

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 928 893**

51 Int. Cl.:

C08F 271/00 (2006.01)

D21H 17/37 (2006.01)

D21H 17/45 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.05.2019 PCT/FR2019/051039**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.11.2019 WO19215413**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.05.2019 E 19730193 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.10.2022 EP 3790914**

54 Título: **Complejo de polímeros, preparación y utilización**

30 Prioridad:

07.05.2018 FR 1853919

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

23.11.2022

73 Titular/es:

**SPCM SA (100.0%)
Zone d'Activité Commerciale de Milieux
42160 Andrézieux-Bouthéon, FR**

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 928 893 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

Complejo de polímeros, preparación y utilización

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un complejo de polímeros resultante de la polimerización de uno o varios monómeros hidrosolubles en presencia de un polímero previamente preparado.

10 Otro aspecto de la invención se refiere a la utilización de este complejo como agente de resistencia en seco para su aplicación en la fabricación de papel, de cartón o similar.

Estado de la técnica anterior

15 Existe la necesidad de papeles y cartones cada vez más resistentes, especialmente para la industria del embalaje.

La resistencia en seco del papel es, por definición, la resistencia de la hoja normalmente seca. Los valores de resistencia mecánica tradicionalmente dan una medida de la resistencia en seco del papel. Se puede hablar en concreto de resistencia al estallido, a la tracción, a la compresión, a la delaminación...

20 Es bien conocido el uso de polímeros catiónicos solubles en agua para mejorar las características de resistencia del papel. Por su naturaleza, pueden unirse directamente a la celulosa aniónica y aumentar el número de enlaces de hidrógeno interfibras para mejorar la resistencia mecánica en estado seco del papel.

25 Por otra parte, pueden también conferírle una carga catiónica para que, en combinación con polímeros aniónicos, haya una fijación de estos últimos a las fibras celulósicas, mejorando así la resistencia en seco de la hoja.

También se pueden introducir otros polímeros en la suspensión celulósica a fin de mejorar las propiedades de la hoja de papel. No obstante, la introducción de polímeros de diferentes pesos moleculares puede ser problemática.

30 En efecto, los expertos en la técnica conocen las dificultades asociadas con la preparación de una composición homogénea que contiene dos polímeros que tienen distintos pesos moleculares.

35 Debido a esta diferencia en el peso molecular, puede aparecer un cambio de fase mientras estos polímeros están siendo disueltos para formar una solución.

Por tanto, los expertos en la materia han desarrollado métodos de polimerización que permiten de este modo superar el problema del cambio de fase.

40 Por ejemplo, las patentes US 7.001.953 y US 8.021.516 describen polímeros hidrosolubles que pueden usarse en el tratamiento de lodos o en la fabricación de papel. Estos polímeros se obtienen por polimerización de monómeros en presencia de un polímero que ha sido preparado previa e independientemente. Como se indica en estos documentos, el polímero ya sintetizado y el polímero que se está sintetizando, no se injertan sustancialmente.

45 Esto se refiere, en concreto, de la formación de un polímero intercalado en presencia de un polímero huésped. El polímero huésped no se injerta durante la polimerización de los monómeros, que puede aplicarse en presencia de un agente de ramificación. Este procedimiento permite, por tanto, obtener una mezcla de dos polímeros distintos e intercalados. Esta estructura de polímeros intercalados permite obtener propiedades distintas de las que resultan de una mezcla de polímeros no intercalados.

50 La patente US 9.546.246 del solicitante permite superar el problema del cambio de fase. Esta patente describe un complejo y su utilización como agente de tratamiento para cargas minerales y, especialmente, para su utilización en la fabricación de papel, de cartón o similar.

55 En cambio, los productos descritos en esta última patente presentan el inconveniente de ser de alta viscosidad (aproximadamente 10.000 cps) y, por ello, son difíciles de incorporar a soluciones o dispersiones de baja viscosidad. Por otro lado, esta alta viscosidad tiende a aumentar con el tiempo, por tanto, el producto tiene una vida útil corta de solo unos meses. El documento US 5.753.759 desvela polímeros injertados obtenidos por polimerización de monómeros hidrosolubles sobre una polivinilamina que pueden utilizarse como agentes para mejorar la resistencia en seco de los papeles.

60 Uno de los problemas que el solicitante se propone resolver es desarrollar un nuevo complejo de polímeros que no presenten un cambio de fase, es decir, una mezcla homogénea de polímeros interconectados. Asimismo, este nuevo complejo presenta la ventaja de ser estable en términos de viscosidad en el tiempo.

65 Otro aspecto de la invención se refiere a un nuevo agente de resistencia en seco aplicado en la fabricación de papel,

de cartón o similares.

