(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 883 601**

(51) Int. CI.:

C08F 220/56 (2006.01)
D21H 17/37 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.10.2016 PCT/JP2016/080481**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **04.05.2017 WO17073355**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.10.2016 E 16859588 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.03.2021 EP 3354666**

(54) Título: **Uso de una resina de poliacrilamida como aditivo para la fabricación de papel y papel**

(30) Prioridad:

30.10.2015 JP 2015214877

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.12.2021

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

FUJIWARA, TAKAHIRO y
FUKUDA, ATSUSHI

(74) Agente/Representante:

SUGRAÑES, S.L.P.

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

Uso de una resina de poliacrilamida como aditivo para la fabricación de papel y papel

Campo técnico

La presente invención se refiere al uso de una resina de poliacrilamida como aditivo para la fabricación de papel y al papel que contiene la resina de poliacrilamida.

Antecedentes de la técnica

En el campo de la fabricación de papel, por ejemplo, se han conocido convencionalmente diversos aditivos para la fabricación de papel, tales como agentes que mejoran el rendimiento y agentes que mejoran las propiedades de filtrado del agua para mejorar la capacidad de funcionamiento y la eficiencia del trabajo mejorando el rendimiento y la propiedad de filtrado del agua de la pasta y/o cargas que son un material, y aditivos para la fabricación de papel para mejorar la resistencia de los productos de papel.

Más específicamente, como tal aditivo para la fabricación de papel, por ejemplo, se ha propuesto un compuesto polimérico anfótero obtenido mediante la adición de metil dialilamina y ácido carboxílico (ácido fumárico) al agua que se calentará y disolverá para ser polimerizado a continuación mediante la adición de un iniciador de polimerización al mismo, y el uso del compuesto polimérico anfótero, como un aditivo de papel, también se ha propuesto (ref: Documento de patente 1 (Ejemplo sintético 4)).

Lista de citas

Documento de patente

Documento de Patente 1: publicación de patente japonesa no examinada n.º H6-212597.

El documento EP 0 522 756 A1 divulga aditivos acondicionadores de terpolímeros anfolitos para productos para el cuidado de la piel y las uñas que mejoran el suavizado o la lubricación (lubricidad), retención y atracción de humedad (hidratante), sensación y reducción de la irritación. Los terpolímeros anfolitos pueden tener un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 10 mil a 10 millones, y comprenden (a) de al menos 1 a tanto como 95 por ciento en peso de un monómero no iónico, (b) de al menos 5 a tanto como 80 por ciento en peso de un monómero catiónico, y (c) de al menos 1 a tanto como 75 por ciento en peso de un monómero aniónico. Los terpolímeros anfolitos se añaden a las formulaciones de productos para el cuidado de la piel y las uñas en cantidades que oscilan entre el 0,1 y el 10 % en peso.

El documento WO 2014/080628 A1 divulga un agente de resistencia superficial de papel de tipo poliacrilamida que tiene un excelente efecto de aumento de resistencia.

Sumario de la invención

Problema a resolver mediante la invención

Mientras tanto, en el papel que contiene el aditivo de papel descrito en el Documento de Patente 1, puede que su resistencia no sea suficiente, dependiendo del uso previsto. De igual manera, en el campo de la fabricación de papel, se ha exigido una mejora adicional de la propiedad de filtrado del agua para mejorar la eficiencia de producción de papel.

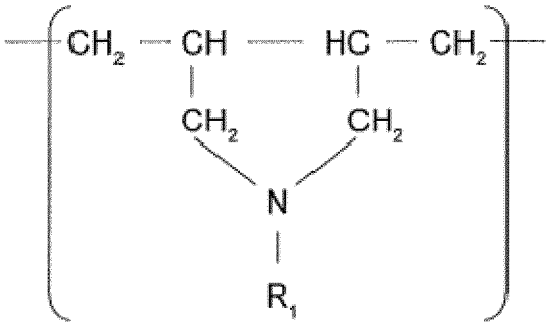
Es un objeto de la presente invención proporcionar el uso de una resina de poliacrilamida como aditivo para la fabricación de papel capaz de mejorar la resistencia del papel, entre otras cosas, la fuerza de adherencia interna del papel y la mejora de la propiedad de filtrado del agua; de un papel que contiene la resina de poliacrilamida.

Medios para resolver el problema

El alcance de invención se define en las reivindicaciones adjuntas. Cualquier referencia a "realización(es)", "ejemplo(s)" o "aspecto(s) de la invención" en esta descripción que no entran dentro del alcance de las reivindicaciones deben interpretarse como ejemplos ilustrativos para comprender la invención.

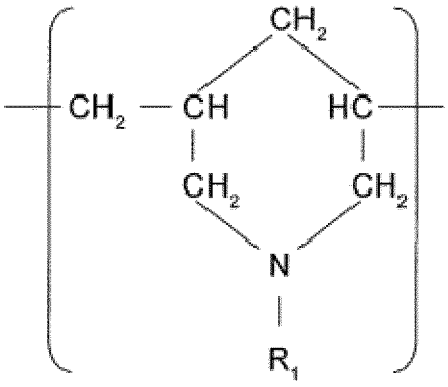
La presente invención [1] incluye el uso de una resina de poliacrilamida que tiene al menos un tipo de una primera unidad representada por las siguientes fórmulas (1) a (4) y una segunda unidad representada por la siguiente fórmula (5).

[Fórmula química 1]



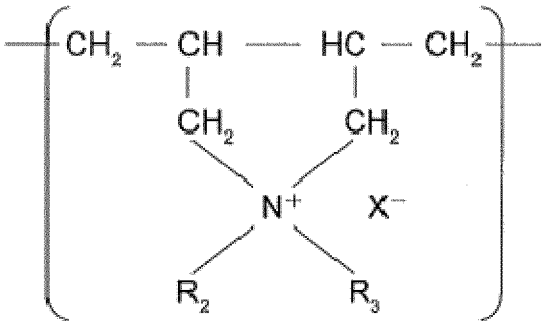
(1)

[Fórmula química 2]



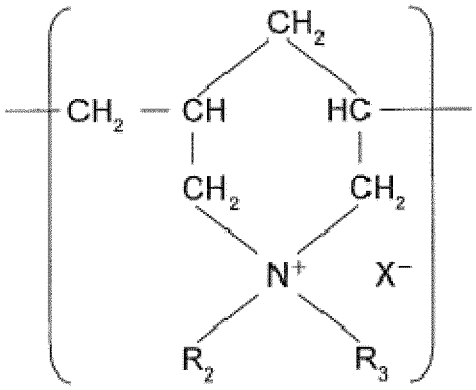
(2)

[Fórmula química 3]



(3)

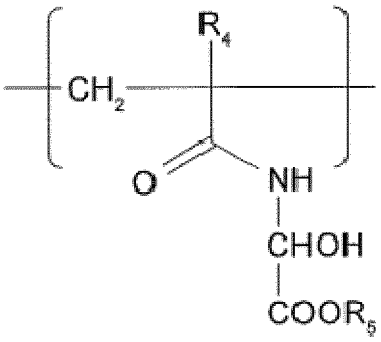
[Fórmula química 4]



(4)

(En las fórmulas (1) a (4) descritas anteriormente, R1 representa un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, un grupo etilo o un grupo bencilo; R2 y R3 son independientes y representan un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, un grupo etilo o un grupo bencilo; y X representa un anión.)

[Fórmula química 5]



(5)

(En la fórmula (5) descrita anteriormente, R4 representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo y R5 representa un átomo de hidrógeno, un ion de metal alcalino o un ion amonio).

La presente invención [2] incluye papel que contiene la resina de poliacrilamida descrita en el punto [1] descrito anteriormente.

Efecto de la invención

De acuerdo con la resina de poliacrilamida utilizada en la presente invención, cuando se utiliza en la producción de papel, se puede lograr una mejora de la resistencia del papel, entre otras cosas, se puede lograr la fuerza de adherencia interna del papel y una mejora de la propiedad de filtrado del agua.

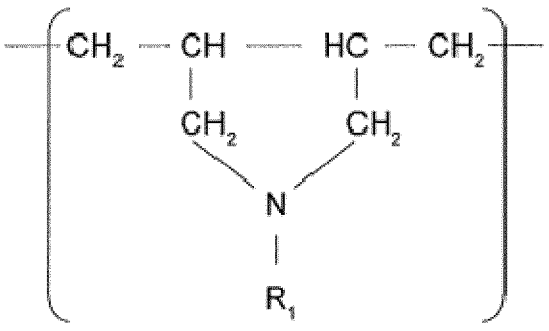
El papel de la presente invención contiene la resina de poliacrilamida como se utiliza en la presente invención, por lo que se puede obtener con excelente productividad y excelente resistencia.

