (DMAEM.MSQ), sal de sulfato de metilo de dimetilaminoetilacrilato (DMAEA.MSQ), cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio (MAPTAC), cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio (APTAC), y similares. Se prefieren sal de cloruro de metilo dimetilaminoetilacrilato y sal de cloruro de bencilo de dimetilaminoetilmetacrilato.

“Copolímero de haluro de amonio dialil-N,N-disustituido/acrilamida” se refiere a un copolímero de un monómero de haluro de amonio dialil-N,N-disustituido de la fórmula



en la que R_5 y R_6 son independientemente a arilo, arilalquilo o alquilo C_1 - C_{20} y X es un halógeno y un monómero de acrilamida como se define en la presente memoria descriptiva. El copolímero/haluro de amonio dialil-N,N-disus-

tituido puede ser un un polímero en emulsión, un polímero en dispersión, un polímero en solución o un polímero en gel. El copolímero de haluro de amonio dialil-N,N-disustituido/acrilamida preferiblemente tiene una RSV de aproximadamente 1 a aproximadamente 10, más preferiblemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 8 y todavía más preferiblemente de aproximadamente 3 a aproximadamente 6 dl/g y preferiblemente comprende de aproximadamente 10 a aproximadamente 70, más preferiblemente de aproximadamente 18 a aproximadamente 63 y todavía más preferiblemente de aproximadamente 25 a aproximadamente 55 por ciento en moles del monómero de haluro de amonio dialil-N,N-disustituido. Un copolímero de haluro de amonio dialil-N,N-disustituido/acrilamida preferido es copolímero de cloruro de dialildimetilamonio/acrilamida.

“Alquilo” se refiere a un grupo monovalente derivado de un hidrocarburo saturado de cadena lineal o ramificada por medio de la eliminación de un solo átomo de hidrógeno. Los grupos alquilo representativos incluyen metilo, etilo, n- e iso-propilo, cetilo, y similares.

“Alquilen” se refiere a un grupo divalente derivado de un hidrocarburo saturado de cadena lineal o ramificada por medio de la eliminación de dos átomos de hidrógeno. Los grupos alquilen representativos incluyen metileno, etileno, propileno, y similares.

“Arilo” se refiere a un sistema de anillo aromático monocíclico o multicíclico de aproximadamente 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono, preferiblemente de aproximadamente 6 a aproximadamente 10 átomos de carbono. El arilo está sustituido opcionalmente con uno o más grupos alquilo, alcoxi, halógeno o haloalquilo. Los grupos arilo representativos incluyen fenilo o naftilo, o fenilo sustituido o naftilo sustituido. Un sustituyente preferido es alquilo.

“Arilalquilo” se refiere a un grupo aril - alquilen en el que arilo y alquilen se definen en la presente memoria descriptiva. Los grupos arilalquilo representativos incluyen bencilo, feniletilo, fenilpropilol, 1-naftilmetilo, y similares. Un arilalquilo preferido es bencilo.

“Alcoxi” y “alcoxilo” se refieren a un grupo alquil-O- en el que alquilo se define en la presente memoria descriptiva. Los grupos alcoxi representativos incluyen metoxilo, etoxilo, propoxilo, butoxilo, y similares.

“Halógeno” se refiere a flúor, cloro, bromo y yodo.

“Haloalquilo” se refiere a un grupo alquilo, como se define en la presente memoria descriptiva, que tiene uno, dos, o tres átomos de halógeno unidos a éste. Los grupos haloalquilo representativos incluyen clorometilo, bromometilo, trifluorometilo y similares.

“Hidroxipropileno” se refiere a un grupo propileno sustituido con hidroxilo.

“(Met)acrilamida” se refiere a acrilamida o metacrilamida.

“Modificador estructural” se refiere a un agente que se añade a la solución polimérica acuosa para controlar la estructura y las características de solubilidad del polímero. El modificador estructural se selecciona del grupo que está constituido por agentes de entrecruzamiento y agentes de transferencia de cadena.

“Agente de transferencia de cadena” se refiere a cualquier molécula, usada en polimerización por radicales libres, que reaccionará con un radical polimérico formando un polímero muerto y un radical nuevo. En particular, la adición de un agente de transferencia de cadena a una mezcla de polimerización da como resultado una ruptura de la cadena y un descenso concomitante en el tamaño de la cadena de polimerización. Así pues, la adición de un agente de transferencia de cadena limita el peso molecular del polímero que se está preparando. Los agentes de transferencia de cadena representativos incluyen alcoholes tales como metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, alcohol butílico, y glicerol, y los similares, compuestos de sulfuro tales como alquiltioles, tioureas, sulfitos, y disulfuros, ácidos carboxílicos tales como ácido fórmico y málico, y sus sales y fosfitos tales como hipofosfito de sodio, y combinaciones de los mismos. Véase Berger y col., “Transfer Constants to Monomer, Polymer, Catalyst, Solvent, and Additive in Free Radical Polymerization”, apartado II, páginas 81 - 151, en “Polymer Handbook”, editado por J. Brandrup y E.H. Immergut, 3ª edición, John Wiley & Sons, Nueva York (1989) y George Odian, Principles of Polymerization, segunda edición, John Wiley & Sons, Nueva York (1981). Un alcohol preferido es 2-propanol. Los compuestos de sulfuro preferidos incluyen etanotiol, tiourea, y bisulfito de sodio. Los ácidos carboxílicos preferidos incluyen ácido fórmico y sus sales. Los agentes de transferencia de cadena más preferidos son hipofosfito de sodio y formato de sodio.

“Agente de entrecruzamiento” o “agente de ramificación” se refiere a un monómero multifuncional que cuando se añade a un monómero o monómeros de polimerización da como resultado polímeros “entrecruzados” en los que una rama o ramas de una molécula polimérica se une a otras moléculas poliméricas. Los entrecruzantes preferidos son monómeros polietilénicamente insaturados. Los agentes de entrecruzamiento representativos preferidos incluyen N,N-metilenbisacrilamida, N,N-metilenbismetacrilamida, trialilamina, sales de amonio de trialilo, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de dietilenglicol, diacrilato de polietilenglicol, dimetilacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de polietilenglicol, N-vinilacrilamida, N-metilalilacrilamida, acrilato de glicidil, acroleína, glioxal y viniltrialcoxisilanos tales como viniltrimetoxisilano (VTMS), viniltrimetoxisilano, viniltris(b-metoxietoxi)silano, viniltriacetoxisilano, aliltrimetoxisilano, aliltriacetoxisilano, vinilmetildimetoxisilano, vinildimetoxietoxisilano, vinilmetildiacetoxisilano, vinildimetilacetoxisilano, vinilisobutildimetoxisilano, viniltriisopropoxisilano, viniltri-n-butoxisilano, viniltrisecbuto-

xisilano, viniltrihehexiloxisilano, vinilmetoxidihehexiloxisilano, vinildimetoxioctiloxisilano, vinilmetoxidioctiloxisilano, viniltriociloxisilano, vinilmetoxidilauriloxisilano, vinildimetoxilauriloxisilano, vinilmetoxidioleioxisilano, y vinildimetoxioleioxisilano. Un monómero de vinilalcóxido más preferido es viniltrimetoxisilano.