Exposición de la invención

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

10 Por definición, un compuesto de ((co)polímero, monómero...) hidrosoluble es un compuesto que da una solución acuosa cuando se disuelve con agitación a 25 °C y con una concentración de 50 g.l⁻¹ en agua.

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

El complejo de polímeros se obtiene a partir de una relación másica de monómero aniónico/agua superior a 0,035. Esta relación se determina según la siguiente fórmula:

$$20 \quad \frac{\text{masa de monómero aniónico}}{\text{masa total de agua}}$$

25 Se trata de la cantidad de monómero(s) aniónico(s) introducido(s) para formar el complejo de polímeros en presencia del polímero huésped. No se trata de monómeros zwitteriónicos ni de posibles monómeros aniónicos o zwitteriónicos del polímero huésped.

30 La cantidad total de agua corresponde a la cantidad de agua presente inicialmente durante la formación del complejo de polímeros por polimerización de monómero(s) en presencia del polímero huésped, y ello, independientemente del tipo de polimerización aplicada (emulsión, gel, solución...) e independientemente del origen del agua (monómeros en solución, polímero huésped en solución...).

35 La relación másica de monómero aniónico/agua es ventajosamente superior a 0,035 e inferior o igual a 0,35, más ventajosamente superior a 0,035 e inferior o igual a 0,25, y aún más ventajosamente superior a 0,035 e inferior o igual a 0,15.

40 La cantidad de agua total disponible corresponde al agua procedente del polímero huésped, de diferentes monómeros y de diferentes aditivos.

En el complejo así obtenido, el(los) polímero(s) resultante(s) de la polimerización de los monómeros se ramifica(n) con el polímero huésped. No se trata de una mezcla de polímeros sino de un complejo en el que el polímero huésped actúa como agente de reticulación o ramificación, durante la polimerización de los monómeros.

El agente de transferencia permite, en particular, limitar la reticulación relacionada con el polímero huésped y controlar la longitud de las cadenas poliméricas formadas durante la polimerización de los monómeros hidrosolubles.

45 Por polímero, se entiende un homopolímero o un copolímero resultante de la polimerización de monómeros idénticos o distintos, respectivamente.

Otro aspecto de la invención es la utilización de este complejo de polímeros como agente de resistencia en seco en el campo de la fabricación de papeles, de cartones o de similares.

50 Polímero huésped

El polímero huésped comprende preferentemente funciones vinilamina, es decir, que el polímero es de tipo polivinilamina: -(CH₂-CH(NH₂))-.

55 El polímero huésped que comprende funciones vinilamina puede ser resultado de diferentes procedimientos conocidos por los expertos en la materia. En particular, puede tratarse:

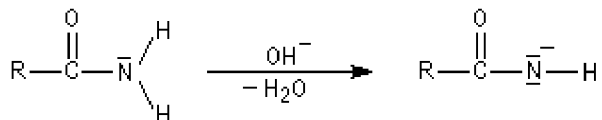
- de un polímero resultante de la degradación de Hofmann sobre un "polímero base", o
- 60 - de un polímero resultante de la hidrólisis total o parcial de un homopolímero o de un copolímero de N-vinilformamida.

Las polivinilaminas resultantes de la degradación de Hofmann

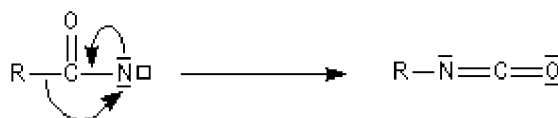
65 La degradación de Hofmann es una reacción descubierta por Hofmann a finales del siglo diecinueve, que permite

convertir una amida (o incluso un acrilonitrilo) en amina primaria por eliminación de dióxido de carbono. El mecanismo de reacción se detalla a continuación.

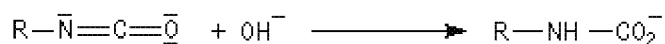
En presencia de una base (sosa), se retira un protón de la amida.



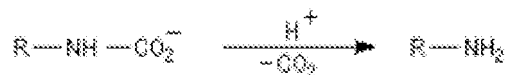
En el caso del hipoclorito, el ion amidato formado reacciona entonces con el cloro activo (Cl_2) del hipoclorito (p. ej., : NaClO que está en equilibrio: $2 \text{NaOH} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{NaClO} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$) para dar una N-cloramida. La base de Brønsted (por ejemplo, NaOH) retira un protón de la cloramida para formar un anión. El anión pierde un ion cloruro para formar un nitreno que se somete a una transposición de isocianato.



