

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 973 226**

51 Int. Cl.:

C08F 8/28 (2006.01)

C08F 220/56 (2006.01)

B01J 19/00 (2006.01)

B01J 19/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.12.2021** **E 21216732 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.02.2024** **EP 4201967**

54 Título: **Equipo y método para preparar un polímero funcionalizado con aldehído**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.06.2024

73 Titular/es:

SNF GROUP (100.0%)
ZAC de Milieux
42160 Andrézieux-Bouthéon, FR

72 Inventor/es:

BARRIERE, CYRIL y
FOUGEROUSSE, DAMIEN

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 973 226 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

Equipo y método para preparar un polímero funcionalizado con aldehído

5 La presente invención se refiere a un nuevo equipo y a un procedimiento de fabricación de polímeros funcionalizados por un aldehído, siendo dichos polímeros ventajosamente utilizados en un procedimiento de fabricación de papel o cartón.

10 Las poliacrilamidas hidrosolubles funcionalizadas por un aldehído se utilizan ampliamente en los procedimientos de fabricación de papel, en particular para aumentar la resistencia en seco de estos papeles. Estas poliacrilamidas solubles en agua se fabrican principalmente a partir de polímeros de base no iónica, catiónica, aniónica o anfotérica.

Las poliacrilamidas funcionalizadas con aldehído presentan dos puntos débiles:

15 - están disponibles en forma de soluciones acuosas diluidas que contienen entre un 5 y un 12 % en peso de polímero. Esto significa que su transporte a las fábricas de papel implica limitaciones logísticas y elevados costos de transporte.

20 - estos polímeros en solución acuosa tienen una vida útil corta (entre 10 y 40 días), tras la cual las soluciones poliméricas se gelifican.

Además, durante la producción del polímero glioxalado, es necesario controlar el progreso de la reacción de funcionalización con el aldehído. Para ello, se mide la viscosidad del polímero con un viscosímetro, tomando muestras periódicas del medio de reacción. Este seguimiento requiere la presencia permanente de un operador.

25 Para superar todas estas limitaciones, es posible fabricar estos polímeros funcionalizados con aldehídos directamente a partir de equipos instalados en las fábricas de papel. La dificultad de fabricar estos polímeros en la fábrica de papel reside entonces en los medios utilizados para controlar automáticamente la reacción de funcionalización con el aldehído.

30 El documento US 2017/0306065 de ACAT describe un equipo de glioxalación in situ (funcionalización de una poliacrilamida con glioxal) con los siguientes parámetros de control:

35 - control de la turbidez
- ajuste del pH en función de la temperatura
- ajuste del pH en función del tiempo de reacción
- salto del pH durante la reacción
- el consumo real de la bomba de recirculación.

40 Los parámetros de control propuestos en este documento son interesantes. Sin embargo, tienen el inconveniente de no reflejar con exactitud los cambios en el peso molecular del polímero durante la reacción de glioxalación (es posible la ramificación de la estructura del polímero). La medición de la turbidez es sensible a la calidad del agua (contaminación, materias en suspensión) y a la calidad del polímero de base (impurezas, coloraciones, etc.).

45 En consecuencia, el control de la reacción mediante la vigilancia de la turbidez puede dar lugar a:

- la obtención de un polímero con bajo contenido en glioxal (escasa reacción entre el glioxal y el polímero de base).

50 La solución polimérica así obtenida mostraría poco cambio de viscosidad durante la reacción,
- la obtención de un polímero muy glioxalado en forma de gel insoluble.

Son estos inconvenientes asociados a la reacción de funcionalización aldehídica de un polímero los que nos proponemos resolver.

55 El solicitante ha desarrollado un nuevo equipo que incluye un dispositivo para medir el diferencial de presión en la línea (medición delta P) para la monitorización continua de la reacción de funcionalización del polímero utilizando un aldehído. Este equipo permite controlar eficazmente la reacción de funcionalización y evita los inconvenientes descritos con anterioridad.

60 Así, la reacción de funcionalización de un polímero por un derivado funcionalizado por un aldehído puede detenerse (añadiendo ácido) cuando la variación de los valores delta P ha alcanzado un valor objetivo.

A diferencia de la medición de la turbidez, la medición AP no es sensible a la calidad del agua utilizada ni a la calidad del polímero.

65 Otro aspecto de la invención se refiere a un método para preparar una solución de un polímero funcionalizado con

aldehído utilizando el equipo descrito con anterioridad.