Descripción de las realizaciones

Una resina de poliacrilamida usada en la presente invención tiene al menos un tipo de primera unidad representada por las siguientes fórmulas (1) a (4) y una segunda unidad representada por la siguiente fórmula (5).

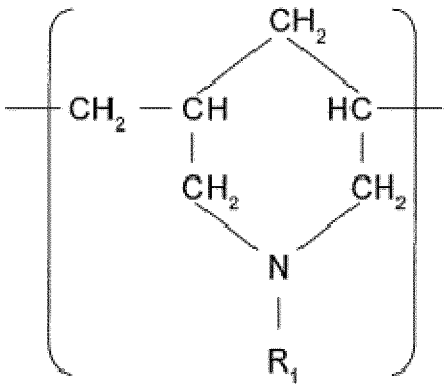
En otras palabras, la resina de poliacrilamida tiene al menos un tipo de la primera unidad seleccionada del grupo que consiste en la siguiente fórmula (1), la siguiente fórmula (2), la siguiente fórmula (3) y la siguiente fórmula (4) y la segunda unidad representada por la siguiente fórmula (5). La primera unidad y la segunda unidad son una unidad constitutiva divalente que constituye la resina de poliacrilamida.

[Fórmula química 6]



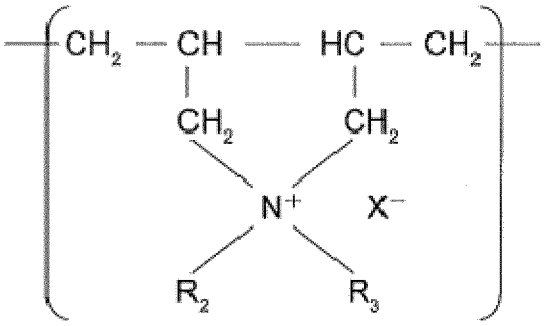
(1)

[Fórmula química 7]



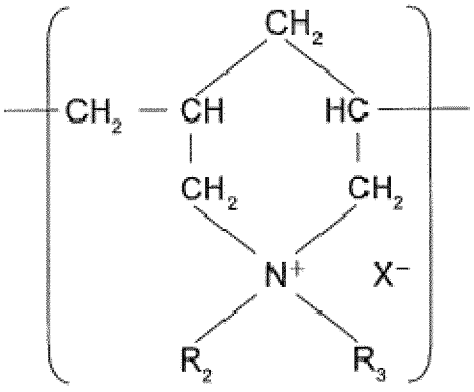
(2)

[Fórmula química 8]



(3)

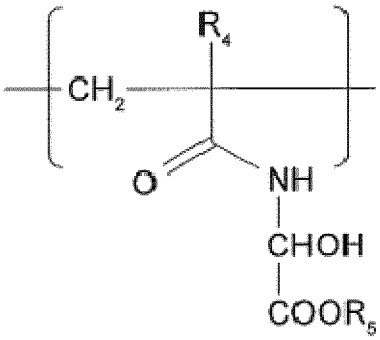
[Fórmula química 9]



(4)

(En las fórmulas (1) a (4) descritas anteriormente, R1 representa un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, un grupo etilo o un grupo bencilo; R2 y R3 son independientes y representan un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, un grupo etilo o un grupo bencilo; y X representa un anión.)

[Fórmula química 10]



(5)

(En la fórmula (5) descrita anteriormente, R4 representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo y R5 representa un átomo de hidrógeno, un ion de metal alcalino o un ion amonio).

En las fórmulas (1) a (2) descritas anteriormente, R1 representa un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, un grupo etilo o un grupo bencilo. Como R1, preferentemente, se utilizan un átomo de hidrógeno y un grupo metilo, o más preferentemente, se utiliza un grupo metilo.

Cuando la resina de poliacrilamida tiene una pluralidad de primeras unidades representadas por las fórmulas (1) a (2) descritas anteriormente, estos R1 pueden ser iguales o diferentes entre sí.

En las fórmulas (3) a (4) descritas anteriormente, R2 y R3 son independientes y representan un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, un grupo etilo o un grupo bencilo. Como R2 y R3, preferentemente, se utilizan un átomo de hidrógeno y un grupo metilo, o más preferentemente, se utiliza un grupo metilo.

En las fórmulas (3) a (4) descritas anteriormente, X representa un anión. El anión es un contraanión con respecto al catión amonio en las fórmulas (3) a (4) descritas anteriormente, y los ejemplos del mismo incluyen aniones halógeno tales como anión cloro (Cl^-), anión bromo (Br^-) y anión yodo (I^-) y aniones orgánicos tales como anión metil sulfato ($CH_3O_4S^-$). Como X, en vista de la mejora de la fuerza de adherencia interna del papel y la mejora de la propiedad de filtrado de agua del papel, preferentemente, se utiliza un anión halógeno, o más preferentemente, se utiliza un anión cloro (Cl^-).

Cuando la resina de poliacrilamida tiene una pluralidad de primeras unidades representadas por las fórmulas (3) a (4) descritas anteriormente, R2, R3 y X de la misma pueden ser iguales o diferentes entre sí.

En la fórmula (5) descrita anteriormente, R4 representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo. Como R4, preferentemente, se utiliza un átomo de hidrógeno.

En la fórmula (5) descrita anteriormente, R5 representa un átomo de hidrógeno, un ion de metal alcalino o un ion amonio (NH_4^+). Algunos ejemplos de iones de metal alcalino incluyen ion litio (Li^+), ion sodio (Na^+), ion potasio (K^+), ion rubidio (Rb^+) e iones de cesio (Cs^+). Como ion de metal alcalino, preferentemente, se utiliza un ion sodio (Na^+) y un ion potasio (K^+).

Cuando la resina de poliacrilamida tiene una pluralidad de segundas unidades representadas por la fórmula (5) descrita anteriormente, R4 y R5 de la misma pueden ser iguales o diferentes entre sí.

La resina de poliacrilamida puede obtenerse, por ejemplo, como un polímero de un componente de polimerización que contiene un primer compuesto polimerizable para formar la primera unidad y un segundo compuesto polimerizable para formar la segunda unidad.

El primer compuesto polimerizable es un monómero para formar la primera unidad representada por las fórmulas (1) a (4) descritas anteriormente, y los ejemplos del mismo incluyen un compuesto de dialilamina para formar la primera unidad representada por las fórmulas (1) a (2) descritas anteriormente, y un compuesto de dialilamonio para formar la primera unidad representada por las fórmulas (3) a (4) descritas anteriormente.

El compuesto de dialilamina es un compuesto que tiene un grupo amino secundario o terciario y dos grupos alilo (-$CH_2CH = CH_2$) unidos directamente a un átomo de nitrógeno del grupo amino, y ejemplos de los mismos incluyen monómeros de dialilamina secundarios (monómeros que tienen un grupo amino secundario) tales como dialilamina y monómeros de dialilamina terciaria (monómeros que tienen un grupo amino terciario) tales como N-metildialilamina, N-etildialilamina y N-bencildialilamina. Estos compuestos de dialilamina pueden utilizarse solos o en una combinación de dos o más. Como compuesto de dialilamina, preferentemente, se utiliza un monómero de dialilamina terciario.

El compuesto de dialilamonio es un compuesto que tiene un grupo amonio y dos grupos alilo ($-CH_2CH = CH_2$) unidos directamente a un átomo de nitrógeno del grupo amonio, y un ejemplo del mismo incluye un compuesto cuaternario (sal cuaternaria) obtenido cuaternizando un monómero de dialilamina terciario. Algunos ejemplos del compuesto cuaternario del monómero de dialilamina terciario incluyen cloruro de dialildimetilamonio, bromuro de dialildimetilamonio, yoduro de dialildimetilamonio, metilsulfato de dialildimetilamonio, cloruro de dialildietilamonio, bromuro de dialildietilamonio, yoduro de dialildietilamonio, metilsulfato de dialildietilamonio, cloruro de dialilmetiletilamonio, bromuro de dialilmetiletilamonio, yoduro de dialilmetiletilamonio, metilsulfato de dialilmetiletilamonio, cloruro de dialilmetilbencilamonio, bromuro de dialilmetilbencilamonio, yoduro de dialilmetilbencilamonio, metilsulfato de dialilmetilbencilamonio, cloruro de dialiletilbencilamonio, bromuro de dialiletilbencilamonio, yoduro de dialiletilbencilamonio, metilsulfato de dialiletilbencilamonio, cloruro de dialilbencilamonio, bromuro de dialildibencilamonio, yoduro de dialildibencilamonio y metilsulfato de dialildibencilamonio. Estos compuestos de dialilamonio pueden utilizarse solos o en una combinación de dos o más.