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



Después de la descarboxilación (eliminación de CO_2) a partir del carbamato, se obtiene una amina primaria:



Para la conversión de la totalidad o parte de las funciones amida de un polímero en funciones amina, intervienen dos factores principales (expresados en relaciones molares). Se trata de:

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

El hipohalogenuro (también llamado hipohalogenita) es ventajosamente NaClO .

Según un modo preferido, el polímero que comprende funciones vinilamina es el resultado de la degradación de Hofmann efectuada sobre un "polímero base" que comprende un monómero no iónico seleccionado del grupo que comprende acrilamida o uno de sus derivados.

Entre los derivados de acrilamida, se puede mencionar N-isopropilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, metilacrilamida y N-vinilpirrolidona. El monómero preferido es la acrilamida.

Según la invención, la proporción de monómero acrilamida o derivados en el "polímero base" está comprendida entre 30 % en moles y 100 % en moles, preferentemente entre 50 % en moles y 95 % en moles, y aún más preferentemente entre 60 % en moles y 90 % en moles, con respecto al número total de monómeros en el "polímero base".

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

El monómero o monómeros catiónicos que se pueden utilizar en el marco de la invención se pueden seleccionar, en concreto, entre sales de amonio cuaternario de monómeros del tipo acrilamida, acrílico, vinílico, alílico o maleico. Se pueden citar, en particular y de forma no limitativa, acrilato de dimetilaminoetilo (ADAME) cuaternizado, metacrilato de dimetilaminoetilo (MADAME) cuaternizado, cloruro de dimetildialilamonio (DADMAC), cloruro de acrilamidopropiltrimetil amonio (APTAC) y cloruro de metacrilamidopropiltrimetil amonio (MAPTAC). Un monómero catiónico preferido es DADMAC.

La cuaternización de los monómeros, como DADMAC o MADAME, puede llevarse a cabo en particular por medio de

un halogenuro de alquilo, por ejemplo un halogenuro de metilo, ventajosamente cloruro de metilo.

Según la invención, la proporción de monómero catiónico en el "polímero base" está comprendida entre 0 % en moles y 70 % en moles, preferentemente entre 5 % en moles y 50 % en moles, y aún más preferentemente entre 10 % en moles y 40 % en moles, con respecto al número total de monómeros en el "polímero base".

El monómero o monómeros aniónicos que se pueden utilizar en el marco de la invención se pueden seleccionar de un amplio grupo. Estos monómeros pueden presentar funcionalidades acrílicas, vinílicas, maleicas, fumáricas, alílicas y contener un grupo carboxilato, fosfonato, fosfato, sulfato, sulfonato u otro grupo con carga aniónica. El monómero puede ser ácido o bien estar en forma de sal o de metal alcalinotérreo, de metal alcalino o de amonio correspondiente de un monómero de este tipo. Los ejemplos de monómeros adecuados comprenden ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido crotonico, ácido maleico, ácido fumárico y los monómeros de tipo ácido fuerte que presentan, por ejemplo, una función de tipo ácido sulfónico o ácido fosfónico, como ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico, ácido vinilsulfónico, ácido vinilfosfónico, ácido alilsulfónico, ácido alilfosfónico, ácido estireno sulfónico y las sales de estos monómeros solubles en agua de un metal alcalino, de un metal alcalinotérreo y de amonio. Un monómero preferido es el ácido acrílico.

Según la invención, la proporción de monómero aniónico en el "polímero base" está comprendida entre 0 % en moles y 70 % en moles, preferentemente entre 2 % en moles y 50 % en moles, y aún más preferentemente entre 5 % en moles y 30 % en moles, con respecto al número total de monómeros en el "polímero base".

Según la invención, el factor alfa del polímero huésped está ventajosamente comprendido entre 0,1 y 1, preferentemente entre 0,3 y 0,9 y aún más preferentemente entre 0,5 y 0,8.

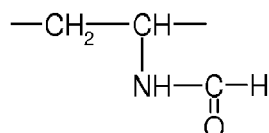
Según otro modo de la invención, es posible utilizar polivinilaminas obtenidas por degradación de Hofmann efectuada sobre un polímero que comprende acrilamida o sus derivados, y al menos un compuesto polifuncional que contiene al menos 3 heteroátomos entre N, O, S, P, presentando cada uno al menos un hidrógeno móvil.

La incorporación del compuesto polifuncional se efectúa antes o durante la polimerización de los monómeros constitutivos del "polímero base".

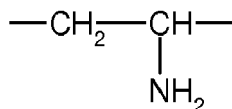
De manera preferente, el compuesto polifuncional se selecciona del grupo que comprende polietilenimina, poliamina y polialilamina.