Más concretamente, la invención se refiere a un equipo para preparar una solución de un polímero no iónico, catiónico, aniónico o anfótero P2 por reacción entre un compuesto que comprende al menos una función aldehído y al menos una solución acuosa de polímero base P1 que comprende al menos un monómero no iónico elegido entre acrilamida, 5-metacrilamida, N,N-dimetilacrilamida y acrilonitrilo, comprendiendo dicho equipo un reactor equipado con un sistema de agitación; y al menos:

- una tubería para suministrar agua al reactor, ventajosamente su parte superior,
- una tubería provista de una bomba dosificadora para alimentar el reactor con una solución acuosa de polímero P1,
- una tubería provista de una bomba dosificadora para alimentar el reactor con un compuesto que comprenda al menos una función aldehídica,
- una tubería provista de una bomba dosificadora destinada a alimentar el reactor con base, ventajosamente su parte superior,
- un tubo provisto de una bomba dosificadora destinada a alimentar el reactor con ácido, ventajosamente su parte superior,
- un bucle de recirculación destinado a recircular la solución polimérica P2 desde el fondo del reactor hasta un nivel superior de dicho reactor.

El equipo se caracteriza porque el bucle de recirculación comprende, entre la salida del reactor y la entrada del reactor, una bomba de recirculación, una sonda de medida del pH, y un dispositivo de medida en línea del diferencial de presión en forma de tubo calibrado destinado a medir la diferencia de presión de la solución polimérica P2 entre la entrada y la salida de dicho tubo calibrado, estando dicho tubo calibrado colocado como derivación del bucle de recirculación.

En una realización ventajosa, el reactor se alimenta con una solución polimérica acuosa P1, y con un compuesto que comprende al menos una función aldehído, en el bucle de recirculación.

En otras palabras, el equipo comprende una tubería provista de una bomba dosificadora para alimentar el reactor con una solución acuosa de polímero P1 y una tubería provista de una bomba dosificadora (30) para alimentar el reactor con un compuesto que comprende al menos una función aldehídica conectada al bucle de recirculación.

El polímero de base P1 puede ser no iónico, catiónico, aniónico o anfótero. Es ventajosamente soluble en agua.

El término "polímero" se refiere tanto a homopolímeros como a copolímeros.

Un polímero anfótero es un polímero que comprende cargas catiónicas y cargas aniónicas, preferiblemente tantas cargas aniónicas como cargas catiónicas.

Tal como se utiliza aquí, el término "polímero soluble en agua" se refiere a un polímero que da una solución acuosa sin partículas insolubles cuando se disuelve con agitación durante 4 horas a 25 °C y a una concentración de 20 g.L⁻¹ en agua.

El polímero P1 puede comprender un monómero catiónico que se selecciona preferentemente del grupo que comprende acrilato de dimetilaminoetilo (ADAME) cuaternizado o salificado, metacrilato de dimetilaminoetilo (MADAME), cloruro de dimetildialamonio (DADMAC), cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio (APTAC) y cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio (MAPTAC).

El polímero P1 puede comprender un monómero aniónico que se elige preferentemente entre ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico y/o sales de los mismos.

Opcionalmente, el polímero P1 puede ramificarse (estructurarse) mediante un agente de ramificación por radicales libres que puede elegirse entre el grupo que comprende sulfonato de alilo sódico, sulfonato metílico sódico, disulfonato metílico sódico, metilenbisacrilamida, triamina, ácido cloxílico, ácido metacrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, y/o sus sales.

trialilamina, cloruro de trialamonio, diacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de polietilenglicol, diacrilamida, cianometilacrilato, viniloxietilacrilato o metacrilato. Preferentemente, el contenido en peso de agente de ramificación en P1 está comprendido entre 5 y 5000 ppm en relación con la masa del polímero.

La estructuración del polímero P1 también puede obtenerse con al menos un compuesto polifuncional que contenga al menos 3 heteroátomos elegidos entre N, S, O y P y que tenga cada uno al menos un hidrógeno móvil. Este compuesto polifuncional puede ser, en particular, una polietilenimina o una poliamina.

Ventajosamente, el polímero P1 contiene al menos 5 % en moles de monómero no iónico elegido entre acrilamida, metacrilamida, N,N-dimetilacrilamida y acrilonitrilo, preferiblemente al menos 70 % en moles.

Según la presente invención, el "peso molecular medio en peso" del polímero sintético soluble en agua P se determina midiendo la viscosidad intrínseca. La viscosidad intrínseca puede calcularse a partir de los valores de viscosidad reducida para diferentes concentraciones mediante un método gráfico que consiste en trazar los valores de viscosidad reducida (en el eje y) en función de las concentraciones (en el eje x) y extrapolar la curva a una concentración cero. El valor de la viscosidad intrínseca se lee en el eje y o utilizando el método de los mínimos cuadrados. A continuación, puede determinarse el peso molecular medio ponderal mediante la ecuación de Mark-Houwink:

$$[\eta] = K M^a$$

$[\eta]$ representa la viscosidad intrínseca del polímero determinada por el método de medición de la viscosidad de la solución,

K es una constante empírica,

M es el peso molecular del polímero, a es el coeficiente de Mark-Houwink,

α y K dependen del sistema polímero-disolvente concreto. Las tablas conocidas por el experto proporcionan los valores de α y K en función del sistema polímero-disolvente.