Como primer compuesto polimerizable, por ejemplo, pueden usarse también sales de ácidos inorgánicos tales como clorhidrato, sulfato, nitrato y fosfato del compuesto de dialilamina descrito anteriormente, y sales de ácidos orgánicos tales como acetato del compuesto de dialilamina descrito anteriormente.

Estos primeros compuestos polimerizables pueden utilizarse solos o en una combinación de dos o más.

Como primer compuesto polimerizable, preferentemente, se utiliza un compuesto de dialilamonio, o más preferentemente, se utiliza cloruro de dialildimetilamonio.

La relación de contenido del primer compuesto polimerizable con respecto al número total de moles del componente de polimerización es, por ejemplo, 0,01 % en moles o más, o preferentemente 0,1 % en moles o más y, por ejemplo, 30 % en moles o menos, o preferentemente 15 % en moles o menos.

El segundo compuesto polimerizable es un monómero para formar la segunda unidad representada por la fórmula (5) descrita anteriormente, y un ejemplo del mismo incluye un producto modificado con ácido glioxílico de (met)acrilamida.

Los ejemplos de (met)acrilamida incluyen acrilamida y metacrilamida. El (met)acrilo se define como acrílico y/o metacrílico (en lo sucesivo en el presente documento, el mismo).

De manera específica, ejemplos del producto modificado con ácido glioxílico de la (met)acrilamida incluyen ácido 2-acrilamida-N-glicólico, ácido 2-metacrilamida-N-glicólico y una sal del mismo. Los ejemplos de la sal incluyen sal de sodio, sal de potasio y sal de amonio. Estos productos modificados con ácido glioxílico de la (met)acrilamida pueden utilizarse solos o en una combinación de dos o más.

Estos monómeros polimerizables por radicales pueden utilizarse solos o en combinaciones de dos o más.

Como segundo compuesto polimerizable, preferentemente, se utiliza un producto modificado con ácido glioxílico de (met)acrilamida, o más preferentemente, se utiliza ácido 2-acrilamida-N-glicólico.

La relación de contenido del segundo compuesto polimerizable con respecto al número total de moles del componente de polimerización es, por ejemplo, 0 % en moles o más, o preferentemente 0,1 % en moles o más y, por ejemplo, 30 % en moles o menos, o preferentemente 15 % en moles o menos.

Como se ha descrito anteriormente, la relación de contenido del segundo compuesto polimerizable puede ser 0 % en moles con respecto al número total de moles del componente de polimerización. Es decir, el segundo compuesto polimerizable puede no estar contenido en el componente de polimerización. En este caso, cuyos detalles se describen más adelante, mientras o después de la polimerización del componente de polimerización, el componente polimerizado está modificado con ácido con ácido glioxílico y/o la sal del mismo, formando así la segunda unidad representada por la fórmula (5) descrita anteriormente.

El componente de polimerización puede contener otro monómero polimerizable como componente opcional además del primer compuesto polimerizable y el segundo compuesto polimerizable.

Algunos ejemplos del otro monómero polimerizable incluyen (met)acrilamida, un monómero aniónico polimerizable (excluyendo el segundo compuesto polimerizable (en los sucesivo en el presente documento el mismo)), un monómero copolimerizable no iónico, un monómero de amino terciario (excluido el monómero de dialilamina terciario (en los sucesivo en el presente documento el mismo)), un monómero de amonio cuaternario (excluido el compuesto cuaternario del monómero de dialilamina terciario (en los sucesivo en el presente documento el mismo)), un monómero reticulante y (met)alil sulfonato.

La (met)acrilamida es (met)acrilamida que no está modificada con el ácido glioxílico y las (met)acrilamidas pueden utilizarse solas o en una combinación de dos o más. Es decir, como otro monómero polimerizable, se puede usar la

acrilamida o la metacrilamida o se pueden usar en combinación. Preferentemente, la acrilamida se utiliza sola.

Cuando la (met)acrilamida está contenida, su relación de contenido con respecto al número total de moles del componente de polimerización es, por ejemplo, 50 % en moles o más, o preferentemente 60 % en moles o más y, por ejemplo, 99 % en moles o menos, o preferentemente 97 % en moles o menos.

Los ejemplos del monómero polimerizable aniónico incluyen monómeros de ácido orgánico tales como ácido carboxílico α, β-insaturado y un monómero de ácido sulfónico que tiene un grupo vinilo.

Ejemplos de ácido carboxílico α, β-insaturado incluyen monómeros de ácido monocarboxílico α, β-insaturado tales como ácido acrílico, monómeros de ácido metacrílico, ácido crotónico y ácido dicarboxílico α, β-insaturado, como ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico y ácido citracónico.

Ejemplos del monómero de ácido sulfónico que tiene un grupo vinilo incluyen ácido vinilsulfónico, ácido estirenosulfónico y ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico.

Como monómero copolimerizable aniónico, también se pueden usar sales, tales como sal de sodio, de potasio y sal de amonio del monómero de ácido orgánico descrito anteriormente.

Estos monómeros polimerizables aniónicos pueden utilizarse solos o en una combinación de dos o más.

Como monómero aniónico polimerizable, preferentemente, se utiliza un monómero orgánico, más preferentemente, se utiliza ácido carboxílico α,β-insaturado, además más preferentemente, se utilizan ácido itacónico y ácido acrílico, o con especial preferencia, se utiliza ácido itacónico.

Cuando el monómero aniónico polimerizable está contenido, su relación de contenido con respecto al número total de moles del componente de polimerización es, por ejemplo, por encima del 0 % en moles, o preferentemente 0,5 % en moles o más y, por ejemplo, 20 % en moles o menos, o preferentemente 10 % en moles o menos.

Algunos ejemplos del monómero polimerizable no iónico incluyen (met)acrilato de alquilo, (met)acrilato de hidroxialquilo, acrilamida de diacetona, estireno, α-metilestireno, (met)acrilato de polialquilenglicol, mono(met)acrilato de glicerol, vinilpirrolidona, viniloxazolina, acetato de vinilo, acriloil morfolina y acrilonitrilo.

Estos monómeros polimerizables no iónicos pueden utilizarse solos o en una combinación de dos o más.

Como monómero polimerizable no iónico, preferentemente, se utilizan (met)acrilato de alquilo y (met)acrilato de hidroxialquilo.

Un ejemplo de (met)acrilato de alquilo incluye un monómero de (met)acrilato de alquilo de cadena lineal, ramificado o cíclico, que tiene de 1 a 30 átomos de carbono, tal como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-propilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de sec-butilo, (met)acrilato de *t*-butilo, (met)acrilato de pentilo, (met)acrilato de neopentilo, (met)acrilato de isoamilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de heptilo, (met)acrilato de octilo, (met)acrilato de isooctilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de nonilo, (met)acrilato de isononilo, (met)acrilato de decilo, (met)acrilato de dodecilo, (met)acrilato de tridecilo, (met)acrilato de tetradecilo, (met)acrilato de 1-metiltridecilo, (met)acrilato de hexadecilo, (met)acrilato de octadecilo ((met)acrilato de estearilo), (met)acrilato de isoestearilo, (met)acrilato de eicosilo, (met)acrilato de docosilo (met)acrilato de behenilo, (met)acrilato de tetracosilo, (met)acrilato de triacontilo y (met)acrilato de ciclohexilo.

Cuando el monómero copolimerizable no iónico está contenido, su relación de contenido con respecto al número total de moles del componente de polimerización es, por ejemplo, por encima de 0 % en moles, o preferentemente 1 % en moles o más y, por ejemplo, 20 % en moles o menos, o preferentemente 10 % en moles o menos.