Las polivinilaminas resultantes de la hidrólisis total o parcial de un polímero de N-vinilformamida

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



En consecuencia, esta unidad de NVF se convierte, por hidrólisis, en vinilamina:



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

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

De manera ventajosa, el grado de hidrólisis está comprendido entre 1 y 100 %, más ventajosamente incluso entre 30 y 90 %. En otras palabras, de 30 a 90 agrupamientos NVF se convierten en agrupamientos amina por 100 agrupamientos NVF de partida.

Preferentemente, el polímero de N-vinilformamida (NVF) comprende al menos un monómero no iónico y/o al menos

un monómero catiónico y/o al menos un monómero aniónico. Los monómeros que se pueden utilizar en el marco de la invención se pueden seleccionar entre las listas mencionadas anteriormente.

Además del monómero de vinilamina, según un modo de realización preferido, el polímero huésped comprende al menos un monómero no iónico y al menos un monómero catiónico. Preferentemente, el polímero comprende acrilamida y DADMAC.

Según una característica preferida de la invención, el polímero huésped puede estar ramificado.

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

A continuación se muestra una lista no limitativa de agentes de ramificación: metilenbis-acrilamida (MBA), etilenglicol diacrilato, polietilenglicol dimetacrilato, diacrilamida, cianometilacrilato, viniloxietilacrilato, viniloximetacrilato, triálilamina, formaldehído, glioxal, compuestos de tipo glicidiléter como etilenglicol diglicidiléter, o epoxis. Ventajosamente, el agente de ramificación es metilenbis-acrilamida (MBA).

En la práctica, el agente de ramificación se introduce ventajosamente a razón de cinco a cincuenta mil (5 a 50.000) partes por millón en peso con respecto al material activo (peso de los monómeros que constituyen el polímero huésped), preferentemente de 5 a 10.000 ppm, ventajosamente de 5 a 5000 ppm.

Los agentes de transferencia que permiten limitar la longitud de las cadenas poliméricas también pueden estar presentes durante la polimerización de los monómeros que constituyen el polímero huésped. A continuación se muestra una lista no limitativa de agentes de transferencia: alcohol isopropílico, hipofosfito de sodio, mercaptoetanol.

Según la invención, el polímero huésped tiene un peso molecular de al menos 10.000 g/mol, preferentemente de al menos 50.000 g/mol, y aún más preferentemente de al menos 100.000 g/mol. Se trata del peso molecular promedio en peso.

El complejo de polímeros

Es el resultado de la polimerización de monómeros hidrosolubles durante la cual el polímero huésped preexistente actúa como agente de reticulación o ramificación.

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

La cantidad de monómero(s) no iónico(s) está ventajosamente comprendida entre 1 y 99 % en moles, preferentemente entre 10 % en moles y 80 % en moles, y aún más preferentemente entre 20 % en moles y 60 % en moles, con respecto al número de monómeros hidrosolubles.

La cantidad de monómero(s) aniónico(s) está ventajosamente comprendida entre 1 y 99 % en moles, preferentemente entre 10 % en moles y 80 % en moles, y aún más preferentemente entre 20 % en moles y 60 % en moles, con respecto al número de monómeros hidrosolubles.

La cantidad de monómero(s) catiónico(s) está ventajosamente comprendida entre 0 % en moles y 99 % en moles de monómero catiónico, preferentemente entre 0 % en moles y 60 % en moles, y aún más preferentemente entre 0 % en moles y 20 % en moles, con respecto al número de monómeros hidrosolubles.

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

Por "agente de ramificación o reticulación de tipo polifuncional etilénico", se indica los agentes que incluyen un agrupamiento polivinílico o polialílico bifuncionalizado, trifuncionalizado o tetrafuncionalizado.

Al menos un agente de transferencia no polimérico aplicado durante la polimerización del monómero o monómeros hidrosolubles se selecciona ventajosamente del grupo que comprende alcohol isopropílico, hipofosfito de sodio, y mercaptoetanol.

Dependiendo de la naturaleza del agente de transferencia, la cantidad introducida de este último está ventajosamente comprendida entre 1 y 150.000 ppm, preferentemente entre 10 y 10.000 ppm, más preferentemente entre 100 y 5000 ppm en peso con respecto al peso de los monómeros hidrosolubles aplicados.

Los diferentes monómeros aplicados pueden seleccionarse entre las respectivas listas citadas anteriormente en la descripción del polímero huésped (degradación de Hofmann e hidrólisis).