5 “Polímero en emulsión” y “polímero de latex” se refieren a una emulsión polimérica de agua en aceite que comprende un polímero catiónico, aniónico o no iónico de acuerdo con esta invención en la fase acuosa, un aceite de hidrocarburo para la fase oleosa y un agente emulgente de agua en aceite. Los polímeros en emulsión inversa son hidrocarburos continuos con los polímeros solubles en agua dispersados dentro de la matriz del hidrocarburo. Los polímeros en emulsión inversa se “invierten” o activan después para usar liberando el polímero de las partículas usando
10 cizalladura, dilución, y, por lo general, otro tensioactivo. Véase la patente de Estados Unidos n° 3.734.873, incorporada por referencia en la presente memoria descriptiva. Las preparaciones representativas de polímeros en emulsión inversa con peso molecular elevado se describen en las patentes de Estados Unidos n° 2.982.749; 3.284.393; y 3.734.873. Véase también, Hunkeler, y col., “Mechanism, Kinetics and Modeling of the Inverse-Microsuspension Homopolymerization of Acrylamide”, Polymer, vol. 30 (1), páginas 127 - 42 (1989); y Hunkeler y col., “Mechanism, Kinetics and
15 Modeling of Inverse-Microsuspension Polymerization: 2. Copolymerization of Acrylamide with Quaternary Ammonium Cationic Monomers”, Polymer, vol. 32 (14), páginas 2626 - 40 (1991).

La fase acuosa se prepara mezclando juntos en agua uno o más monómeros solubles en agua, y cualquier aditivo de polimerización tal como sales inorgánicas, quelantes, tampones de pH, y similares.

20 La fase oleosa se prepara mezclando juntos un líquido de hidrocarburo inerte con uno o más tensioactivos solubles en aceite. La mezcla de tensioactivos debería tener un equilibrio hidrófilo - lipofílico (HLB) bajo, para asegurar la formación de una emulsión continua de aceite. Los tensioactivos apropiados para polimerizaciones en emulsiones de agua en aceite, que están disponibles en el mercado, se recopilan en la edición norteamericana de *Emulsifiers & Detergents* de McCutcheon. La fase oleosa puede necesitar calentarse para asegurar la formación de una solución de aceite homogénea.

La fase oleosa se carga después en un reactor equipado con un mezclador, un termopar, un tubo de purga de nitrógeno, y un condensador. La fase acuosa se añade al reactor que contiene la fase oleosa con agitación enérgica
30 para formar una emulsión. La emulsión resultante se calienta a la temperatura deseada, se purga con nitrógeno, y se añade un iniciador de radicales libres. La mezcla de la reacción se agita durante varias horas bajo una atmósfera de nitrógeno a la temperatura deseada. Tras la finalización de la reacción, el polímero en emulsión de agua en aceite se enfría a temperatura ambiente, al que se puede añadir cualquier aditivo de pos - polimerización deseado, tal como antioxidantes, o un tensioactivo HLB (como se describe en la patente de Estados Unidos 3.734.873).

35 El polímero en emulsión resultante es un líquido de fluidez libre. Se puede generar una solución acuosa del polímero en emulsión de agua en aceite por medio de la adición de una cantidad deseada del polímero en emulsión al agua con mezcla enérgica en presencia de un tensioactivo de HLB alto (como se describe en la patente de Estados Unidos n° 3.734.873).

40 “Polímero en dispersión” se refiere a una dispersión de partículas finas de polímero en una solución salina acuosa que se prepara por medio de monómeros de polimerización con agitación en una solución salina acuosa en la que el polímero resultante es insoluble. Véase la patente de Estados Unidos n° 5.708.071; 4.929.655; 5.006.590; 5.597.859; 5.597.858 y patentes europeas n° 657.478 y 630.909.

45 En un procedimiento típico para preparar un polímero en dispersión, una solución acuosa que contiene uno o más sales hidrófobas o inorgánicas, uno o más monómeros solubles en agua, cualquier aditivo de polimerización tal como ácidos de procesamiento, quelantes, tampones de pH y un polímero estabilizante soluble en agua se carga a un reactor equipado con un mezclador, un termopar, un tubo de purga de nitrógeno, y un condensador de agua. La solución monomérica se mezcla enérgicamente, se calienta hasta la temperatura deseada, y después se añade un iniciador soluble en agua. La solución se purga con nitrógeno mientras que se mantiene la temperatura y se mezcla durante varias horas. Después de ese tiempo, la mezcla se enfría a temperatura ambiente, y se carga al reactor cualquier aditivo de pos - polimerización. Las dispersiones continuas de agua de polímeros solubles en agua son líquidos de fluidez libre con viscosidad del producto de generalmente 100 - 10.000 cP, medida a baja
55 cizalladura.

En un procedimiento típico para preparar polímeros en gel, se prepara una solución acuosa que contiene uno o más monómeros solubles en agua y cualquier aditivo de polimerización adicional tal como quelantes, tampones de pH y similares. La mezcla se carga a un reactor equipado con un mezclador, un termopar, un tubo de purga de nitrógeno, y un condensador de agua. La solución se mezcla enérgicamente, se calienta a la temperatura deseada, y después se añade uno o más iniciadores de polimerización por radicales libres solubles en agua. La solución se purga con nitrógeno mientras que se mantiene la temperatura y se mezcla durante varias horas. De forma típica, la viscosidad de la solución aumenta durante este periodo. Después de que se termine la polimerización, el contenido del reactor se enfría a temperatura ambiente y después se transfiere a almacenamiento. La viscosidad del polímero en gel varía
65 ampliamente, y depende de la concentración y peso molecular del componente polimérico activo.

Las reacciones de polimerización descritas en la presente memoria descriptiva se inician por cualquier medio que dé como resultado la generación de un radical libre adecuado. Se prefieren los radicales derivados térmicamente, en

los que la especie radical resulta de la disociación homolítica térmica de un compuesto azo, peróxido, hidroperóxido y peréster. Los iniciadores especialmente preferidos son los compuestos azo que incluyen diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano), diclorhidrato de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano], 2,2'-azobis-(isobutironitrilo) (AIBN), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) (AIVN), y similares.

Las condiciones de polimerización utilizadas en la presente memoria descriptiva se seleccionan de tal forma que el polímero estructuralmente modificado soluble en agua resultante tiene un peso molecular de 2 millones a 30 millones y una viscosidad intrínseca superior a 1, más preferiblemente superior a 6 y todavía más preferiblemente de 15 a 30 dl/g. La viscosidad específica reducida del polímero estructuralmente modificado soluble en agua generalmente es superior a 3, preferiblemente superior a 12 y con frecuencia superior a 24 dl/g.

Los modificadores estructurales se añaden a la mezcla de la reacción después del comienzo de la polimerización de los monómeros y antes de la terminación de la polimerización de los monómeros. Se pueden añadir todo de una vez como un solo tratamiento, o en porciones. El nivel de modificador añadido a la solución polimérica acuosa depende de la eficacia del modificador estructural, la concentración polimérica, y el grado de polimerización al que se añade.