El monómero de amino terciario (excluyendo el monómero de dialilamina terciario) es un monómero polimerizable que tiene un grupo amino terciario (compuesto no cuaternario), y algunos ejemplos del mismo incluyen derivados de (met)acrilato que tienen un grupo amino terciario y derivados de (met)acrilamida que tienen un grupo amino terciario. Algunos ejemplos del derivado de (met)acrilato que tiene un grupo amino terciario incluyen (met)acrilato de dialquilaminoetilo (por ejemplo, (met)acrilato de dimetilaminoetilo y similares) y (met)acrilato de dialquilaminopropilo. Un ejemplo del derivado de (met)acrilamida que tiene un grupo amino terciario incluye dialquilaminoalquil (met)acrilamida (por ejemplo, dialquilaminopropil (met)acrilamida (por ejemplo, dimetilaminopropil acrilamida y similares), (met)acrilamida-3-metilbutildimetilamina y similares).

Estos monómeros de amino terciario pueden utilizarse solos o en una combinación de dos o más.

Cuando el monómero amino terciario está contenido, su relación de contenido con respecto al número total de moles del componente de polimerización es, por ejemplo, por encima del 0 % en moles, o preferentemente 0,1 % en moles o más y, por ejemplo, 30 % en moles o menos, o preferentemente 15 % en moles o menos.

El monómero de amonio cuaternario (excluyendo el compuesto cuaternario del monómero de dialilamina terciario) es un monómero copolimerizable catiónico que tiene un grupo amonio cuaternario y un doble enlace etilénicamente, y un ejemplo del mismo incluye el compuesto cuaternario del monómero de amino terciario descrito anteriormente.

Un ejemplo del compuesto cuaternario del monómero de amino terciario incluye un compuesto cuaternario (sal cuaternaria) obtenido cuaternizando el grupo amino terciario del monómero de amino terciario descrito anteriormente con cloruro de metilo (clorometano), bromuro de metilo, cloruro de bencilo, bromuro de bencilo, sulfato de dimetilo, epiclorohidrina y similares.

Estos monómeros de amonio cuaternario pueden utilizarse solos o en una combinación de dos o más.

Cuando el monómero de amonio cuaternario está contenido, su relación de contenido con respecto al número total de moles del componente de polimerización es, por ejemplo, por encima del 0 % en moles, o preferentemente 0,1 % en moles o más y, por ejemplo, 30 % en moles o menos, o preferentemente 15 % en moles o menos.

Algunos ejemplos del monómero de reticulación incluyen monómeros de reticulación que tienen un grupo amida (por ejemplo, metilenbis (met)acrilamida, etilenbis (met)acrilamida, alil (met)acrilamida, monómero de acrilamida N-sustituido (por ejemplo, N,N'-dimetilacrilamida, diacetona acrilamida e isopropil acrilamida) y triacrilformal), monómeros de reticulación que tienen un grupo imida (por ejemplo, diacriloilimida y similares), agentes de reticulación bifuncionales libres de nitrógeno (por ejemplo, divinilbenceno, di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de dietilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol, (met)acrilato de alilo y similares) y agentes de reticulación polifuncionales libres de nitrógeno (por ejemplo, triacrilato de pentaeritritol, acrilato de trimetilol propano, tetraaliloxietano y similares).

Estos monómeros de reticulación pueden utilizarse solos o en una combinación de dos o más.

Cuando el monómero reticulante está contenido, su relación de contenido con respecto al número total de moles del componente de polimerización es, por ejemplo, por encima de 0 % en moles, o preferentemente 0,01 % en moles o más y, por ejemplo, 10 % en moles o menos, o preferentemente 5 % en moles o menos.

El (met)alil sulfonato es un monómero copolimerizable que también funciona como agente de transferencia de cadena. El (met)alilo se define como alilo y/o metalilo.

De manera específica, algunos ejemplos del (met)alil sulfonato incluyen alilsulfonato de sodio, metalilsulfonato de sodio, alilsulfonato de potasio y metalilsulfonato de potasio.

Estos (met)alil sulfonatos pueden utilizarse solos o en una combinación de dos o más.

Cuando el (met)alil sulfonato está contenido, su relación de contenido con respecto al número total de moles del componente de polimerización es, por ejemplo, por encima del 0 % en moles, o preferentemente 0,2 % en moles o más y, por ejemplo, 5 % en moles o menos, o preferentemente 3 % en moles o menos.

Estos otros monómeros polimerizables pueden utilizarse solos o en una combinación de dos o más.

Como el otro monómero polimerizable, preferentemente, se utilizan (met)acrilamida, un monómero aniónico polimerizable y (met)alil sulfonato.

Más específicamente, preferentemente, el componente de polimerización contiene el primer compuesto polimerizable, el segundo compuesto polimerizable, la (met)acrilamida, el monómero aniónico polimerizable y el (met)alil sulfonato o contiene el primer compuesto polimerizable, el segundo compuesto polimerizable, la (met)acrilamida y el (met)alil sulfonato. Más preferentemente, el componente de polimerización consiste en el primer compuesto polimerizable, el segundo compuesto polimerizable, la (met)acrilamida, el monómero aniónico polimerizable y el (met)alil sulfonato o consiste en el primer compuesto polimerizable, el segundo compuesto polimerizable, la (met)acrilamida y el (met)alil sulfonato.

En vista de la mejora de la fuerza de adherencia interna del papel, preferentemente, el componente de polimerización contiene la (met)acrilamida, el monómero aniónico polimerizable y el (met)alil sulfonato. Es decir, preferentemente, el componente de polimerización consiste en el primer compuesto polimerizable, el segundo compuesto polimerizable, la (met)acrilamida, el monómero aniónico polimerizable y el (met)alil sulfonato.

De igual manera, en vista de la mejora de la propiedad de filtrado del agua, preferentemente, el componente de polimerización no contiene el monómero polimerizable aniónico y contiene la (met)acrilamida y el (met)alil sulfonato. Es decir, preferentemente, el componente de polimerización consiste en el primer compuesto polimerizable, el segundo compuesto polimerizable, la (met)acrilamida y el (met)alil sulfonato.

Para copolimerizar estos componentes de polimerización, por ejemplo, los componentes de polimerización, se cargan

un iniciador de polimerización y un disolvente en un recipiente de reacción predeterminado para hacer reaccionar. En este método, los componentes de polimerización pueden cargarse colectivamente o pueden cargarse por división en una pluralidad de veces. De igual manera, la reacción puede progresar, mientras que una parte o la totalidad del iniciador de polimerización se añade gota a gota al recipiente de reacción.

Un ejemplo del iniciador de polimerización incluye un iniciador de polimerización por radicales. De manera específica, algunos ejemplos de los mismos incluyen un compuesto de peróxido, sulfuros, sulfinas y ácidos sulfínicos. Más preferentemente, se utiliza un compuesto de peróxido. El compuesto de peróxido puede usarse como un iniciador de polimerización redox al usarse con un agente reductor en combinación.

Los ejemplos del compuesto de peróxido incluyen un peróxido orgánico y un peróxido inorgánico. Preferentemente, se utiliza un peróxido inorgánico.

Algunos ejemplos de peróxido orgánico incluyen peróxido de benzoílo, peróxido de lauroílo, peróxido de acetilo, peróxido de caprililo, peróxido de 2,4-diciclobenzoílo, peróxido de isobutilo, peróxido de acetil ciclohexil sulfonilo, peroxipivalato de t-butilo, t-butilperoxi-2-etilhexanoato, 1,1-di-t-butilperoxiciclohexano, 1,1-di-t-butilperoxi-3,3,5-trimetilciclohexano, 1,1-di-t-hexilperoxi-3,3,5-trimetilciclohexano, peroxidicarbonato de isopropilo, peroxidicarbonato de isobutilo, peroxidicarbonato de s-butilo, peroxidicarbonato de n-butilo, peroxidicarbonato de 2-etilhexilo, peroxidicarbonato de bis(4-t-butilciclohexilo), t-amilperoxi-2-etilhexanoato, 1,1,3,3-tetrametilbutilperoxi-etilhexanoato, 1,1,2-trimetilpropilperoxi-2-etilhexanoato, monocarbonato de t-butil peroxi isopropilo, monocarbonato de t-amil peroxi isopropilo, carbonato de t-butil peroxi-2-etilhexilo, carbonato de t-butil peroxialilo, carbonato de t-butil peroxi isopropilo, monocarbonato de 1,1,3,3-tetrametilbutil peroxi isopropilo, monocarbonato de 1,1,2-trimetilpropil peroxi isopropilo, peroxi isononato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, peroxi isononato de 1,1,2-trimetilpropilo y peroxibenzoato de t-butilo.