Según la invención, la proporción de monómeros hidrosolubles aplicada es ventajosamente la siguiente, con respecto al número total de monómeros hidrosolubles aplicados:

- 1 a 99 % en moles de monómero no iónico, preferentemente entre 10 % en moles y 80 % en moles, y aún más preferentemente entre 20 % en moles y 60 % en moles; y/o
- 1 a 99 % en moles de monómero aniónico, preferentemente entre 10 % en moles y 80 % en moles, y aún más preferentemente entre 20 % en moles y 60 % en moles; y/o
- 0 % en moles a 99 % en moles de monómero catiónico, preferentemente entre 0 % en moles y 60 % en moles, y aún más preferentemente entre 0 % en moles y 20 % en moles;

representando el número total de monómeros hidrosolubles el 100 %.

Según un modo preferido, se aplica al menos un monómero no iónico y al menos un monómero aniónico. Se trata preferentemente de acrilamida y ácido acrílico.

Los complejos de la presente invención difieren en particular de la técnica anterior debido a la presencia de al menos un agente de transferencia no polimérico durante la polimerización de los monómeros hidrosolubles en presencia del polímero huésped. En efecto, la presencia del agente de transferencia permite limitar la reticulación del polímero resultante de la polimerización de los monómeros hidrosolubles con el polímero huésped controlando al mismo tiempo el peso molecular de las cadenas poliméricas formadas.

La relación másica entre el polímero huésped y los monómeros está ventajosamente comprendida entre 0,01 y 4, más ventajosamente entre 0,01 y 3,75, aún más ventajosamente entre 0,5 y 3,75, preferentemente entre 0,75 y 3,5 y aún más preferentemente entre 1 y 3. Esta relación másica también puede estar comprendida entre 0,5 y 4. Se trata de la relación másica entre el polímero huésped y todos los monómeros que se polimerizan en presencia de este polímero huésped.

Según la invención, el complejo disuelto para formar una solución al 8 % en peso de polímero seco tiene una transmitancia preferentemente inferior al 70 %, más preferentemente inferior al 55 %, e incluso más preferentemente inferior al 40 %. La transmitancia se mide a una concentración en agua del 8 % en peso seco del complejo de polímeros.

Los valores de transmitancia se miden por medio de un dispositivo de tipo fotómetro UV DR 3900 (HACH) en una solución acuosa al 8 % en peso de polímero seco. La transmitancia corresponde al porcentaje de la luz transmitida a través de una muestra de 1 cm de espesor en una cubeta de cuarzo, a una longitud de onda de 750 nm. Los valores de transmitancia se miden ventajosamente a 25 °C.

De manera general, la preparación del complejo de polímeros de la invención no requiere el desarrollo de un procedimiento de polimerización particular. En efecto, este complejo puede obtenerse según todas las técnicas de polimerización bien conocidas por los expertos en la materia. En particular, puede tratarse de una polimerización en solución; polimerización en gel; polimerización por precipitación; polimerización en emulsión (acuosa o inversa); polimerización en suspensión; o polimerización micelar.

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

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

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

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

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

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

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

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

El complejo de polímeros puede encontrarse en forma de polvo, líquido o emulsión. Preferentemente, el complejo está en forma líquida.

Preferentemente, durante la preparación del complejo, el polímero huésped se introduce en el reactor junto con los monómeros y el agente de transferencia de cadena no polimérico. A continuación se inicia ventajosamente la polimerización mediante la adición de los catalizadores.

Otro aspecto de la invención es la utilización de complejos de polímeros como agente de resistencia en seco en el campo de la fabricación de papeles, de cartones o de similares.

Sorprendentemente, se ha descubierto que la utilización de los complejos de la invención, como agente de resistencia en seco, permitió mejorar considerablemente las propiedades mecánicas de la hoja en estado seco en el marco de la fabricación de papeles, de cartones o similares.

Sin desear formular teoría alguna, parece que el injerto del polímero resultante de la polimerización de los monómeros hidrosolubles en el polímero huésped permite obtener productos con mejores rendimientos como agente de resistencia en seco.

El complejo puede utilizarse en forma de solución acuosa diluida o no diluida.

La cantidad de complejo añadido está ventajosamente comprendida entre 3 g de material activo/tonelada de papel (peso seco en fibras, ventajosamente celulósicas) y 10.000 g/T, preferentemente entre 10 g/T y 7000 g/T y aún más preferentemente entre 30 g/T y 3000 g/T.

Además del complejo, se pueden asociar otros compuestos conocidos por los expertos en la materia. Se puede hacer mención, sin limitación, de dispersantes, biocidas o incluso agentes antiespumantes.

Otro aspecto de la invención se refiere a un procedimiento de fabricación de papel, cartón o similares, según el que, antes de la formación de dicha hoja, se añade a la suspensión fibrosa (ventajosamente fibras celulósicas), en uno o varios puntos de inyección al menos un complejo según la invención.