El grado de polimerización de los monómeros se determina por medio del cambio en la densidad de la reacción para la polimerización de la emulsión de agua en aceite, calorimétricamente midiendo el calor de la reacción, por espectroscopia infrarroja cuantitativa, o cromatográficamente, midiendo el nivel del monómero no reaccionado.

Cuando un agente de transferencia de cadena es el agente modificador estructural, el agente de transferencia de cadena se puede añadir todo de una vez como un solo tratamiento, en porciones, o de tal forma que la velocidad de adición sea paralela a la conversión polimérica. En una realización, la adición puede ser como un solo tratamiento añadido después de aproximadamente el 30%, preferiblemente aproximadamente el 50% de la polimerización de los monómeros. El nivel de agente de transferencia de cadena añadido es generalmente entre aproximadamente 1 a aproximadamente 30.000 ppm, preferiblemente de aproximadamente 25 a aproximadamente 10.000 ppm y más preferiblemente de aproximadamente 50 a aproximadamente 2.000 ppm en base al monómero. Cuando el agente de transferencia de cadena es hipofosfito de sodio, el nivel añadido es generalmente de aproximadamente 2 a aproximadamente 2000 ppm, preferiblemente de aproximadamente 100 a aproximadamente 1000 ppm.

Cuando el modificador estructural es un agente de entrecruzamiento, el agente de entrecruzamiento se añade después de aproximadamente el 30%, preferiblemente después de aproximadamente el 50% de la polimerización de los monómeros. El nivel de agente de entrecruzamiento generalmente es de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 500 ppm, preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 ppm en base al monómero. Cuando el agente de entrecruzamiento es metilénbisacrilamida, el nivel es generalmente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 50 ppm, preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 ppm en base al monómero.

Cuando el agente de entrecruzamiento es un viniltrialcoxisilano, el nivel de entrecruzante es generalmente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 30.000 ppm, preferiblemente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 15.000 ppm, más preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 3.000 ppm en base al monómero. El viniltrialcoxisilano se puede añadir todo de una vez como un solo tratamiento, o en porciones después de que comience la polimerización de los monómeros, preferiblemente después de que se haya polimerizado aproximadamente el 30% de los monómeros.

Cuando el modificador estructural es una combinación de un entrecruzante y un agente de transferencia de cadena, las cantidades de cada uno pueden variar ampliamente en base a la "eficiencia" constante de transferencia de cadena del agente de transferencia de cadena, la multiplicidad y "eficiencia" del agente de entrecruzamiento, y el punto durante la polimerización en el que se añade. Por ejemplo desde aproximadamente 1.0010 hasta aproximadamente 5.000 ppm (en base al monómero) de un agente de transferencia de cadena moderado tal como alcohol isopropílico puede ser adecuado, aunque son útiles cantidades más pequeñas, típicamente desde aproximadamente 100 hasta aproximadamente 500 ppm, de agentes de transferencia de cadena más eficaces tales como mercaptoetanol. Las combinaciones representativas de entrecruzantes y agentes de transferencia de cadena contienen desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 30.000 ppm, preferiblemente desde aproximadamente 25 hasta aproximadamente 10.000 y más preferiblemente desde aproximadamente 300 hasta aproximadamente 1.500 ppm (en base al monómero) de agente de transferencia de cadena y desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 500, preferiblemente desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 100 y más preferiblemente desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 50 ppm (en base al monómero) de entrecruzante. Una combinación preferida de entrecruzante y agente de transferencia de cadena es metilénbisacrilamida y ácido fórmico y sus sales, preferiblemente formato sódico.

Realizaciones preferidas

En un aspecto preferido de esta invención, el modificador estructural se selecciona del grupo que está constituido por agentes de entrecruzamiento, agentes de transferencia de cadena y mezclas de los mismos.

En otro aspecto preferido, el monómero catiónico es sal cuaternaria de cloruro de metilo de acrilato de dimetilaminoetilo y el monómero de acrilamida es acrilamida.

ES 2 305 279 T3

En otro aspecto preferido, el modificador estructural se selecciona del grupo que está constituido por formato de sodio, hipofosfito de sodio, viniltrimetoxisilano, metilenbisacrilamida, y combinaciones de los mismos.

5 En otro aspecto preferido, el polímero estructuralmente modificado es copolímero de sal cuaternaria de cloruro de metilo de acrilato de dimetilaminoetilo/acrilamida.

10 En otro aspecto preferido, el copolímero de sal cuaternaria de cloruro de metilo de acrilato de dimetilaminoetilo/acrilamida está compuesto por desde aproximadamente el 5% hasta aproximadamente el 30% en moles de sal cuaternaria de cloruro de metilo de acrilato de dimetilaminoetilo y desde aproximadamente el 95% hasta aproximadamente el 70% en moles de acrilamida.

En otro aspecto preferido, el copolímero de haluro de amonio dialil-N,N-disustituido/acrilamida es cloruro de dialildimetilamonio/acrilamida.

15 En otro aspecto preferido, el copolímero de cloruro de dialildimetilamonio/acrilamida está compuesto por desde aproximadamente el 25% hasta aproximadamente el 55% en moles de cloruro de dialildimetilamonio y desde aproximadamente el 75% hasta aproximadamente el 45% en moles de acrilamida.

20 En otro aspecto preferido, el copolímero de haluro de amonio dialil-N,N-disustituido/acrilamida tiene una RSV desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 10 dl/g y el polímero catiónico estructuralmente modificado soluble en agua tiene una RSV desde aproximadamente 12 hasta aproximadamente 40 dl/g.

25 La cantidad efectiva de polímero estructuralmente modificado soluble en agua y copolímero de haluro de amonio dialil-N,N-disustituido/acrilamida depende de las características de la composición de fabricación de papel particular y se puede determinar fácilmente por parte de un experto habitual en la técnica de fabricación de papel. Las dosis típicas de copolímero de haluro de amonio dialil-N,N-disustituido/acrilamida son desde aproximadamente 0,01 hasta aproximadamente 10, preferiblemente desde aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 5 y más preferiblemente desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 1 kg de activos poliméricos/tonelada de sólidos en la composición de fabricación.

30 Las dosis típicas de polímero estructuralmente modificado soluble en agua son desde aproximadamente 0,005 hasta aproximadamente 10, preferiblemente desde aproximadamente 0,01 hasta aproximadamente 5 y más preferiblemente desde aproximadamente 0,05 hasta aproximadamente 1 kg de activos poliméricos/tonelada de sólidos en la composición de fabricación.

35 El orden y procedimiento de adición del polímero catiónico estructuralmente modificado y el copolímero de haluro de amonio dialil-N,N-disustituido/acrilamida no son importantes y se pueden determinar fácilmente por parte de un experto habitual en la técnica de fabricación de papel. Sin embargo, se prefieren los siguientes.

40 El polímero catiónico estructuralmente modificado y el copolímero de haluro de amonio dialil-N,N-disustituido/acrilamida se dosifican por separado a la pasta de papel fina con el copolímero de haluro de amonio dialil-N,N-disustituido/acrilamida añadido en primer lugar seguido de la adición del polímero.