El polímero P1 tiene un peso molecular medio ventajosamente superior o igual a 100.000 daltons y aún más ventajosamente superior o igual a 200.000 daltons. Ventajosamente es inferior o igual a 2 millones de daltons, y aún más ventajosamente inferior a 1 millón de daltons. Preferentemente, el polímero P1 tiene un peso molecular medio ventajosamente comprendido entre 100.000 daltons y 2 millones de daltons, aún más ventajosamente comprendido entre 200.000 daltons y 1 millón de daltons.

El compuesto que comprende al menos una función aldehído que reacciona con P2 para dar P1 se elige ventajosamente entre glioxal, glutaraldehído, furano dialdehído, 2-hidroxiadipaldehído, succinaldehído, almidón dialdehído, 2,2-dimetoxietanal y combinaciones de los mismos. Aún más preferentemente, el compuesto que comprende al menos una función aldehído es glioxal.

Preferiblemente, el dispositivo para la medición en línea del diferencial de presión se coloca como derivación del circuito de recirculación a ambos lados de la bomba de recirculación.

En una realización particular, el dispositivo de medición del diferencial de presión en línea tiene la forma de un circuito con un punto de entrada situado aguas arriba de la bomba de recirculación y un punto de salida situado aguas abajo de la sonda de medición del pH.

Cuando el reactor se alimenta con una solución acuosa de polímero P1 y compuestos que comprenden al menos una función aldehídica a través del circuito de recirculación, el punto de salida del dispositivo de medición diferencial en línea se sitúa aguas abajo de los puntos de alimentación de polímero P1 y compuestos que comprenden al menos una función aldehídica.

Ventajosamente, el dispositivo de medición diferencial de presión en línea comprende, además:

- una válvula de control para mantener un caudal constante en un tubo calibrado,
- un caudalímetro para medir y regular el caudal aguas abajo de la válvula de control.

De acuerdo con otra preferencia, el dispositivo para la medición en línea del diferencial de presión comprende, ventajosamente aguas abajo de la válvula de control, un filtro doble con un tamaño de malla de entre 5 y 50 micrones.

Otra preferencia es que el dispositivo de medición en línea del diferencial de presión comprenda un amortiguador de pulsaciones para el bucle de recirculación, situado ventajosamente entre el filtro de doble malla y la válvula de control.

La base que circula por la tubería es preferiblemente hidróxido de sodio (sosa) en solución acuosa.

El ácido que circula por la tubería es preferentemente ácido sulfúrico en solución acuosa.

Preferentemente, el equipo de la invención comprende un turbidímetro conectado directamente a la parte superior del reactor.

La invención también se refiere a un procedimiento para preparar una solución de un polímero no iónico, catiónico, aniónico o anfótero P2 por reacción entre un compuesto que comprende al menos una función aldehído y al menos una solución acuosa de polímero base P1 que comprende al menos un monómero no iónico elegido entre acrilamida, metacrilamida, N,N-dimetilacrilamida y acrilonitrilo, mediante el equipo descrito con anterioridad, comprendiendo dicho método las siguientes etapas sucesivas:

- suministrar agua al reactor y activar la bomba de recirculación,
 - alimentar el reactor con polímero P1, preferentemente el circuito de recirculación, y
 - activar el sistema de agitación,
 - alimentar el reactor, preferentemente el bucle de recirculación, con compuesto que comprenda al menos una
 5 función aldehídica,
 - alimentar el reactor con la base y detener la adición cuando la sonda de medición del pH indique un pH
 comprendido entre 8 y 12,
 - medir el diferencial de presión de la solución polimérica P2 que circula por el bucle de recirculación diferencial de
 presión de la solución polimérica que circula por el bucle de recirculación,
 10 - opcionalmente, medir continuamente la turbidez de la solución polimérica P2 en el reactor,
 - cuando la variación del diferencial de presión de la solución polimérica P2 alcance un valor entre 100 % y 500 %,
 añadir ácido al reactor y detener la adición cuando la sonda de medición del pH indique un pH comprendido entre
 2,5 y 5.

15 Ventajosamente, el compuesto que comprende al menos una función aldehídica se añade a una concentración en
 masa del 1 al 30 %.

Ventajosamente, el ácido se añade al reactor cuando la variación del diferencial de presión de la solución polimérica
 P2 se sitúa entre 200 % y 400 %.

20 Preferentemente al final del procedimiento, la solución polimérica P2 obtenida se transfiere 30 con la bomba de
 recirculación a un tanque de almacenamiento equipado con un medio de detección del bajo nivel de la solución
 polimérica P2, luego se enjuagan con agua todas las tuberías y el reactor para reiniciar el procedimiento como se ha
 descrito con anterioridad cuando se detecta el bajo nivel del tanque de almacenamiento.

25 Ventajosamente, la invención también se refiere a un procedimiento de obtención de papel o cartón que comprende
 la adición a la suspensión fibrosa de una solución polimérica P2 obtenida según el procedimiento descrito con
 anterioridad.