Algunos ejemplos de peróxido inorgánico incluyen persulfatos tales como persulfato de sodio, persulfato de potasio y persulfato de amonio; peróxido de hidrógeno; permanganato de potasio; bromatos tales como bromato de sodio y bromato de potasio; perboratos como perborato de sodio, perborato de potasio y perborato de amonio; percarbonatos tales como percarbonato de sodio, percarbonato de potasio y percarbonato de amonio; y perfosfatos tales como perfosfato de sodio, perfosfato de potasio y perfosfato de amonio. Preferentemente, se utiliza persulfato, más preferentemente, se utilizan persulfato de potasio y persulfato de amonio, o más preferentemente, se utiliza persulfato de amonio.

Estos iniciadores de la polimerización pueden utilizarse solos o en una combinación de dos o más.

Como el iniciador de polimerización, también se puede utilizar un compuesto azo.

Algunos ejemplos del compuesto azo incluyen 2,2'-azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobis (2-metilpropionamidina) y la sal del mismo.

Como el iniciador de polimerización, preferentemente, se utiliza un peróxido inorgánico, más preferentemente, se utiliza persulfato, o aún más preferentemente, se utiliza persulfato de amonio.

Al usar el persulfato como el iniciador de polimerización, es decir, copolimerizando el componente de polimerización en presencia del persulfato, la viscosidad de la resina de poliacrilamida se puede mantener baja, de modo que se pueden proporcionar productos químicos para la fabricación de papel que tienen una excelente manejabilidad.

La relación de mezcla del iniciador de polimerización con respecto a 100 partes en masa de la cantidad total del componente de polimerización es, por ejemplo, 0,01 partes en masa o más, y más preferentemente 0,05 partes en masa o más, por ejemplo, 10 partes en masa o menos, o preferentemente 5 partes en masa o menos.

Los ejemplos del disolvente incluyen agua y disolventes que se pueden mezclar con el agua, tales como disolventes de cetona, tales como acetona y metiletilcetona; disolventes de alcohol monohídrico tales como metanol, etanol, propanol, isopropanol y butanol; disolventes de glicol éter tales como monoetil éter de etilenglicol y monometil éter de propilenglicol; y disolventes de éter éster tales como acetato de monometil éter de propilenglicol. Preferentemente, se utiliza agua. Cuando se utiliza agua como disolvente, se mezcla un agente quelante (ácido etilendiaminotetraacético o similar) en una proporción apropiada y se puede eliminar el metal.

Estos disolventes pueden utilizarse solos o en una combinación de dos o más.

La proporción de mezcla del disolvente no está particularmente limitada y puede ajustarse apropiadamente según el propósito y uso pretendido.

En este método, junto con el componente de polimerización, el iniciador de polimerización y el disolvente descrito anteriormente, además, también se puede mezclar apropiadamente un agente de transferencia de cadena (excluyendo el (met)alil sulfonato).

Algunos ejemplos del agente de transferencia de cadena incluyen alcohol isopropílico y mercaptos (por ejemplo, mercapto etanol, tiourea, ácido tioglicólico, ácido mercaptopropiónico, ácido tiosalicílico, ácido tioláctico, aminoetanotiol, tioglicerol, ácido tiomálico y similares).

Estos agentes de transferencia de cadena pueden utilizarse solos o en una combinación de dos o más.

La relación de mezcla del agente de transferencia de cadena con respecto al número total de moles del componente de polimerización es, por ejemplo, 0,05 % en moles o más, o preferentemente 0,1 % en moles o más y, por ejemplo, 10 % en moles o menos, o preferentemente 5 % en moles o menos.

Las condiciones de polimerización en la producción de la resina de poliacrilamida difieren según el tipo de componente de polimerización, el iniciador de polimerización y el disolvente, y la temperatura de polimerización es, por ejemplo, 30 °C o más, o preferentemente 50 °C o más y, por ejemplo, 100 °C o menos, o preferentemente 95 °C o menos.

El tiempo de polimerización es, por ejemplo, 0,5 horas o más, o preferentemente 1 hora o más y, por ejemplo, 24 horas o menos, o preferentemente 12 horas o menos. La reacción de polimerización se termina añadiendo un terminador de polimerización conocido (por ejemplo, tiosulfato de sodio, sulfito sódico y similares).

La solución de reacción en el momento de la polimerización tiene un pH de, por ejemplo, 1 o más, o preferentemente 2 o más y, por ejemplo, 6 o menos, o preferentemente 5 o menos. El pH se puede ajustar añadiendo un ácido conocido tal como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y ácido fosfórico.

Mediante la reacción, el primer compuesto polimerizable forma al menos un tipo de la primera unidad representada por las fórmulas (1) a (4) descritas anteriormente y el segundo compuesto polimerizable forma la segunda unidad representada por la fórmula (5) descrita anteriormente. De esta manera, se puede obtener una solución de la resina de poliacrilamida.

De igual manera, por ejemplo, la resina de poliacrilamida se puede obtener sin utilizar el segundo compuesto polimerizable.

Más específicamente, cuando la (met)acrilamida (la (met)acrilamida que no está modificada con el ácido glioxílico) está contenida en el componente de polimerización, el segundo compuesto polimerizable (el producto modificado con ácido glioxílico de la (met)acrilamida) puede no estar contenido en el componente de polimerización.

En este caso, por ejemplo, mientras que el componente de polimerización que contiene la (met)acrilamida (la (met)acrilamida que no está modificada con el ácido glioxílico) se polimeriza de la misma manera que la descrita anteriormente, el ácido glioxílico y/o la sal del mismo se añaden al componente de polimerización que se va a hacer reaccionar.

En este caso, en vista de la mejora de la fuerza de adherencia interna del papel, preferentemente, el componente de polimerización contiene la (met)acrilamida, el monómero aniónico polimerizable y el (met)alil sulfonato. Es decir, preferentemente, el componente de polimerización consiste en el primer compuesto polimerizable, la (met)acrilamida, el monómero aniónico polimerizable y el (met)alil sulfonato.

De igual manera, en vista de la mejora de la propiedad de filtrado del agua, preferentemente, el componente de polimerización no contiene el monómero polimerizable aniónico y contiene la (met)acrilamida y el (met)alil sulfonato. Es decir, preferentemente, el componente de polimerización consiste en el primer compuesto polimerizable, la (met)acrilamida y el (met)alil sulfonato.

Como ácido glioxílico, se puede utilizar un ácido glioxílico conocido. Los ejemplos de la sal del ácido glioxílico incluyen sal de sodio, sal de potasio y sal de amonio del ácido glioxílico.

La relación de adición del ácido glioxílico y/o la sal del mismo es aproximadamente la misma que la relación de contenido del segundo compuesto polimerizable en el caso de que el segundo compuesto polimerizable esté contenido en el componente de polimerización.

De manera específica, la relación de adición del ácido glioxílico y/o la sal del mismo con respecto al número total de moles del componente de polimerización es, por ejemplo, por encima del 0 % en moles, o preferentemente 0,1 % en moles o más y, por ejemplo, 30 % en moles o menos, o preferentemente 15 % en moles o menos.

De esta manera, la (met)acrilamida en el componente de polimerización se puede modificar con el ácido glioxílico y la segunda unidad representada por la fórmula (5) descrita anteriormente se puede formar en la resina de poliacrilamida.

De igual manera, por ejemplo, el componente de polimerización que contiene la (met)acrilamida (la (met)acrilamida que no está modificada con el ácido glioxílico) se polimeriza sin añadir el ácido glioxílico y/o la sal del mismo y posteriormente, el ácido glioxílico y/o la sal del mismo se puede añadir a un polímero que se va a obtener para luego

hacer reaccionar.

En este caso, la relación de adición del ácido glioxílico y/o la sal del mismo con respecto al número total de moles del componente de polimerización es, por ejemplo, por encima del 0 % en moles, o preferentemente 0,1 % en moles o más y, por ejemplo, 30 % en moles o menos, o preferentemente 15 % en moles o menos.

La temperatura de reacción es, por ejemplo, 30 °C o más, o preferentemente 50 °C o más y, por ejemplo, 100 °C o menos, o preferentemente 95 °C o menos.