45 En otro procedimiento preferido de adición, el copolímero de haluro de amonio dialil-N,N-disustituido/acrilamida se añade a agua de bandeja, por ejemplo la parte de succión de la bomba del ventilador antes de la adición de la pasta de papel gruesa, y el polímero a la línea de pasta de papel fina.

50 En otro procedimiento preferido de adición, el copolímero de haluro de amonio dialil-N,N-disustituido/acrilamida se añade a la pasta de papel gruesa, por ejemplo, caja de pasta de papel, arca de la máquina o arca de la mezcla, seguido de la adición del polímero estructuralmente modificado en la línea de pasta de papel fina.

55 En otro procedimiento preferido de adición, el copolímero de haluro de amonio dialil-N,N-disustituido/acrilamida y el polímero estructuralmente modificado se alimentan de forma simultánea a la pasta de papel fina como un programa polimérico sencillo.

60 Las propiedades de retención y drenaje de la composición de fabricación también se puede mejorar por medio de la adición de una micropartícula. Por ejemplo, las patentes de Estados Unidos n° 4.753.710, 4.913.775, 5.393.381 y 6.007.679, incorporadas por referencia en la presente memoria descriptiva, describen el uso de polímeros catiónicos y micropartículas en un procedimiento de fabricación de papel.

65 “Micropartículas” se refiere a materiales muy cargados que mejoran la floculación cuando se usan junto con macromoléculas naturales y sintéticas. Las micropartículas se usan junto con otros aditivos finales húmedos para mejorar la retención y drenaje en la máquina de papel. Las micropartículas abarcan un amplio conjunto de químicas que incluyen microgel de polisilicato, sílice coloidal estructurado, alúmina coloidal, polímeros que incluyen copolímeros de ácido acrílico y acrilamida y copolímeros condensados de formaldehído/sulfonato de naftaleno, bentonita y arcillas minerales tales como tipos de montmorillonita, saponita y esmectita y sílice coloidal en sus muchas formas incluyendo ácidos silícicos coloidales tales como los descritos en el documento PCT/US98/19339.

ES 2 305 279 T3

Los copolímeros representativos de ácido acrílico y acrilamida útiles como micropartículas incluyen Nalco® 8677 PLUS, disponible de ONDEO Nalco Company, Naperville, IL, EE.UU. Otros copolímeros de ácido acrílico y acrilamida se describen en la patente de Estados Unidos n° 5.098.520, incorporada por referencia en la presente memoria descriptiva.

“Bentonitas” incluyen cualquiera de los materiales comercialmente denominados bentonitas o arcillas tipo bentonita, es decir, arcillas de expansión aniónica tales como sepiolita, atapulgita y montmorillonita. Además, son adecuadas las bentonitas descritas en la patente de Estados Unidos n° 4.305.781. Una bentonita preferida es una suspensión hidratada de bentonita en polvo en agua. La bentonita en polvo está disponible como Nalbrité™, de ONDEO Nalco Company.

Las sílices dispersas representativas tienen un tamaño de partícula medio de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 nanómetros (nm), preferiblemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 25 nm, y más preferiblemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 15 nm. Esta sílice dispersa puede estar en forma de ácido silícico coloidal, sílice ahumado, ácido silícico aglomerado, geles de sílice, sílices precipitados, y todos los materiales descritos en la solicitud de patente del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes n° PCT/US98/19339, mientras que el tamaño de partícula o tamaño último de partícula está dentro de los intervalos anteriores. Las sílices dispersas coloidales en agua con un tamaño de partícula típico de 4 nm están disponibles como Nalco® 8671; de ONDEO Nalco Company. Otro tipo de coloide inorgánico usado en forma de micropartícula es un borosilicato en agua; disponible como Nalco® 8692, de ONDEO Nalco Company. Otros tipos de sílices coloidales y sílices coloidales modificadas están disponibles en el mercado de E.I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, DE bajo la marca comercial Ludox®, de Akzo Nobel, Surte, Suecia (Serie BMA o NP), de Vinings Industries Inc., Atlanta, GA y de Nissan Chemical Industries, Ltd., Tokyo, Japón.

Los polímeros condensados de formaldehído/sulfonato de naftaleno representativos incluyen Nalco® 8678 de ONDEO Nalco Company.

La cantidad de micropartícula añadida a la composición de fabricación de papel es desde aproximadamente 0,025 hasta aproximadamente 5, preferiblemente desde aproximadamente 0,05 hasta aproximadamente 4 y más preferiblemente desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 3 kilogramos/tonelada.

“Kilogramos de micropartícula/tonelada” se refiere a kilogramos de micropartícula real por 1000 kilogramos de sólidos presentes en la composición de fabricación. La abreviatura de kilogramos de micropartícula real por 1000 kilogramos de sólidos presentes en la composición de fabricación es “kg de micropartícula/tonelada”.

La micropartícula se añade a la composición de fabricación de papel o antes o después de que se añada el polímero estructuralmente modificado a la composición de fabricación. La elección de si se añade la macropartícula antes o después del polímero se puede realizar por parte de un experto habitual en la técnica en base a los requerimientos y especificaciones de la composición de fabricación.

Lo anterior se puede entender mejor mediante referencia a los siguientes ejemplos que se presentan a efectos de ilustración y no pretenden limitar el alcance de la invención.

Ejemplo 1

Se sintetiza un copolímero DMAEA.MCQ/AcAm al 90/10 por ciento en moles, al 15% en sólidos, modificado con VTMS usando el siguiente procedimiento.

A un matraz de resina de 1500 ml equipado con un agitador, un controlador de temperatura, un tubo de burbujas de nitrógeno y un condensador de agua se añade 335,2 g de agua desionizada, 230,3 g de una solución acuosa de acrilamida al 48,6% (ONDEO Nalco Co., Naperville, IL), 43,6 g de sal cuaternaria de cloruro de metilo de dimetilaminoetilacrilato (DMAEA.MCQ, 80%, NCF Manufacturing, Riceboro, GA), 50,0 g de una solución de poli(sal cuaternaria de cloruro de metilo de acrilato de dimetilaminoetilmetacrilato al 15% (ONDEO Nalco Co., Naperville, IL), 5,0 g de ácido adípico, 13,5 g de glicerol, 0,42 g de EDTA·4Na+ y 302,0 g sulfato de amonio. La mezcla se calienta a 48°C y se añade 1,0 g de una solución al 1% de V-50. La solución resultante se hace burbujear con nitrógeno a la velocidad de 1000 ml/min. Después de 15 minutos, comienza la polimerización y la solución se vuelve viscosa. En las siguientes cuatro horas, la temperatura se mantiene a 48°C. Después de 3,0 horas de polimerización, se añaden 2,0 g adicionales de una solución al 1% de V-50 a la mezcla de la reacción. Después de 3,5 horas de polimerización se añade 0,25 g de viniltrimetiloxisilano (VTMS) a la mezcla de la reacción. A las cuatro horas después de la iniciación, se añaden 4,0 g de una solución al 10% de V-50 a la dispersión y la reacción se deja continuar durante otras 4 horas. Después de este tiempo, la dispersión se deja enfriar a temperatura ambiente, y se añaden 5,0 g de ácido adípico y 10,0 g de tiosulfato de sodio. El producto polimérico tiene una viscosidad Brookfield de 150 cP (#3 husillo, 12 rpm) y una viscosidad específica reducida de 18 dl/g a 450 ppm en NaNO₃ 1N.