30 La materia seca de la suspensión fibrosa se basa generalmente en fibras celulósicas y cargas, estando
 ventajosamente constituida por fibras celulósicas y cargas. El término "fibras celulósicas" engloba cualquier entidad
 celulósica, incluidas fibras, finos, microfibrillas o nanofibrillas. El término "suspensión fibrosa" se refiere a la
 suspensión o suspensión diluida a base de agua y fibras celulósicas.

35 El polímero P2 se añade en el procedimiento de fabricación del papel, antes o después de formar la hoja de papel,
 cartón o similar. De este modo, el material celulósico puede ponerse en contacto con el polímero de la invención de
 diversas maneras, en particular mediante los métodos típicos conocidos por el experto en la materia. El polímero P2
 puede aplicarse mediante una técnica de impregnación, o puede añadirse directamente a la suspensión de fibras en
 cualquier punto del procedimiento de fabricación de papel en el que normalmente se introducen los agentes de
 40 resistencia en seco.

De este modo, el polímero P2 puede introducirse en la pasta gruesa o en la pasta fina. Puede añadirse en la bomba
 de mezclado o en la pantalla de filtrado. Preferiblemente, el polímero P2 se introducirá antes de la caja de salida.

45 Preferentemente, el polímero según la invención se inyecta industrialmente en la suspensión fibrosa, es decir, antes
 de diluirlo con agua blanca (pasta espesa). La consistencia de la pasta es del orden del 2 al 5 % en peso de fibras
 de celulosa.

50 El procedimiento de fabricación de papel según la invención puede utilizarse con cualquier tipo de pasta de papel,
 como pastas de fibras vírgenes (Kraft, Bisulfite), pastas de fibras recicladas, pastas destintadas, pastas mecánicas y
 termomecánicas.

El polímero P2 se prepara ventajosamente según el procedimiento de la invención con el equipo según la invención
 en las proximidades de la máquina de papel.

55 Los siguientes ejemplos ilustran la invención sin limitar su alcance.

Ejemplos de realizaciones de la invención Ejemplo 1

60 La figura muestra una representación esquemática del equipo de la invención.

Este equipo comprende esencialmente un reactor (1) equipado con un sistema de agitación (2), estando el reactor
 conectado a un bucle de recirculación (3). El bucle de recirculación (3) adopta la forma de una tubería que sale del
 fondo (4) del reactor (1), también denominada "salida" del bucle de recirculación, cuyo extremo opuesto está
 65 conectado a un nivel superior (5) del reactor (1).

El equipo también dispone de tuberías para suministrar al reactor los reactivos utilizados para obtener el producto final.

5 Se trata de las tuberías (7), (8) y (9) que alimentan la parte superior del reactor con agua, ácido y base respectivamente.

El polímero y el compuesto que comprende al menos una función aldehídica se introducen en el bucle de recirculación (3) a través de las tuberías (10) y (11) respectivamente.

10 Según una característica esencial del equipo de la invención, el bucle de recirculación (3) presenta varios elementos en sucesión desde la salida (4) del reactor hasta la entrada (5) en el reactor, a saber, una bomba de recirculación (12), una sonda de pH (13) y, por último, un dispositivo de medición diferencial de presión en línea (14).

15 El dispositivo (14) comprende, en la dirección de flujo del polímero, una válvula de control (15) para mantener un caudal constante, un caudalímetro (16) para medir y controlar el caudal aguas abajo de la válvula de control (15), un tubo calibrado (17) que crea una caída de presión y un dispositivo de medición diferencial de presión (18) situado entre la entrada y la salida del tubo calibrado, capaz de medir la caída de presión del fluido después de que dicho fluido haya atravesado el tubo calibrado.

20 El equipo de la invención comprende también un turbidímetro (19) conectado al bucle de recirculación (3).

El dispositivo (14) se sitúa como bypass del bucle de recirculación entre un punto (20) aguas arriba de la bomba de recirculación y un punto (21) aguas abajo de las entradas de reactivo (10) y (11).

25 Por último, el equipo comprende un depósito de almacenamiento (22) equipado con un medio de detección de un nivel bajo de solución polimérica P2 que permite activar el suministro de agua al reactor (6) cuando se detecta el nivel bajo del depósito de almacenamiento.

Ejemplo 2

30 Preparación de una solución de polímero P1a (AM/DADMAC (95/5 % en moles)): iniciación de la polimerización P1a con SPS y solución de acrilamida filtrada

35 Se introdujeron 333,8 g de agua y 50,1 g de cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC, 64 % en peso en agua) en un reactor de 1 litro equipado con un agitador mecánico, un termómetro, un refrigerador y un tubo de inmersión en gas nitrógeno. El pH de la solución se ajustó a 2,5 con ácido sulfúrico. El medio se calentó y se mantuvo a una temperatura de entre 79 y 81 °C mediante un baño de agua. Mediante dos vertidos continuos, se incorporaron 535,8 g de una solución de acrilamida filtrada (solución al 50 % en peso) durante 90 minutos y una solución de persulfato sódico (SPS, 10 % en peso en agua) durante 90 minutos. Tras 30 minutos de envejecimiento, se añadieron 0,26 g de bisulfito sódico (solución al 40 % en peso) para hacer reaccionar los monómeros residuales. Se aplicaron otros 60 minutos de envejecimiento antes de enfriar. La solución de polímero P1a resultante tenía un pH de 5,0, una concentración de polímero en peso de 30,1 % y una viscosidad Brookfield (módulo LV3, 12 rpm, 25 °C) de 8500 centipoises (cps).