Este procedimiento también puede comprender la adición de polímeros distintos del complejo según la invención. Se puede mencionar a modo de ejemplo coagulantes, agentes de retención, floculantes o incluso almidón.

Las diversas etapas del procedimiento de fabricación de papel, cartón o similares son de acuerdo con las técnicas que forman parte del conocimiento de los expertos en la materia.

No obstante, los siguientes ejemplos ilustran la invención sin limitarla.

Ejemplos de realización de la invención

Síntesis de un complejo del polímero P según la invención

En un reactor de 1 litro equipado con un agitador mecánico, un termómetro, un condensador y una varilla de inmersión de nitrógeno gaseoso, se introducen 570 g de polímero huésped (producto comercial HF31 (SNF SAS), material activo = 10,5 %) denominado en los ejemplos como X1 (30 % en moles de DADMAC/70 % en moles de acrilamida). Se añaden 44 g de acrilamida (solución al 50 % en peso) y 25 g de ácido acrílico (solución al 90 % en peso), así como 0,9 g de agente de transferencia de cadena (hipofosfito de sodio). La temperatura se ajusta a 30 °C y a continuación se inyectan los catalizadores en el medio de reacción, es decir, 0,44 g de persulfato de sodio, 0,11 g de metabisulfito de sodio y 0,03 g de sal de Mohr. Gracias a la exotermia de la reacción, la temperatura del medio de reacción aumenta hasta una temperatura de 45 °C. Durante la conversión de los monómeros, aparece un velo blanquecino, que se convierte en un precipitado, para finalmente formar una dispersión completamente blanca. Después de 45 minutos de envejecimiento a 45 °C, se añaden 2 g de bisulfito de sodio (solución al 40 % en peso) para hacer reaccionar los posibles monómeros residuales. Se aplica un nuevo envejecimiento de 45 minutos a 45 °C antes del enfriamiento.

La solución de complejo obtenida (producto P) presenta un pH de 2,9, un extracto seco de 26,2 % y una viscosidad de 450 cps. Este polímero complejo es estable, sin cambio de fase, durante al menos 12 meses.

Síntesis del polímero X2

En un reactor de 1 litro, equipado con un agitador mecánico, un termómetro, un condensador y una varilla de inmersión de nitrógeno gaseoso, se introducen 555 g de agua desionizada, 127 g de acrilamida (solución al 50 % en peso), 71 g de ácido acrílico (solución al 90 % en peso), 71 g de hidróxido de sodio al 50 % (solución al 50 % en peso). La temperatura se ajusta a 35 °C. Luego se inyectan rápidamente 0,9 g de hipofosfito de sodio, 0,17 g de VAO44 (2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano]diclorhidrato) y 0,08g de V50 (2,2'-azobis(2-metilpropionamida)diclorhidrato). Gracias a la exotermia de la reacción, la temperatura del medio de reacción aumenta hasta una temperatura de 75 °C. Después de 45 minutos de envejecimiento a 45 °C, se añaden 2 g de bisulfito de sodio al 40 % (solución al 40 % en peso) para hacer reaccionar los posibles monómeros residuales. Se aplica un nuevo envejecimiento de 45 minutos a 45 °C antes de la dilución con 1173 g de agua para enfriamiento a 25-30 °C.

Mediante este procedimiento se obtiene un polímero aniónico que presenta un pH de 6,3, un extracto seco de 7,4 % y una viscosidad de 250 cps.

Procedimientos de pruebas de evaluacionesMedida de la transmitancia:

Se preparan soluciones acuosas que comprenden 8 % en peso de polímero seco. Los valores de transmitancia se miden a una longitud de onda de 750 nm por medio de un aparato de tipo fotómetro UV DR 3900 (HACH). La transmitancia corresponde al porcentaje de la luz transmitida a través de una muestra de 1 cm de espesor.

Rendimientos de resistencia en seco:

Los formadores de hojas de papel se realizan con una formador de hojas dinámico automático. En primer lugar, la pasta de papel se prepara desintegrando, durante 25 minutos, 90 g de fibras de cartón reciclado en 2 litros de agua caliente. La pasta obtenida se diluye luego en agua hasta un volumen de 6 litros. Una vez que se ha medido con precisión la consistencia, se extrae la cantidad necesaria de esta pasta con el fin de obtener al final una hoja con un gramaje de 90 g/m².

A continuación, la pasta se introduce en el recipiente del formador de hojas dinámico, diluida hasta una consistencia de 0,5 % y agitada moderadamente con un agitador mecánico a fin de homogeneizar la suspensión acuosa.