ES 2 305 279 T3

Ejemplo 2

Se sintetiza un copolímero de DMAEA.MCO/AcAm al 90/10 por ciento en moles modificado con MBA y formato de sodio como sigue.

Se completa la fase acuosa del monómero agitando en conjunto 364,37 g de una solución acuosa al 49,6% de acrilamida (ONDEO Nalco Co., Naperville, IL), 175,20 g de agua, 9,00 g de ácido adípico, 27,00 g de NaCl, y 0,80 g de una solución acuosa al 50% de NaOH hasta que los componentes están en solución. A la solución resultante se añaden 67,90 g de una solución de sal cuaternaria de cloruro de metilo dimetilaminoetilacrilato al 80,3% (DMAEA-MCQ, CPS Chemical Co.; Old Bridge, NJ) y 0,09 g de EDTA-4Na⁺ (Van Waters & Rogers, Geismar, LA). El pH de la mezcla resultante es 3,8.

Se prepara una fase oleosa por medio del calentamiento de una mezcla de 234,29 g de aceite parafínico (Isopar M, Exxon, Houston, TX), 13,5 g de Span-80 y 4,5 g de Tween-61 hasta que los tensioactivos se disuelven (54°C - 57°C). La fase oleosa se carga en un reactor de 2 l. Con agitación energética (900 rpm, varilla de 10 mm con una paleta de teflón en la base y una turbina de 6 hojas montada a 3 pulgadas (7,62 cm) del fondo), la fase monomérica se añade durante 2 minutos. La mezcla resultante se agita durante 30 minutos y se calienta a 45°C.

A la emulsión de agua en aceite se añade 0,200 g de AIBN y 0,027 g de AIVN. La polimerización se lleva a cabo bajo una atmósfera de N₂ a 45°C durante 4 horas, después 70°C durante una hora. Se añade una solución de bisacrilamida de metileno 0,0059 g (25 ppm, Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI) y formato de sodio 0.1882 g (800 ppm, Van Waters & Rogers, Geismar, LA) en agua 5.87 g a la mezcla de la reacción a una velocidad constante de conversión monomérica al 54% - 80%. El polímero resultante tiene una RSV de 22,7 dl/g (NaNO₃ 1M, 450 ppm, 30°C).

Los polímeros representativos usados en los Ejemplos 3 - 11 se enumeran en la Tabla 1.

En la Tabla 1, los Polímeros A, H e I son floculantes no modificados usados a efectos de comparación. Los polímeros B - G son polímeros estructuralmente modificados representativos preparados de acuerdo con el procedimiento de los Ejemplos 1 ó 2. Los Polímeros J - N son copolímeros DADMAC/AcAm y los Polímeros O, P y Q son coagulantes catiónicos convencionales. Los polímeros A - Q están disponibles de ONDEO Nalco Company, Naperville, IL.

TABLA 1

Polímeros representativos

Polímero	Carga catiónica (% en mol)	Forma	RSV media (dl/g)	Modificador estructural	Química
A	10	Látex	26	--	DMAEA.MCQ / AcAm
B	10	Látex	26	Hipofosfito de sodio	DMAEA.MCQ / AcAm
C	10	Látex	18	VTMS	DMAEA.MCQ / AcAm
D	10	Látex	31	MBA	DMAEA.MCQ / AcAm

ES 2 305 279 T3

E	10	Látex	31	Formato de sodio	DMAEA.MCQ / AcAm
F	10	Látex	23	MBA / formato de sodio	DMAEA.MCQ / AcAm
G	50	Látex	8,8	MBA / formato de sodio	DMA-EA.MCQ / AcAm
H	17	Látex	22	--	DMAEA.MCQ / AcAm
I	20	Látex	22	--	DMAEA.MCQ / AcAm
J	30	Dispersión	5	--	DADMAC / AcAm
K	30	Látex	4,9	--	DADMAC / AcAm
L	30	Látex	2	--	DADMAC / AcAm
M	50	Látex	5,3	--	DADMAC / AcAm
N	30	Látex	7,3	--	DADMAC / AcAm
O	100	Solución	-		DADMAC
P	100	Solución	-		EPI / DMA unido a x
Q	100	Solución	-		EPI / DMA lineal
Alumbre		Solución	-		Al ₂ (SO ₄) ₃ * al 50% en peso 14,3 H ₂ O

Ejemplo 3

La Tabla 3 muestra los resultados del análisis de retención sobre una composición de fabricación de papel tratada con un polímero convencional (Polímero A, H o I) o estructuralmente modificado (Polímero B) en presencia y ausencia de un copolímero de DADMAC/AcAm (Polímero K). La realización de la retención se mide usando un vaso de drenaje dinámico (DDJ) como se describe en Britt, K. W., TAPPI J., vol. 56 (10), pág. 46 (1973); y Britt, K. W. y Unbehend, J. E., TAPPI J., vol. 59 (2), pág. 67 (1976) usando el Procedimiento de análisis TAPPI T 261 cm-94. La retención aumentada de finos y carga se indica por una disminución en la turbidez del filtrado del DDJ.

La composición de fabricación tiene una consistencia del 0,84% y contiene TMP al 88% con arcilla de caolín al 12% añadida para proporcionar opacidad.

Se usa una pantalla de 125P (76 µm) en todo el análisis y la velocidad de cizalladura se mantiene constante a 1000 rpm. La Tabla 2 muestra la secuencia de programación para el análisis de DDJ.

ES 2 305 279 T3

TABLA 2

Secuencia de programación usado en medidas de retención de DDJ

Tiempo (s)	Acción
0	Accionar el mezclador y añadir la composición de fabricación de muestra
10	Añadir coagulante o copolímero DADMAC / Ac si se desea
20	Añadir floculante si se desea
30	Abrir la válvula de drenaje y comenzar a recoger el filtrado
60	Detener la recolección del filtrado

TABLA 3

Comparación de la realización de retención del Polímero A, B, H e I usado solo o con el copolímero de DADMAC/AcAm

Copolímero de DADMAC / AcAm		Floculante		Turbidez del filtrado (NTU)
Nombre	Dosis (kg/t como activos)	Nombre	Dosis (kg/t como activos)	
--	--	Polímero A	0,26	550
--	--	Polímero B	0,35	325
--	--	Polímero H	0,37	417
--	--	Polímero I	0,35	342
Polímero K	0,35	Polímero A	0,26	468
Polímero K	0,35	Polímero B	0,35	223
Polímero K	0,35	Polímero H	0,37	301
Polímero K	0,35	Polímero I	0,35	237

Como se muestra en la Tabla 3, la turbidez más baja del filtrado se obtiene usando el tratamiento de la presente invención (0,35 kg³/t de Polímero K seguido de 0,35 kg/t de Polímero B). Esta combinación polimérica proporciona una realización mejorada sobre los tratamientos poliméricos catiónicos individuales usando los Polímeros A, H e I y sobre los programas de tratamientos duales de 0,35 kg/t de Polímero K seguido de cada uno de los Polímeros A, H e I.