45 Preparación de una solución de polímero P2a (reacción controlada por turbidímetro)

En un reactor de 1 litro equipado con un agitador mecánico, se introducen 46,4 g de la solución de polímero P1a y 748,4 g de agua. El reactor está equipado con una sonda de pH. Tras 10 minutos de agitación, se introducen 5,22 g de glioxal al 40 % (en peso en agua) y se ajusta el pH a 1,2 con una solución de hidróxido de sodio al 10 % (en peso en agua). La temperatura se mantuvo entre 20 y 22 °C. El progreso de la reacción se controla por turbidez. Cuando la variación de turbidez (turbidímetro Hanna) de la solución de polímero P2a es igual a +2 NTU, se detiene la reacción bajando el pH a menos de 3,5 mediante la adición de ácido sulfúrico (92 % en peso en agua). La viscosidad Brookfield (módulo LV1, 60 rpm/25 °C) de la solución de polímero P2a (concentración másica: 2 %) así obtenida es de 55 cps.

55 Preparación de una solución de polímero P2b (reacción controlada por medición diferencial de presión Delta P)

60 Se introducen 46,4 g de solución de polímero P1a y 748,4 g de agua en un reactor de 1 litro provisto de un agitador mecánico. El reactor está equipado con una sonda de pH. Tras 10 minutos de agitación, se introducen 5,22 g de glioxal al 40 % (en peso en agua) y se ajusta el pH a 10,2 con una solución de hidróxido sódico al 10 % (en peso de agua). La temperatura se mantuvo entre 20 y 22 °C. El progreso de la reacción se controló midiendo el DeltaP de la solución de polímero P2b (medidor diferencial de presión: tubo calibrado de 2 mm de diámetro y 2,2 m de longitud, caudal de la solución de P2b 21 ml.min⁻¹). Cuando el Delta P ha variado en +300 %, se detiene la reacción bajando el pH a menos de 3,5 mediante la adición de ácido sulfúrico (92 % en peso en agua). La viscosidad Brookfield (módulo LV1, 60 15 rpm/25 °C) de la solución polimérica P2b (concentración másica: 2 %) así obtenida es de 54 cps.

Ejemplo 3

Preparación de una solución de polímero P1b (AM/DADMAC (95/5 % en moles)): iniciación de la polimerización P1b con SPS y solución de acrilamida no filtrada

Se introdujeron 333,8 g de agua, 50,1 g de cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC, 64 % en peso en agua) y 500 ppm de biocatalizador/acrilamida en un reactor de 1 litro equipado con un agitador mecánico, un termómetro, un refrigerador y un tubo de inmersión de gas nitrógeno. El pH de la solución se ajustó a 2,5 con ácido sulfúrico. El medio se calentó y se mantuvo a una temperatura de entre 79 y 81 °C mediante un baño de agua. Mediante dos vertidos continuos, se incorporaron 535,8 g de una solución de acrilamida filtrada (solución al 50 % en peso) durante 90 minutos y una solución de persulfato sódico (SPS, 10 % en peso en agua) durante 90 minutos. Tras 30 minutos de envejecimiento, se añadieron 0,26 g de bisulfito sódico 30 (solución al 40 % en peso) para hacer reaccionar cualquier monómero residual. Se aplicaron otros 60 minutos de envejecimiento antes de enfriar. La solución de polímero P1b obtenida tiene un pH de 4,8, una concentración másica de polímero del 29,9 % y una viscosidad Brookfield (módulo LV3, 12 rpm, 25 °C) de 8900 centipoises (cps).

Preparación de una solución polimérica P2c (reacción controlada por turbidímetro)

En un reactor de 1 litro equipado con un agitador mecánico, se introducen 46,4 g de la solución polimérica P1b y 748,4 g de agua. El reactor está equipado con una sonda de pH. Después de 10 minutos 5 de agitación, se introdujeron 5,22 g de glioxal al 40 % (en peso en agua) y, a continuación, se ajustó el pH a 10,2 con una solución de hidróxido de sodio al 10 % (en peso en agua). La temperatura se mantuvo entre 20 y 22 °C. El progreso de la reacción se controla mediante la turbidez. Cuando la variación de turbidez (turbidímetro Hanna) de la solución de polímero P2c es igual a +2 NTU, se detiene la reacción bajando el pH a menos de 3,5 mediante la adición de ácido sulfúrico (92 % en peso de agua). La viscosidad Brookfield (módulo LV1, 60 rpm/25 °C) de la solución de polímero P2c (concentración másica: 2 %) así obtenida es de 15 cps.