Se coloca un papel secante y la tela de formación en la cuba del formador de hojas dinámico antes de iniciar la rotación de la cuba a 1000 rpm y construir la pared de agua. Los diferentes agentes de resistencia en seco se introducen luego en la suspensión fibrosa agitada con un tiempo de contacto de 30 segundos para cada polímero. Después, la hoja se produce mediante 23 movimientos de ida y vuelta de la boquilla que proyecta la pasta en la pared de agua. Una vez que se drena el agua y se completa la secuencia automática, la tela de formación con la red de fibras formadas se retira de la cuba del formador de hojas dinámico y se coloca sobre una mesa. Un papel secante seco se coloca sobre el lado de la estera de fibras húmedas y se prensa una vez con un rodillo. Se da la vuelta al conjunto y la tela se separa con delicadeza de la estera fibrosa. Se coloca un segundo papel secante seco y la hoja (entre los dos papeles secantes) se prensa en una prensa que produce 4 bars, luego se seca en un secador tensado durante 9 minutos a 117 °C. A continuación, se retiran los dos papeles secantes y la hoja se almacena durante la noche en una habitación con humedad y temperatura controladas (50 % de humedad relativa y 23 °C). Se evalúan las propiedades de resistencia en seco de todas las hojas obtenidas por este procedimiento.

El estallido (índice de estallido) se mide con un medidor de estallido Messmer Buchel M 405 (promedio de 12 mediciones).

En todos los ejemplos siguientes, y a menos que se indique lo contrario, las hojas de papel se fabrican según el procedimiento anterior introduciendo el agente de resistencia en seco a una dosificación de 1,5 kg/t (polímero seco/fibras secas).

N.º de ensayo	Producto	Dosificación (kg/t)	Mejora del índice de estallido (%)	Transmitancia (%)	Relación másica de monómero aniónico/agua
0	Blanco	0	Referencia	NA	NA
1	X1	1,5	6,3	98,4	NA
2	X2	1,5	3,7	99,2	NA
3	Mezcla X1/X2 (57,5/42,5 % de peso seco)	1,5	NA	NA	0,0163
4	P (INVENCION)	1,5	21,7	0,1	0,0458
5	X3	1,5	5,1	82,4	0,0150
6	X4	1,5	1,4	99,8	0

(continuación)

N.º de ensayo	Producto	Dosificación (kg/t)	Mejora del índice de estallido (%)	Transmitancia (%)	Relación másica de monómero aniónico/agua
7	N	1,5	6,7	99,5	0,0169
8	M	1,5	NA	NA	0,0169
9	Q	1,5	6,5	99,4	0,0177

Tabla 1: Comparación de rendimientos DSR y transmitancias

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

X1: Copolímero resultante de la degradación de Hofmann de un copolímero DADMAC/AM (30/70 % en moles) con un factor alfa = 0,7 (Corresponde al polímero huésped del producto P).

X2: Copolímero AA/AM (50/50 % en moles).

10 P: Complejo de polímeros según la invención (570 g de X1/44,5 g de monómeros).

X3: Mezcla de polímeros: poliamina/X2 (15/85 % en peso seco), la poliamina siendo ramificada y de tipo dimetilamina/etilendiamina/epiclorhidrina según el documento US 7.001.953 (WSP).

X4: Polímero de tipo PV Am injertado PAM (PVAm/PAM: 30 mol/70 mol) según el documento US 5.753.759 (BASF).

15 N: Complejo de polímeros según la patente de EE. UU. N.º 9.546.246 B2 (SNF SAS) (% de extracto seco: 35,2 %; Viscosidad: 9600 cps).

M: Producto sintetizado como el complejo de polímeros N, pero sin la utilización de un agente de transferencia.

Q: Producto sintetizado como el complejo de polímeros P, pero con una relación másica de monómero aniónico/agua = 0,0177.

VAm = vinilamina

20 DADMAC = cloruro de dimetildialilamonio

AM = acrilamida

AA = ácido acrílico

NVF = N-vinilformamida

25 En los ensayos 1 y 2 de la tabla 1, se observa que la utilización del polímero huésped (X1), o del polímero secundario (X2), por sí sola no ofrece una mejora significativa en el rendimiento de resistencia en seco en comparación con el ensayo de referencia (blanco).

30 Los mejores rendimientos de resistencia en seco se obtienen con el ensayo 4, que corresponde a la utilización del producto P de la invención, y que supera a los productos del estado de la técnica.

35 La mezcla X1/X2 (ensayo 3) corresponde, en términos de naturaleza química así como de relaciones iónicas, al producto P de la invención (ensayo 4). La mezcla X1/X2 (ensayo 3) se presenta en forma de un coacervado que no es estable al almacenamiento y que se solidifica a temperatura ambiente al cabo de 24 horas.