Ejemplo 4

En este ejemplo, la composición de fabricación del Ejemplo 3 se trata con un coagulante convencional (Polímero O, P o Q) o copolímero de DADMAC/AcAm (Polímero J, K, L, M o N) y después un polímero catiónico estructuralmente modificado. La realización de la retención de la composición de fabricación, como se refleja por medio de la turbidez del filtrado, se muestra en la Tabla 4.

TABLA 4

Realización de retención de coagulantes típicos y copolímeros DADMAC/AcAm en combinación con un polímero estructuralmente modificado representativo

Coagulante o Copolímero		Floculante		Turbidez del filtrado (NTU)
Nombre	Dosis (kg/t como activos)	Nombre	Dosis (kg/t como activos)	
Polímero O	0,37	Polímero B	0,35	290
Polímero P	0,45	Polímero B	0,35	298
Polímero Q	0,52	Polímero B	0,35	313
Polímero J	0,2	Polímero B	0,35	257
Polímero K	0,35	Polímero B	0,35	223
Polímero L	0,4	Polímero B	0,35	268
Polímero M	0,4	Polímero B	0,35	259
Polímero N	0,31	Polímero B	0,35	218

Como se muestra en la Tabla 4, un polímero estructuralmente modificado en combinación con un copolímero de DADMAC/AcAm (Polímeros J, K, L, M o N) proporciona retención mejorada, como se indica por medio de la turbidez del filtrado más baja, en comparación con la combinación con coagulantes típicos (Polímeros O, P o Q).

Ejemplo 5

Este ejemplo muestra la primera pasada de retención de cenizas (FPAR) para la composición de fabricación del Ejemplo 3 tratada con un floculante convencional (Polímero I) o un polímero estructuralmente modificado representativo (Polímero B) junto con un copolímero de DADMAC/AcAm (Polímero K).

El análisis de retención se dirige usando un vaso de drenaje dinámico (DDJ) de acuerdo con el procedimiento descrito en el Procedimiento de análisis TAPPI T 261 cm-94, salvo que se mide la retención de cenizas en lugar de la retención de finos. La retención de cenizas se define como la fracción de cargas minerales totales en la composición de fabricación que no pasa la pantalla de 125P (aberturas de 76 μ m) en el DDJ. Esto proporciona una indicación de la cantidad de carga que queda con la hoja de papel durante la fabricación de papel.

El contenido en cenizas de la composición de fabricación se determina gravimétricamente después de oxidar la muestra durante 30 minutos a 550°C en un horno microondas. Esto produce que las fibras de celulosa y otros componentes de madera se conviertan en dióxido de carbón, de tal forma que sólo permanecen las cargas minerales como arcilla.

TABLA 5

Primera pasada de retención de cenizas (FPAR) para la combinación de copolímero de DADMAC/AcAm con un polímero estructuralmente modificado convencional

Copolímero de DADMAC / AcAm		Floculante		FPAR (%)
Nombre	Dosis (kg/t como activos)	Nombre	Dosis (kg/t como activos)	
--	--	--	--	15,2
Polímero K	0,35	Polímero B	0,175	69,0
Polímero K	0,35	Polímero B	0,7	92,8
Polímero K	0,35	Polímero I	0,175	58,9
Polímero K	0,35	Polímero I	0,35	68,2
Polímero K	0,35	Polímero I	0,7	84,8

Como se muestra en la Tabla 5, el polímero estructuralmente modificado (Polímero B) proporciona una retención de cenizas significativamente mejorada en comparación con el floculante típico (Polímero I), cuando se usa junto con 0,35 kg/t de un copolímero de DADMAC/AcAm (Polímero K).

Ejemplo 6

Este ejemplo muestra los resultados de las medidas del Analizador de Drenaje en Vacío en la composición de fabricación del Ejemplo 3 tratada con un floculante convencional (Polímero A) o un polímero estructuralmente modificado representativo (Polímero B) junto con un copolímero de DADMAC/AcAm (Polímero K).

Durante el análisis VDT, la composición de fabricación se drena a través de un papel de filtro Ahlstrom 1278 (disponible de Ahlstrom Filtration, Inc, Mount Holly Springs, PA) en vacío aplicado para formar un lecho. Se registra el tiempo requerido para drenar 200 ml de filtrado y el tiempo requerido para la eliminación de una fase acuosa continua del lecho (tiempo de ruptura en vacío). Se acciona la bomba de vacío durante un minuto después de la ruptura en vacío y se registra el valor en vacío, denominado vacío final del lecho. El lecho se retira del instrumento VDT, se pesa, y se seca en un horno a 105°C. El peso del lecho seco se usa para determinar la consistencia del lecho.

El tiempo de ruptura en vacío es una medida de la velocidad de eliminación del agua de la pasta para papel en la sección de formación de la máquina de papel. Si un tratamiento polimérico aumenta la velocidad de eliminación de agua, puede ser posible añadir agua a la caja de entrada para reducir la consistencia, dando como resultado la formación de mejoras, y un drenaje mejorado de prensa y vacío. El vacío final del lecho es inversamente proporcional a la permeabilidad aérea del lecho. La permeabilidad aumentada normalmente procede de la floculación aumentada de la pasta para papel y deficiente formación de la hoja. La formación buena proporciona mayor resistencia a la canalización de aire, dando como resultado un vacío de lecho final superior. La consistencia del lecho es una medida del grado total de eliminación de agua. Esto es análogo a la medida de sólidos o sequedad en el rodillo del lecho de la máquina de papel. Las consistencias mayores del lecho se correlacionarán con la eficacia del drenaje aumentado de prensa y sección mejorada de secado, dando como resultado una capacidad de producción aumentada.

ES 2 305 279 T3

El drenaje se evalúa con el VDT usando las condiciones de mezcla y la secuencia de adición polimérica resumida en la Tabla 6. Los resultados se resumen en la Tabla 7.

TABLA 6

Procedimiento para la evaluación de drenaje con el Analizador de Drenaje en Vacío (VDT)

Tiempo (s)	Acción
0	Encender el agitador a 1000 rpm y añadir alumbre si se desea
10	Añadir coagulante típico o copolímero de DADMAC / AcAm
20	Añadir floculante
30	Drenar la composición de fabricación
1 minuto después de la ruptura en vacío	Medir el vacío final, detener.