Preparación de una solución de polímero P2d (reacción controlada por medición diferencial de presión Delta P)

Se introducen 46,4 g de solución polimérica P1b y 748,4 g de agua en un reactor de 1 litro equipado con un agitador mecánico. El reactor está equipado con una sonda de pH. Tras 10 minutos de agitación, se introducen 5,22 g de glioxal al 40 % (en peso de agua) y, a continuación, se ajusta el pH a 10,2 con una solución de hidróxido sódico al 10 % (en peso de agua). La temperatura se mantuvo entre 20 y 22 °C. El progreso de la reacción se controló midiendo el DeltaP de la solución de polímero P2d (medidor diferencial de presión: tubo calibrado de 2 mm de diámetro y 2,2 m de longitud, caudal de la solución de P2d 21 ml.min⁻¹). Cuando Delta P es +300 %, se detiene la reacción bajando el pH a menos de 3,5 mediante la adición de ácido sulfúrico (92 % en peso en agua). La viscosidad Brookfield (módulo LV1, 60 rpm/25 °C) de la solución de polímero P2d (concentración másica: 2 %) así obtenida es de 53 cps.

Ejemplo 4

Preparación de una solución de polímero P1c (AM/DADMAC (95/5 % en moles)): cebado polimerización P1c con V50 y solución de acrilamida filtrada

Se introdujeron 333,8 g de agua y 50,1 g de una solución de cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC, 64 % en peso en agua) en un reactor de 1 litro equipado con un agitador mecánico, un termómetro, un refrigerador y un tubo de inmersión en gas nitrógeno. El pH de la solución se ajustó a 2,5 con ácido sulfúrico. El medio se calentó y se mantuvo a una temperatura de entre 79 y 81°C mediante un baño de agua. Mediante dos vertidos continuos, se incorporaron 535,8 g de una solución filtrada de acrilamida (solución al 50 % en peso) durante 90 minutos y una solución de V50 (.2,2'-Azobis(2-metilpropionamida)diclorhidrato, 10 % en peso en agua) durante 90 minutos. Tras 30 minutos de envejecimiento, se añadieron 0,26 g de bisulfito sódico (solución al 40 % en peso) para hacer reaccionar cualquier monómero residual. Se aplicaron otros 60 minutos de envejecimiento antes de enfriar. La solución de polímero P1c obtenida tiene un pH de 5,0, una concentración de polímero en peso de 30,1 % y una viscosidad Brookfield (módulo LV3, 12 rpm, 25 °C) de 8420 centipoises (cps).

Preparación de una solución de polímero P2e (reacción controlada por turbidímetro)

En un reactor de 1 litro equipado con un agitador mecánico, se introdujeron 46,4 g de solución de polímero P1c y 748,4 g de agua. El reactor está equipado con una sonda de pH. Tras 10 minutos de agitación, se introdujeron 5,22 g de glioxal al 40 % (en peso de agua) y se ajustó el pH a 10,2 con una solución de hidróxido de sodio al 10 % (en peso de agua). La temperatura se mantuvo entre 20 y 22 °C. El progreso de la reacción se controla mediante la turbidez. No se observó ninguna variación de la turbidez n (turbidímetro Hanna) de la solución de polímero P2e. La solución de polímero P2e gelifica rápidamente.

Preparación de una solución de polímero P2f (reacción controlada por medición diferencial de presión Delta P)

Se introducen 46,4 g de solución de polímero P1c y 748,4 g de agua en un reactor de 1 litro equipado con un agitador mecánico. El reactor está equipado con una sonda de pH. Tras agitar durante 10 minutos, se introducen 5,22 g de glioxal al 40 % (en peso de agua) y se ajusta el pH a 10,2 con una solución de hidróxido sódico al 10 % (en peso de agua). La temperatura se mantiene entre 20 y 22 °C. El progreso de la reacción se controla midiendo el DeltaP de la solución de polímero P2f (dispositivo de medición del diferencial de presión: tubo calibrado, diámetro: 2 mm y longitud: 2,2 m, caudal de la solución de P2f: 21 mL.min⁻¹). Cuando el DeltaP ha variado en +300 %, se detiene la reacción bajando el pH a menos de 3,5 mediante la adición de 30 de ácido sulfúrico (92 % en peso en agua). La viscosidad Brookfield (módulo LV1, 60 rpm/25 °C) de la solución de polímero P2f (concentración másica: 2 %) así obtenida es de 57 cps.

Los resultados de los ejemplos 1 a 3 se resumen en la Tabla 1.

	Cebado	Filtración Acrilamida	Viscosidad polímero (cps)		Tecnología seguimiento	Parámetros	Viscosidad Brookfield (cps)
P1a	Persulfato sodio	sí	8500	P2a	Turbidez	2 NTU	55
				P2b	Delta P	300 %	54
P1b	Persulfato sodio	no	8900	P2c	Turbidez	2 NTU	15
				P2d	Delta P	300 %	53
P1c	Azoico V50	sí	8420	P2e	Turbidez	2 NTU	gel
				P2f	Delta P	300 %	57

Tabla 1.