El tiempo de reacción es, por ejemplo, 0,2 horas o más, o preferentemente 0,5 horas o más y, por ejemplo, 5 horas o menos, o preferentemente 2 horas o menos.

De esta manera, la unidad derivada de la (met)acrilamida en el polímero se puede modificar con el ácido glioxílico, y la segunda unidad representada por la fórmula (5) descrita anteriormente se puede formar en la resina de poliacrilamida.

Es decir, cuando el componente de polimerización no contiene el segundo compuesto polimerizable, también se puede obtener la resina de poliacrilamida que contiene la primera unidad representada por las fórmulas (1) a (4) descritas anteriormente y la segunda unidad (una unidad constitutiva derivada del segundo compuesto polimerizable) representada por la fórmula (5) descrita anteriormente.

De esta manera, obteniendo la resina de poliacrilamida sin utilizar el segundo compuesto polimerizable, se puede lograr una mejora de la fuerza de adherencia interna y la propiedad de filtrado del agua del papel.

En cuanto a la mejora de estas funciones, el mecanismo detallado no está claro y se deduce lo siguiente.

Es decir, la unidad constitutiva derivada de la (met)acrilamida es una unidad constitutiva primaria en el polímero anteriormente descrito y se distribuye uniformemente en el polímero.

Así pues, el ácido glioxílico y/o la sal del mismo se hace reaccionar con la (met)acrilamida que es el componente de polimerización o la unidad constitutiva derivada de la (met)acrilamida durante o después de la reacción de polimerización descrita anteriormente, de modo que el grupo de ácido hidroxicarboxílico derivado del ácido glioxílico se distribuye uniformemente en la resina de poliacrilamida obtenida.

De esta manera, se cree que muchos grupos ácido hidroxicarboxílico pueden actuar eficazmente sobre la pasta, de modo que mejoran la fuerza de adherencia interna y la propiedad de filtrado del agua del papel.

Entre el método descrito anteriormente, preferentemente, el componente de polimerización que contiene la (met)acrilamida (la (met)acrilamida que no está modificada con el ácido glioxílico) se polimeriza y el ácido glioxílico y/o la sal del mismo se añaden al componente de polimerización para luego hacer reaccionar (que es decir, la (met)acrilamida que es el componente de polimerización se modifica con el ácido glioxílico y/o la sal del mismo durante la reacción de polimerización).

En la polimerización descrita anteriormente, preferentemente, el componente de polimerización se carga por divisiones. Más específicamente, en primer lugar, una parte del componente de polimerización (por ejemplo, del 10 al 30 % en moles del mismo con respecto a la cantidad total del componente de polimerización) se carga en el recipiente de reacción y luego, se le añade el iniciador de polimerización para polimerizarlo. Posteriormente, la parte restante del componente de polimerización (por ejemplo, del 70 al 90 % en moles del mismo con respecto a la cantidad total del componente de polimerización) se carga para polimerizarlo.

En este caso, cada uno de los monómeros contenidos en el componente de polimerización puede estar contenido en una parte o en la parte restante del componente de polimerización.

Preferentemente, el primer compuesto polimerizable está contenido en el componente de polimerización (una parte del componente de polimerización) que se carga en primer lugar en el recipiente de reacción, o más preferentemente, del 50 al 100 % en masa del primer compuesto polimerizable con respecto a la cantidad total del primer compuesto polimerizable está contenido en el componente de polimerización (una parte del componente de polimerización) que se carga en primer lugar en el recipiente de reacción. El segundo compuesto polimerizable puede estar contenido en el componente de polimerización (una parte del componente de polimerización) que se carga en primer lugar en el recipiente de reacción o puede estar contenido en la parte restante del componente de polimerización.

Cuando el segundo compuesto polimerizable (el producto modificado con ácido glioxílico de la (met)acrilamida) no está contenido como componente de polimerización, preferentemente, junto con la parte restante del componente de polimerización, se añaden el ácido glioxílico y/o la sal del mismo.

En este método, el disolvente descrito anteriormente se añade a una solución obtenida mediante la polimerización

descrita anteriormente y también se puede ajustar la concentración de la solución de resina de poliacrilamida.

En la solución de resina de poliacrilamida, la concentración de la misma es, por ejemplo, 10 % en masa o más, o preferentemente 15 % en masa o más y, por ejemplo, 50 % en masa o menos, o preferentemente 45 % en masa o menos.

La resina de poliacrilamida tiene un peso molecular promedio en peso de, por ejemplo, 1.000.000 o más, preferentemente, 1.500.000 o más, más preferentemente 2.000.000 o más, aún más preferentemente 3.500.000 o más, o particularmente preferentemente 4.500.000 o más y, por ejemplo, 15.000.000 o menos, preferentemente 10.000.000 o menos, más preferentemente 8.000.000 o menos, aún más preferentemente 7.500.000 o menos y de manera particularmente preferente 6.000.000 o menos.

Cuando el peso molecular promedio en peso de la resina de poliacrilamida está dentro del intervalo descrito anteriormente, en el caso de que la resina de poliacrilamida se utilice en la producción de papel, se puede lograr una mejora de la resistencia del papel, entre otras cosas, se puede lograr la fuerza de adherencia interna del papel y una mejora de la propiedad de filtrado del agua.

El peso molecular promedio en peso de la resina de poliacrilamida puede ajustarse apropiadamente, por ejemplo, de acuerdo con el tipo, la cantidad de mezcla y similares del componente de polimerización.

El método de medición del peso molecular promedio en peso es conforme a los Ejemplos que se describirán más adelante.

La resina de poliacrilamida tiene una viscosidad (el contenido no volátil (contenido de sólidos) del 20 % en masa (a 25 °C)) de, por ejemplo, 100 mP·s o más, preferentemente 1.000 mP·s o más, o más preferentemente 3.000 mP·s o más y, por ejemplo, 50.000 mP·s o menos, preferentemente 20.000 mP·s o menos, o más preferentemente 10.000 mP·s o menos.

El método de medición de la viscosidad es conforme a los Ejemplos que se describirán más adelante.

La resina de poliacrilamida así obtenida tiene al menos un tipo de la primera unidad representada por las fórmulas (1) a (4) descritas anteriormente y la segunda unidad representada por la fórmula (5) descrita anteriormente, de modo que cuando la resina de poliacrilamida es utilizada en la producción de papel, mejora de la resistencia del papel, entre otras cosas, se puede lograr la fuerza de adherencia interna del papel y se puede lograr una mejora de la propiedad de filtrado del agua.

Preferentemente, la resina de poliacrilamida consiste en la unidad constitutiva (la primera unidad representada por las fórmulas (1) a (4) descritas anteriormente) derivada del primer compuesto polimerizable, la unidad constitutiva (la segunda unidad representada por la fórmula (5) descrita anteriormente) derivada del segundo compuesto polimerizable, la unidad constitutiva derivada de la (met)acrilamida, la unidad constitutiva derivada del monómero aniónico polimerizable, y la unidad constitutiva derivada del (met)alil sulfonato o consiste en la unidad constitutiva (la primera unidad representada por las fórmulas (1) a (4) descritas anteriormente) derivada de la primer compuesto polimerizable, la unidad constitutiva (la segunda unidad representada por la fórmula (5) descrita anteriormente) derivada del segundo compuesto polimerizable, la unidad constitutiva derivada de la (met)acrilamida, y la unidad constitutiva derivada del (met)alil sulfonato.

Preferentemente, la resina de poliacrilamida consiste en la unidad constitutiva (la primera unidad representada por las fórmulas (1) a (4) descritas anteriormente) derivada del primer compuesto polimerizable, la unidad constitutiva (la segunda unidad representada por la fórmula (5) descrita anteriormente) derivada del segundo compuesto polimerizable, la unidad constitutiva derivada de la (met)acrilamida, la unidad constitutiva derivada del monómero aniónico polimerizable, y la unidad constitutiva derivada del (met)alil sulfonato. De acuerdo con la resina de poliacrilamida, además, se puede lograr una mejora de la resistencia de la adherencia interna del papel.

De igual manera, preferentemente, la resina de poliacrilamida consiste en la unidad constitutiva (la primera unidad representada por las fórmulas (1) a (4) descritas anteriormente) derivada del primer compuesto polimerizable, la unidad constitutiva (la segunda unidad representada por la fórmula (5) descrita anteriormente) derivada del segundo compuesto polimerizable, la unidad constitutiva derivada de la (met)acrilamida, y la unidad constitutiva derivada del (met)alil sulfonato. De acuerdo con la resina de poliacrilamida, la mejora de la propiedad de filtrado del agua se puede lograr aún más.