TABLA 7

Datos de drenaje para la combinación de 0,35 kg/t de un copolímero de DADMAC/AcAm y un polímero estructuralmente modificado representativo o un floculante convencional

Copolímero de DADMAC / AcAm		Floculante		Tiempo para 200 ml (s)	Consistencia de lecho (%)
Nombre	Dosis (kg/t como activos)	Nombre	Dosis (kg/t como activos)		
--	--	--	--	26,1	26,1
Polímero K	0,35	Polímero A	0,26	22,1	24,8
Polímero K	0,35	Polímero B	0,175	16,5	25,2
Polímero K	0,35	Polímero B	0,35	14,5	24,1

Como se muestra en la Tabla 7, el Polímero B catiónico al 10% en moles estructuralmente modificado proporciona un drenaje de la composición de fabricación significativamente mejorado, según se indica por un tiempo reducido para drenar 200 ml, en comparación con el Polímero A catiónico al 10% en moles típico, cuando se usa junto con 0,35 kg/t de un copolímero de DADMAC/AcAm (Polímero K). La combinación de 0,35 kg/t de Polímero K seguido de 0,175 kg/t de Polímero B proporciona un drenaje más rápido y una consistencia de lecho superior en comparación con 0,35 kg/t de Polímero K seguido de 0,26 kg/t de Polímero A. Esto sugiere que la presente invención proporciona un drenaje por gravedad mejorado con la posibilidad de prensado y secado mejorados en comparación con la técnica anterior conocida.

Ejemplo 7

Este ejemplo muestra los resultados de análisis de drenaje para una composición de fabricación de papel con combinaciones de alumbre, un copolímero de DADMAC/AcAm representativo (Polímero M), un coagulante polimérico convencional (Polímero P) y un polímero estructuralmente modificado representativo (Polímero B).

La composición de fabricación usada es una composición de fabricación de papel prensa al 0,95% de consistencia que contiene pasta para papel destintada al 70% y TMP al 30% con 12 kg/t de carbonato cálcico precipitado añadido para proporcionar brillo y opacidad. La pasta de papel fina tiene un pH de 7,1. El drenaje se evalúa con el VDT usando las condiciones de mezcla y la secuencia de adición polimérica resumidas en la Tabla 6. Cada análisis tiene 4,2 kg/t de alumbre añadido en el tiempo cero. Los resultados se reseñan en la Tabla 8 como tiempo de ruptura en vacío, que está inversamente relacionado con la velocidad de drenaje de la composición de fabricación.

TABLA 8

Datos de drenaje usando Polímeros B, M, P, y combinaciones de Polímeros M y P con Polímero B

Coagulante o Copolímero de DADMAC / AcAm		Floculante		Tiempo de ruptura en vacío (s)
Nombre	Dosis (kg/t como activos)	Nombre	Dosis (kg/t como activos)	
Polímero P	0,77	--	--	126
		Polímero B	0,29	78
Polímero P	0,77	Polímero B	0,29	64
Polímero M	0,68			79
Polímero M	0,68	Polímero B	0,29	39

Los tiempos de ruptura en vacío mostrados en la Tabla 8 indican que el tratamiento polimérico dual de la presente invención (0,68 kg/t de Polímero M seguido de 0,29 kg/t de Polímero B) da como resultado un drenaje más rápido de la composición de fabricación que el Polímero M, Polímero P, o Polímero B solo. También, la presente invención proporciona un drenaje más rápido que el tratamiento polimérico dual del coagulante típico, Polímero P, seguido del Polímero B estructuralmente modificado.

Ejemplo 8

Este ejemplo muestra los resultados de análisis de drenaje para una composición de fabricación de papel tratada con una combinación de un copolímero de DADMAC/AcAm representativo (Polímeros J o M), y un polímero estructuralmente modificado representativo (Polímero B).

La composición de fabricación usada tiene una consistencia del 0,82% y contiene pasta de papel destintada al 58%, TMP al 9%, desechos de fabricación al 7%, y carga al 26%. La carga es una mezcla al 55/45% en peso de carbonato cálcico precipitado y arcilla de caolín. La pasta de papel fina contiene 4 kg/t de alumbre y tiene un pH de 7,5. El drenaje se evalúa con el VDT usando las condiciones de mezcla y la secuencia de adición polimérica resumidas en la Tabla 6. Los resultados se reseñan en la Tabla 9 como tiempo de ruptura en vacío, que está inversamente relacionado con la velocidad de drenaje de la composición de fabricación.

TABLA 9

Datos de drenaje usando Polímeros B, J, M, y combinaciones de Polímeros M y J con Polímero B

Copolímero de DADMAC / AcAm		Floculante		Tiempo de ruptura en vacío (s)
Nombre	Dosis (kg/t como activos)	Nombre	Dosis (kg/t como activos)	
		Polímero B	0,18	64
Polímero M	0,40			66
Polímero J	0,40			51
Polímero M	0,40	Polímero B	0,18	30
Polímero J	0,40	Polímero B	0,18	31
Polímero M	0,80	Polímero B	0,18	23
Polímero J	0,80	Polímero B	0,18	25
Polímero M	0,40	Polímero B	0,35	21
Polímero J	0,40	Polímero B	0,35	20

Los tiempos de ruptura en vacío mostrados en la Tabla 9 indican que los tratamientos poliméricos duales de la presente invención (copolímero J o M de DADMAC/AcAm antes del Polímero B estructuralmente modificado) da como resultado velocidades de drenaje más rápidas de la composición de fabricación que cualquiera de los polímeros individuales usados como un solo tratamiento polimérico.

Ejemplo 9

Este ejemplo muestra la primera pasada de retención de cenizas (FPAR) para la composición de fabricación del Ejemplo 7 tratada con un floculante convencional (Polímero H) o un polímero estructuralmente modificado representativo (Polímero B) junto con un copolímero de DADMAC/AcAm (Polímero M). La FPAR se mide usando el procedimiento descrito en el Ejemplo 5 y la secuencia de programación del DDJ mostrada en la Tabla 2. Los resultados se muestran en la Tabla 10.

ES 2 305 279 T3

TABLA 10

Datos de retención para la composición de fabricación del Ejemplo 7 ayudada por un floculante convencional o un polímero estructuralmente modificado solo y junto con un copolímero de DADMAC/AcAm

Copolímero de DADMAC / AcAm		Floculante		FPAR (%)
Nombre	Dosis (kg/t como activos)	Nombre	Dosis (kg/t como activos)	
--	--	Polímero B	0,36	33,9
--	--	Polímero H	0,36	30,4
Polímero M	0,7	Polímero B	0,36	54,2
Polímero M	0,7	Polímero H	0,36	43,7

Como se muestra en la Tabla 10, el Polímero B catiónico estructuralmente modificado al 10% en moles proporciona una retención de cenizas mejor que el Polímero H catiónico típico al 17% en moles. Esta diferencia en la realización se magnifica cuando se usa el copolímero M de DADMAC/AcAm 0,7 kg/t antes del Polímero B o Polímero H como un programa de tratamiento dual.

Ejemplo 10

Este ejemplo muestra la primera pasada de retención de cenizas (FPAR) para la composición de fabricación del Ejemplo 8 tratada con un polímero estructuralmente modificado representativo (Polímero B) junto con un copolímero de DADMAC/AcAm (Polímero J o M). La FPAR se mide usando el procedimiento descrito en el Ejemplo 5 y la secuencia de programación del DDJ mostrada en la Tabla 2. Los resultados se muestran en la Tabla 11.