Las soluciones de polímeros P1a y P1b difieren en que la solución P1b contiene biocatalizador (una impureza habitual derivada de la acrilamida obtenida por método enzimático). El seguimiento de la glioxalación de estos polímeros por turbidez da lugar a polímeros con viscosidades de Brookfield diferentes, mientras que cuando la reacción se supervisa midiendo la variación del diferencial de presión, los polímeros obtenidos tienen viscosidades de Brookfield equivalentes.

Cuando cambia el cebador utilizado para obtener los polímeros (P1a y P1c), esto influye en el seguimiento de la reacción de glioxalación de estos polímeros por turbidez. Los polímeros obtenidos son diferentes: una solución (P2a) y un gel (P2e).

Sin embargo, cuando se monitoriza la reacción de glioxalación midiendo la variación en el diferencial de presión, los polímeros obtenidos tienen viscosidades Brookfield equivalentes.

Ejemplo 5: Pruebas de aplicación de los polímeros P2

Estos ejemplos utilizan pulpas de fibras recicladas. La pulpa húmeda se obtiene desintegrando la pulpa seca para obtener una concentración acuosa final del 1 % en peso. Se trata de una pasta de pH neutro compuesta al 100 % por fibras de cartón recicladas.

La dosis de cada polímero P2 es de 2,5 kg seco / tonelada de papel.

Evaluación del rendimiento de deshidratación (PDA)

El DDA (Analizador Dinámico de Drenaje) determina automáticamente el tiempo (en segundos) necesario para drenar una suspensión fibrosa al vacío. Los polímeros se añaden a la pulpa húmeda (0,6 litros de pulpa al 1,0 % en peso) en el cilindro del DDA bajo agitación a 1000 rpm:

T = 0 s: agitación de la pulpa

T = 10 s: adición del polímero P2

T = 30 s: parada de la agitación y vaciado al vacío a 200 mbar durante 60 s

La presión bajo la tela se registra en función del tiempo. Cuando se evacua toda el agua de la estera de fibras, el aire la atraviesa, lo que provoca una ruptura en la pendiente de la curva que representa la presión bajo la estera en función del tiempo. El tiempo, expresado en segundos, transcurrido en esta ruptura de la pendiente corresponde al

tiempo de drenaje. Cuanto más corto sea el tiempo, mejor será el drenaje por vacío.

Rendimiento de la aplicación DSR (resistencia en seco), peso a 80 s.m⁻²

- 5 Se toma la cantidad de masa necesaria para obtener una hoja con un gramaje de 80 g.m⁻².

La masa húmeda se introduce en la cuba de la formaleta dinámica y se mantiene en agitación. Los distintos componentes del sistema se inyectan en la pasta siguiendo una secuencia predefinida. Entre cada adición de polímero suele transcurrir un tiempo de contacto de 30 a 45 segundos.

- 10 Las formas de papel se fabrican con una formadora dinámica automática: se colocan un papel secante y la tela formadora en la cuba de la formadora dinámica antes de iniciar la rotación de la cuba a 1.000 rpm y construir la pared de agua. La pasta tratada se extiende sobre la pared de agua para formar la estera fibrosa sobre el tejido formador.

- 15 Una vez escurrida el agua, se recupera la estera fibrosa, se prensa bajo una prensa que entrega 4 bares y, a continuación, se seca a 117 °C. La lámina resultante se acondiciona durante la noche en una sala con humedad y temperatura controladas (50 % de humedad relativa y 23 °C). A continuación, se miden las propiedades de resistencia en seco de todas las láminas obtenidas por este procedimiento.

- 20 El estallido se mide con un medidor de estallido Messmer Buchel M 405 conforme a la norma TAPPI T403 om-02. El resultado se expresa en kPa. El resultado se expresa en kPa. El índice de rotura, expresado en kPa.m²/g, se determina dividiendo este valor por el peso de la lámina ensayada.

- 25 La longitud de rotura en seco se mide en el sentido de la máquina con un aparato de tracción Testometric AX según la norma TAPPI T494 om-01. El resultado se expresa en km.

- 30 Los resultados de los ensayos de aplicación de los polímeros P2 obtenidos en los ejemplos 1 a 3 se resumen en la tabla 2 (% de aumento con respecto al blanco).

Polímero	% de índice de rotura	% de DBL MD	% de drenaje
P2a	21,4	16,2	34,8
P2c	15,8	10,6	19,4
P2b	21,4	16,2	34,8
P2d	21,9	16,2	34,2
P2f	21,9	16,5	35,1

Tabla 2.

- 35 El polímero P2c, que contiene una impureza (biocatalizador) y cuya reacción de glioxalación se controló por turbidimetría, presenta un rendimiento inferior en estallido, resistencia en seco y drenaje en vacío en comparación con los polímeros obtenidos de la misma manera (P2d) pero con control de la reacción de glioxalación por medición diferencial de presión.