Así pues, la resina de poliacrilamida descrita anteriormente se utiliza como aditivo para la fabricación de papel para el de papel utilizado en diversos campos industriales.

La presente invención se refiere al aditivo para la fabricación de papel que contiene la resina de poliacrilamida descrita anteriormente. De manera específica, el aditivo para la fabricación de papel contiene la resina de poliacrilamida descrita anteriormente.

Para obtener el aditivo para la fabricación de papel, por ejemplo, la resina de poliacrilamida descrita anteriormente se mezcla en agua y la resina de poliacrilamida se dispersa mediante un método de dispersión conocido.

En un método para dispersar la resina de poliacrilamida en el agua, por ejemplo, el agua y la resina de poliacrilamida se mezclan y dispersan mediante un método de dispersión conocido tal como la dispersión mecánica usando un dispositivo de dispersión.

Los ejemplos del dispositivo de dispersión utilizado en la dispersión mecánica incluyen un mezclador conocido, un homogeneizador ultrasónico y un homogeneizador de alta presión. Las condiciones de dispersión no están particularmente limitadas y se establecen apropiadamente según el tipo de dispositivo.

De igual manera, por ejemplo, sintetizando la resina de poliacrilamida en el agua, la resina de poliacrilamida se puede dispersar en el agua.

Es decir, la resina de poliacrilamida se sintetiza en el agua mediante el método descrito anteriormente y la solución acuosa obtenida de la resina de poliacrilamida también se puede utilizar como aditivo para la fabricación de papel.

La concentración de resina de poliacrilamida en el aditivo para la fabricación de papel es, por ejemplo, 10 % en masa o más, o preferentemente 20 % en masa o más y, por ejemplo, 50 % en masa o menos, o preferentemente 45 % en masa o menos.

La resina de poliacrilamida descrita anteriormente se utiliza en el aditivo para la fabricación de papel, de modo que cuando el aditivo para la fabricación de papel se utilice en la producción de papel, mejora de la resistencia del papel, entre otras cosas, se puede lograr la fuerza de adherencia interna del papel y se puede lograr una mejora de la propiedad de filtrado del agua.

Más específicamente, el aditivo para la fabricación de papel descrito anteriormente se añade a una suspensión de pasta para someterlo a un proceso de fabricación de papel húmedo, produciendo así papel. El método para la fabricación de papel en húmedo no está particularmente limitado, y puede utilizarse un método conocido. El método se puede utilizar ampliamente en la fabricación de papel, independientemente del papel ácido con sulfato de aluminio como fijador o papel neutralizado con carbonato cálcico como carga. Algunos ejemplos del papel obtenido por la fabricación de papel en húmedo incluyen papel de impresión de periódico, papel para chorro de tinta, papel de cuerpo de registro térmico, papel de cuerpo de registro sensible a la presión, papel sin madera, papel acartonado, papel estucado, papel de uso doméstico, y otro papel.

La proporción de mezcla del aditivo para la fabricación de papel (la resina de poliacrilamida) y la suspensión de pasta no está particularmente limitada. La proporción de mezcla de la resina de poliacrilamida con respecto a 100 partes en masa de la suspensión de pasta es, por ejemplo, 0,001 partes en masa o más, y más preferentemente 0,005 partes en masa o más, por ejemplo, 5,0 partes en masa o menos, o preferentemente 2,0 partes en masa o menos.

El papel así obtenido contiene la resina de poliacrilamida de la presente invención, por lo que se puede obtener con excelente productividad y excelente resistencia.

Ejemplos

La presente invención se describirá en lo sucesivo en el presente documento basándose en Ejemplos y Ejemplos comparativos. Sin embargo, la presente invención no está limitada por los siguientes Ejemplos. Todas las designaciones de "parte" o "partes" y "%" significan parte o partes en masa y % en masa, respectivamente, a menos que se especifique lo contrario. Los valores numéricos específicos en la proporción de mezcla (proporción de contenido), el valor de la propiedad física y el parámetro usados en la siguiente descripción se pueden reemplazar con los límites superiores (valores numéricos definidos con "o menos" o "por debajo de") o los límites inferiores (valores numéricos definidos con "o más" o "por encima de") de los valores numéricos correspondientes de la relación de combinación (contenido), el valor de la propiedad y el parámetro descritos en la "DESCRIPCIÓN DE LAS REALIZACIONES" descrita anteriormente.

Ejemplo 1

Como parte de un componente de polimerización, se preparó el 15 % en moles de la cantidad total cargada del componente de polimerización descrito en la Tabla 1 y se diluyó con agua del grifo de manera que la concentración del mismo fuera del 10 % en masa.

A continuación, la solución obtenida se cargó en un matraz separable de 500 ml.

A continuación, se añadió ácido sulfúrico a la solución y su pH se ajustó a aproximadamente 2,5.

Posteriormente, mientras se continuaba inyectando nitrógeno en la solución, se añadió gota a gota persulfato de amonio (APS), como un iniciador de polimerización, a 90 °C, para iniciar la polimerización y, a continuación, la parte restante (85 % en moles) del componente de polimerización se añadió gota a gota.

Después de completar la adición gota a gota de la parte restante del componente de polimerización descrito anteriormente, el persulfato de amonio (APS), como un iniciador de polimerización, se añadió hasta la viscosidad apropiada (de aproximadamente 5000 a 10.000 mPa·s) y la reacción continuó a aproximadamente 90 °C.

Posteriormente, se añadieron sulfito de sodio (Na_2SO_3), como terminador de polimerización, y agua de dilución para enfriar, obteniendo así una solución acuosa de una resina de poliacrilamida.

La solución acuosa tenía una concentración de contenido sólido del 20,1 % en masa.

De igual manera, la viscosidad a 25 °C de la solución acuosa y el peso molecular promedio en peso (Mw) de la resina de poliacrilamida se midieron mediante el siguiente método. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

<Medición de la viscosidad a 25 °C>

La viscosidad a 25 °C se midió según la norma JIS K 7117-1 (en 1999) usando un viscosímetro de tipo B (rotor n.º 3, 12 rpm) (viscosímetro TVB-10, fabricado por TOKI SANGYO CO., LTD.).

<Medición del peso molecular promedio en peso (Mw) con cromatografía de permeación en gel>

Se disolvió una muestra en un tampón fosfato que tenía un pH de 7 y se ajustó la concentración de la muestra a 1,0 g/l para medir con cromatografía de permeación en gel (GPC). El peso molecular promedio en peso (Mw) de la muestra se calculó a partir del cromatograma obtenido (gráfico). El dispositivo de medición y las condiciones de medición se muestran a continuación.
Dispositivo: número de pieza TDA-302 (fabricado por Viscotek)
Columna: número de pieza TSKgel $GMPW_{XL}$ (fabricado por Tosoh Corporation)
Fase móvil: tampón fosfato
Caudal en la columna: 0,8 ml/min
Concentración de muestra: 1,0 g/l
Tasa de inyección: 500 µl
Ejemplos 2 a 8 y Ejemplos Comparativos 1 a 6
Cada una de las soluciones acuosas de la resina de poliacrilamida se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usó la formulación de mezcla que se muestra en las Tablas 1 a 2. De igual manera, la viscosidad a 25 °C de cada una de las soluciones acuosas y el peso molecular promedio en peso (Mw) de cada una de las resinas de poliacrilamida se midieron de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en las Tablas 1 a 2.

Ejemplos 9 a 10

Como parte del componente de polimerización, se preparó el 15 % en moles de la cantidad total cargada del componente de polimerización descrito en la Tabla 1 y se diluyó con agua del grifo de manera que la concentración del mismo fuera del 10 % en masa.

A continuación, la solución obtenida se cargó en un matraz separable de 500 ml.

A continuación, se añadió ácido sulfúrico a la solución y su pH se ajustó a aproximadamente 2,5.

Posteriormente, mientras se continuaba inyectando nitrógeno en la solución, el persulfato de amonio (APS), como el iniciador de polimerización, se añadió gota a gota a 90 °C para iniciar la polimerización y, a continuación, se añadió gota a gota una solución mixta de la parte restante (85 % en moles) del componente de polimerización y ácido glioxílico que era un 3,6 % en moles con respecto al componente de polimerización.