TABLA 11

Datos de retención para la composición de fabricación del Ejemplo 8 ayudada por un polímero estructuralmente modificado solo y junto con copolímeros de DADMAC/AcAm

Copolímero de DADMAC / AcAm		Floculante		FPAR (%)
Nombre	Dosis (kg/t como activos)	Nombre	Dosis (kg/t como activos)	
--	--	Polímero B	0,18	62,2
--	--	Polímero B	0,35	76,4
Polímero J	0,4	Polímero B	0,18	89,7
Polímero M	0,4	Polímero B	0,18	85,1
Polímero J	0,4	Polímero B	0,35	97,2
Polímero M	0,4	Polímero B	0,35	96,1

ES 2 305 279 T3

Como se muestra en la Tabla 11, la retención de cenizas se mejora significativamente cuando se usa el tratamiento de componente dual de la presente invención (Polímero J o Polímero M antes del Polímero B) en comparación con el tratamiento polimérico individual del Polímero B solo. También, la misma mejora en la retención proporcionada por el uso del tratamiento de componente dual de la presente invención no se podría obtener aumentando la dosis del polímero B de 0,18 a 0,35 kg/ como un tratamiento de componente individual.

Ejemplo 11

Este ejemplo muestra la respuesta de floculación, medida como el cambio de picos en la longitud de cuerda media para la composición de fabricación de papel del Ejemplo 8 tratada con un polímero estructuralmente modificado (Polímero B) solo y junto con un copolímero de DADMAC/AcAm (Polímero M o P). Los resultados se muestran en la Tabla 13.

La actividad de floculación se mide por medio de la medida por reflexión de rayo enfocado (FBRM) usando el Lasentec™ M500 (Lasentec, Redmond, WA). Éste es un dispositivo de microscopía de barrido láser que se usa para medir la distribución del tamaño de sólidos en la composición de fabricación frente al tiempo durante la coagulación y floculación. La técnica se describe en detalle en Alfano y col., Nordic Pulp Paper Res. J., vol. 13(2), pág. 59 (1998) y patente de Estados Unidos N° 4.871.251.

La longitud de cuerda promedio en número o longitud de cuerda media (MCL) como una función de tiempo se mide para caracterizar la respuesta de floculación. El cambio de picos en MCL producido por la adición de los tratamientos poliméricos se usa para comparar su eficacia. El cambio de picos en MCL proporciona una representación de la velocidad y grado de floculación en las condiciones de cizalladura presentes.

La secuencia de programación en el análisis de FBRM se muestra en la Tabla 12.

TABLA 12

Secuencia de programación usada en el análisis Lasentec™ M500 FBRM testing

Tiempo (s)	Acción
0	Accionar el mezclador
18	Añadir coagulante o copolímero de DADMAC / AcAm cuando se desee
26	Añadir floculante cuando se desee
110	Detener el experimento

TABLA 13

Respuesta de floculación para la composición de fabricación del Ejemplo 8 tratada con un coagulante convencional o copolímero de DADMAC/AcAm junto con un polímero estructuralmente modificado

Coagulante o Copolímero de DADMAC / AcAm		Floculante		Cambio de picos en MCL (µm)
Nombre	Dosis (kg/t como activos)	Nombre	Dosis (kg/t como activos)	
--	--	Polímero B	0,29	3,3
Polímero M	0,4	Polímero B	0,29	6,6

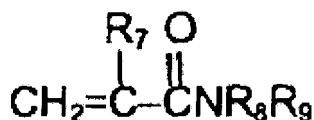
ES 2 305 279 T3

Polímero P	0,8	Polímero B	0,29	5,0
Polímero M	0,8	Polímero B	0,29	9,1
Polímero P	1,9	Polímero B	0,29	10,3

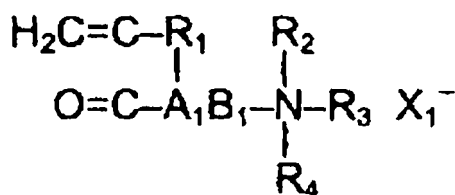
Como se muestra en la Tabla 13, la respuesta de floculación se mejora en gran medida usando un tratamiento de componente dual con el Polímero B estructuralmente modificado en comparación con el uso del Polímero B solo. También, el uso del copolímero de DADMAC/AcAm (Polímero M) antes del Polímero B proporciona una respuesta de floculación significativamente mejor en comparación con el uso del coagulante típico (Polímero P) antes del Polímero B.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para aumentar la retención y drenaje en una composición de fabricación de papel que comprende añadir a la composición de fabricación una cantidad eficaz de un copolímero de haluro de amonio dialil-N,N-disustituido/acrilamida y una cantidad eficaz de un polímero catiónico estructuralmente modificado soluble en agua, en el que el polímero catiónico estructuralmente modificado soluble en agua se prepara iniciando la polimerización de una solución acuosa del 95% al 5% en moles de un monómero de acrilamida de la fórmula



en la que R_7 , R_8 y R_9 se seleccionan independientemente de H y alquilo y del 5% al 95% en moles de un monómero catiónico de la fórmula



en la que A_1 es O ó NH; B_1 es alquilenos $\text{C}_2\text{-C}_4$ o hidroxipropileno; R_1 es H ó CH_3 , R_2 y R_4 son independientemente alquilo $\text{C}_1\text{-C}_2$; R_3 es H, arilalquilo o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_2$; y X_1 es un contraión aniónico en condiciones de polimerización por radicales libres para formar una solución polimérica y añadiendo al menos un modificador estructural a la solución polimérica después de que haya tenido lugar al menos el 30% de la polimerización de los monómeros, en el que dicho modificador estructural se selecciona del grupo que está constituido por agentes de entrecruzamiento, agentes de transferencia de cadena y mezclas de los mismos.

2. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que el monómero es sal cuaternaria de cloruro de metilo de acrilato de dimetilaminoetilo y el monómero de acrilamida es acrilamida.

3. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que el modificador estructural se selecciona del grupo que está constituido por formato de sodio, hipofosfito de sodio, viniltrimetoxisilano, metilenbisacrilamida, y combinaciones de los mismos.

4. El procedimiento de la reivindicación 3 en el que el polímero estructuralmente modificado es copolímero de sal cuaternaria de cloruro de metilo dimetilaminoetilacrilato/acrilamida.

5. El procedimiento de la reivindicación 4 en el que el copolímero de sal cuaternaria de cloruro de metilo dimetilaminoetilacrilato/acrilamida está compuesto por del 5% al 30% en moles de sal cuaternaria de cloruro de metilo dimetilaminoetilacrilato y del 95% al 70% en moles de acrilamida.

6. El procedimiento de una cualquiera de la reivindicación 1 en el que el copolímero de haluro de amonio dialil-N,N-disustituido/acrilamida es cloruro de dialildimetilamonio/acrilamida.

7. El procedimiento de la reivindicación 6 en el que el copolímero de cloruro de dialildimetilamonio/acrilamida está compuesto por del 25% al 55% en moles de cloruro de dialildimetilamonio y del 75% al 45% en moles de acrilamida.

8. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que el copolímero de haluro de amonio dialil-N,N-disustituido/acrilamida tiene una RSV de 1 a 10 dl/g y el polímero catiónico estructuralmente modificado soluble en agua tiene una RSV de 12 a 40 dl/g.

9. El procedimiento de la reivindicación 1 que adicionalmente comprende añadir una micropartícula a la composición de fabricación.