- 40 Además, los polímeros P2b y P2f, obtenidos respectivamente por glioxalación de los polímeros P1a y P1c cuya iniciación durante la polimerización fue diferente (V50/SPS), muestran un rendimiento equivalente en resistencia al secado del papel y drenaje al vacío cuando la reacción de glioxalación se controla por medición diferencial de presión.

REIVINDICACIONES

1. Equipo para preparar una solución de un polímero P2 no iónico, catiónico, aniónico o anfótero por reacción entre un compuesto que comprende al menos una función aldehído y al menos una solución acuosa de polímero base P1 que comprende al menos un monómero no iónico elegido de acrilamida, metacrilamida, N,N-dimetilacrilamida y acrilonitrilo, en donde dicho equipo comprende un reactor (1) equipado con un sistema de agitación; y al menos:
 - una tubería (7) para el suministro de agua al reactor,
 - una tubería (11) equipada con una bomba dosificadora para suministrar al reactor solución acuosa de polímero P1,
 - una tubería (10) provista de una bomba dosificadora destinada a suministrar al reactor un compuesto que comprenda al menos una función aldehídica,
 - una tubería (9) provista de una bomba dosificadora destinada a suministrar al reactor un compuesto que comprenda al menos una función aldehídica,
 - una tubería (9) provista de una bomba dosificadora destinada a suministrar una base al reactor;
 - una tubería (8) provista de una bomba dosificadora para suministrar un ácido al reactor;
 en donde dicho reactor comprende un bucle de recirculación (3) destinado a recircular la solución polimérica P2 desde el fondo (4) del reactor (1) hasta un nivel superior (5) del reactor, caracterizado porque dicho bucle de recirculación (3) comprende, entre la salida del reactor y la entrada del reactor, una bomba de recirculación (12), una sonda de medida de pH (13), y un dispositivo de medida diferencial de presión en línea (14) en forma de tubo calibrado destinado a medir la diferencia de presión de la solución polimérica P2 entre la entrada y la salida de dicho tubo calibrado, estando dicho tubo calibrado colocado como bypass del circuito de recirculación.
2. Equipo de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el dispositivo de medición en línea del diferencial de presión (14) está colocado a ambos lados de la bomba de recirculación.
3. Equipo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el dispositivo de medición en línea del diferencial de presión (14) comprende además:
 - una válvula de control (15) para mantener un caudal constante en un tubo calibrado (17),
 - un caudalímetro (19) para medir y regular el caudal aguas abajo de la válvula de control (15).
4. Equipo de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado porque el dispositivo de medición diferencial de presión en línea (14) comprende, aguas abajo de la válvula de control, un filtro doble con un tamaño de malla de entre 5 y 50 micrones.
5. Equipo de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado porque el dispositivo de medida en línea de la presión diferencial de presión (14) comprende, entre el filtro de doble malla y la válvula de control, un amortiguador de pulsaciones para el circuito de recirculación.
6. Equipo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende un turbidímetro (19) conectado directamente al bucle de recirculación del reactor (6).
7. Procedimiento para preparar una solución de un polímero P2 no iónico, catiónico, aniónico o anfótero resultante de la reacción entre un compuesto que comprende al menos una función aldehído y al menos una solución acuosa de polímero base P1 que comprende al menos un monómero no iónico elegido de acrilamida, metacrilamida, N,N-dimetilacrilamida y acrilonitrilo, mediante el equipo de las reivindicaciones 1 a 6, en donde dicho método comprende las siguientes etapas sucesivas:
 - alimentar el reactor (6) con agua y activar la bomba de recirculación,
 - alimentar el reactor (6) con polímero P1 y activar el sistema de agitación,
 - alimentar el reactor (6) con compuesto que comprenda al menos una función aldehídica,
 - alimentar el reactor (6) con la base y detener la adición cuando la sonda de medición del pH indique un pH comprendido entre 8 y 12,
 - medir el diferencial de presión de la solución polimérica P2 que circula por el bucle de recirculación con el dispositivo de medición del diferencial de presión en línea (9),
 - opcionalmente, medir continuamente la turbidez de la solución polimérica P2 dentro del reactor (6),
 - cuando la variación del diferencial de presión de la solución polimérica P2 alcance un valor comprendido entre 100 % y 500 %, añadir ácido al reactor (6) y detener la adición cuando la sonda de medición del pH indique un pH comprendido entre 2,5 y 5.
8. Procedimiento de preparación de una solución polimérica P2 de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado porque comprende además las etapas siguientes:
 - transferir la solución polimérica P2 obtenida con la bomba de recirculación a un depósito de almacenamiento provisto de medios para detectar niveles bajos de solución polimérica P2,
 - enjuagar con agua todas las tuberías y el reactor,

- introducir agua en el reactor (6) cuando se detecte el nivel bajo del tanque de almacenamiento.

Fig 1