Los productos X3 y X4 (ensayos 5 y 6) así como el producto N, respectivamente de las patentes de EE. UU. N.º 7.001.953 (WSP) y US 5.753.759 (BASF) y de la patente de EE. UU. N.º 9.546.246 B2 (SPCM SA), no proporcionan un rendimiento equivalente en resistencia en seco en comparación con el producto P de la invención.

40 Durante la síntesis del producto M, se obtiene un gel compacto, lo que hace que sea imposible de analizar.

45 El producto Q (prueba 9) que corresponde a un producto sintetizado como el complejo de polímero P, pero con una relación másica de monómero aniónico/agua de 0,0177, se presenta en forma de un líquido translúcido con una transmitancia del 99,4 % y desarrolla un bajo rendimiento de resistencia en seco en comparación con el producto de la invención P (ensayo 4).

REIVINDICACIONES

- 5 1. Complejo de polímeros obtenido por polimerización de monómeros hidrosolubles: en presencia de un polímero huésped que comprende funciones vinilamina y de un agente de transferencia no polimérico, y en ausencia de un agente de ramificación o reticulación de tipo polifuncional etilénico, caracterizado por que el complejo de polímeros es obtenido a partir de una relación másica de monómero aniónico/agua superior a 0,035.
- 10 2. Complejo de polímero según la reivindicación 1, *caracterizado* por que el complejo tiene una transmitancia inferior al 70 %, preferentemente inferior al 55 %, y aún más preferentemente inferior al 40 %, a una concentración en agua del 8 % en peso seco de complejo de polímeros.
- 15 3. Complejo de polímero según la reivindicación 1 o 2, *caracterizado* por que la relación másica entre el polímero huésped y los monómeros está comprendida entre 0,01 y 3,75, preferentemente entre 0,75 y 3,5, y aún más preferentemente entre 1 y 3.
- 20 4. Complejo de polímeros según una de las reivindicaciones 1 a 3, *caracterizado* por que el agente de transferencia no polimérico se selecciona del grupo que comprende alcohol isopropílico, hipofosfito de sodio y mercaptoetanol.
- 25 5. Complejo de polímeros según una de las reivindicaciones 1 a 4, *caracterizado* por que el polímero huésped que comprende funciones vinilamina es el resultado de la hidrólisis de un homopolímero o de un copolímero de N-vinilformamida.
- 30 6. Complejo de polímeros según una de las reivindicaciones 1 a 4, *caracterizado* por que el polímero huésped que comprende funciones vinilamina es el resultado de la reacción de degradación de Hofmann en un polímero base.
- 35 7. Complejo de polímeros según la reivindicación 6, *caracterizado* por que el polímero base comprende al menos un monómero no iónico seleccionado del grupo que comprende acrilamida y sus derivados.
- 40 8. Complejo de polímeros según la reivindicación 6 o 7, *caracterizado* por que el polímero base comprende al menos un compuesto polifuncional que contiene al menos 3 heteroátomos entre N, O, S, P, presentando cada uno al menos un hidrógeno móvil.
- 45 9. Complejo de polímeros según una de las reivindicaciones 6 a 8, *caracterizado* por que el polímero base comprende al menos un compuesto polifuncional seleccionado del grupo que comprende polietilenimina, poliamina y polialilamina.
- 50 10. Complejo de polímeros según una de las reivindicaciones 1 a 9, *caracterizado* por que los monómeros constitutivos del polímero huésped y los monómeros hidrosolubles se seleccionan del grupo que comprende:
 - acrilamida; N-isopropilacrilamida; N,N-dimetilacrilamida; N-vinilformamida; N-vinilpirrolidona;
 - sales de amonio cuaternarias de acrilato de dimetilaminoetilo (ADAME); sales de amonio cuaternarias del metacrilato de dimetilaminoetilo (MADAME); cloruro de dimetildialilamonio (DADMAC); cloruro de acrilamidopropiltrimetil amonio (APTAC); cloruro de metacrilamidopropiltrimetil amonio (MAPTAC);
 - ácido acrílico; ácido metacrílico; ácido itacónico; ácido crotónico; ácido maleico; ácido fumárico; ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico; ácido vinilsulfónico; ácido vinilfosfónico; ácido alilsulfónico; ácido alilfosfónico; ácido estireno sulfónico; sales hidrosolubles de un metal alcalino, de un metal alcalinotérreo o de amonio de estos monómeros.
11. Procedimiento de fabricación de papel, cartón o similares, según el que, antes de la formación de dicha hoja, se añade a la suspensión fibrosa, en uno o varios puntos de inyección al menos un complejo según una de las reivindicaciones 1 a 10.