Después de completar la adición gota a gota de la parte restante del componente de polimerización descrito anteriormente, el persulfato de amonio (APS), como el iniciador de polimerización, se añadió hasta la viscosidad apropiada (de aproximadamente 5000 a 10.000 mPa·s) y la reacción continuó a aproximadamente 90 °C.

Posteriormente, se añadieron sulfito de sodio (Na_2SO_3), como el terminador de polimerización, y el agua de dilución para enfriar, obteniendo así la solución acuosa de la resina de poliacrilamida.

Cada una de las soluciones acuosas tenía una concentración de contenido sólido del 20,5 % en masa. De igual manera, la viscosidad a 25 °C de cada una de las soluciones acuosas y el peso molecular promedio en peso (Mw) de cada una de las resinas de poliacrilamida se midieron de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 11

Como parte del componente de polimerización, se preparó el 15 % en moles de la cantidad total cargada del componente de polimerización descrito en la Tabla 1 y se diluyó con agua del grifo de manera que la concentración del mismo fuera del 10 % en masa.

A continuación, la solución obtenida se cargó en un matraz separable de 500 ml.

A continuación, se añadió ácido sulfúrico a la solución y su pH se ajustó a aproximadamente 2,5.

Posteriormente, mientras se continuaba inyectando nitrógeno en la solución, el persulfato de amonio (APS), como el iniciador de polimerización, se añadió gota a gota a 90 °C para iniciar la polimerización y, a continuación, la parte restante (85 % en moles) del componente de polimerización se añadió gota a gota.

Después de completar la adición gota a gota de la parte restante del componente de polimerización descrito anteriormente, el persulfato de amonio (APS), como el iniciador de polimerización, se añadió hasta la viscosidad apropiada (de aproximadamente 5000 a 10.000 mPa·s) y la reacción continuó a aproximadamente 90 °C.

Posteriormente, se añadieron sulfito de sodio (Na_2SO_3), como el terminador de polimerización, y el agua de dilución y, a continuación, se añadió ácido glioxílico que era un 1,8 % en moles con respecto al componente de polimerización para continuar la reacción a 90 °C durante una hora.

Posteriormente, la solución obtenida se enfrió, obteniendo así una solución acuosa de la resina de poliacrilamida.

La solución acuosa tenía una concentración de contenido sólido del 20,9 % en masa. De igual manera, la viscosidad a 25 °C de la solución acuosa y el peso molecular promedio en peso (Mw) de la resina de poliacrilamida se midieron de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

[Tabla 1]

Tabla 1

n.º			Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11
Formulación de mezcla	Componente de polimerización [% en moles]	AM	90,4	90,2	89,9	89,7	89,4	89,9	90,2	90,2	93,5	91,7	91,7
		Ácido acrílico	-	-	-	-	-	-	1,8	-	-	-	-
		Ácido itacónico	-	-	-	-	-	-	-	1,8	-	1,8	1,8
		AmGlyA	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	1,8	1,8	-	-	-
		DM	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		N-metildialilamina	-	-	-	-	-	5,5	-	-	-	-	-
		DADMAC	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	-	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5
		Metalilsulfonato de sodio	0,5	0,7	1,0	1,2	1,5	1,0	0,7	0,7	1,0	1,0	1,0
	Cantidad de adición de ácido glioxílico [% en moles]		-	-	-	-	-	-	-	-	3,6	1,8	1,8
Propiedad	Peso molecular promedio en peso		1.500.000	4.000.000	4.500.000	6.000.000	7.500.000	4.500.000	4.500.000	4.500.000	4.500.000	4.500.000	4.500.000
	Concentración del contenido de sólidos (%)		20,1	20,3	20,3	20,2	20,6	20,8	20,4	20,5	20,5	20,7	20,9
	Viscosidad (mPa·s)		6800	7200	5800	6500	7300	6400	6000	6900	6300	5600	7100
Evaluación	Adherencia interna [mJ]		169	171	186	193	184	179	198	209	195	212	207
	Propiedad de filtrado de agua		530	540	555	560	555	520	540	550	560	555	555

[Tabla 2]

Tabla 2

n.°			Ej. Comp. 1	Ej. Comp. 2	Ej. Comp. 3	Ej. Comp. 4	Ej. Comp. 5	Ej. Comp. 6
Formulación de mezcla	Componente de polimerización [% en moles]	AM	90,6	90,4	90,5	90,3	90,2	89,9
		Ácido acrílico	3,6	3,6	3,6	3,6	-	-
		Ácido itacónico	-	-	-	-	-	-
		AmGlyA	-	-	-	-	3,6	3,6
		DM	5,5	5,5	-	-	5,5	5,5
		N-metildialilamina	-	-	5,5	5,5	-	-
		DADMAC	-	-	-	-	-	-
		Metalilsulfonato de sodio	0,3	0,5	0,4	0,6	0,7	1,0
	Cantidad de adición de ácido glioxílico [% en moles]		-	-	-	-	-	-
Propiedad	Peso molecular promedio en peso		2000000	4.500.000	2000000	4.500.000	2000000	4.500.000
	Concentración del contenido de sólidos (%)		20,4	20,7	20,9	20,5	20,8	20,9
	Viscosidad (mPa·s)		5200	5900	6800	6200	6300	7000
Evaluación	Adherencia interna		139	141	144	146	150	150
	Propiedad de filtrado de agua		485	490	480	480	485	495

Las abreviaturas de las tablas se muestran a continuación.

AM: acrilamida
DM: metacrilato de dimetilaminoetilo
DADMAC: cloruro de dialildimetilamonio
AmGlyA: ácido acrilamida-N-glicólico

<Evaluación>

(1) Adherencia interna

Usando cada una de las soluciones acuosas de la resina de poliacrilamida obtenida en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos, el papel se produjo mediante el siguiente método.

Es decir, en primer lugar, un material de pasta (pasta kraft blanqueada (BKP) (pasta de madera dura (LBKP)/pasta de madera blanda (NBKP) = 50/50, Norma Canadiense de Drenabilidad (CSF: propiedad de filtrado de agua) = 380 ml) se añadió a un tubo inoxidable de 1 l para obtener 6,25 g en estado absolutamente seco y se diluyó con agua del grifo para que la concentración de la suspensión de pasta fuera del 3,0 % en masa.

A continuación, la suspensión de pasta obtenida se agitó a 400 rpm y se añadió a la misma una solución acuosa de la resina de poliacrilamida que se diluyó al 1,2 % en masa un minuto después del inicio de la agitación. La cantidad de adición de la solución acuosa se ajustó de modo que el contenido de sólidos de la misma fuera del 1,5 % en masa con respecto a la masa absoluta de pasta seca.

Dos minutos después, la solución obtenida se diluyó con agua del grifo (pH de 6,5, dureza total de 135 ppm) de modo que la concentración de la suspensión de pasta fue de 1,0 % en masa, y tres minutos después, se terminó la agitación y se realizó la fabricación de papel, obteniendo así papel húmedo (100 g/m^2).

Posteriormente, el papel húmedo obtenido se prensó a temperatura ambiente y luego se secó a 110 °C durante tres minutos con un secador de tambor. De esta manera, se obtuvo papel hecho a mano (100 g/m^2).

Utilizando el papel obtenido, la resistencia del papel (adherencia interna [mJ]) se evaluó mediante el siguiente método.

Es decir, según la norma n.º 18-2 "Método de ensayo de resistencia de adherencia interna de papel y cartón-Parte 2: Método de ensayo de adherencia interna" descrito en la edición de 2000 del método de ensayo de pasta de papel JAPAN TAPPI, se midió la adherencia interna (AI) del papel.

Los resultados se muestran en la Tabla 1.

(2) Propiedad de filtrado de agua

La propiedad de filtrado del agua en la etapa de producción del papel se evaluó en las siguientes etapas.

Es decir, la suspensión de pasta a la que se añadió la solución acuosa de resina de poliacrilamida descrita anteriormente se diluyó con agua del grifo en la que el pH de la misma se ajustó a 7 de manera que la concentración de la suspensión de pasta fuera del 0,3 %. Utilizando 1000 ml de la misma, se midió la CSF (ml) según la norma JIS P 8121-2 (en 2012).

Los resultados se muestran en la Tabla 1.

<Consideración>

La presencia o ausencia del primer compuesto polimerizable y el segundo compuesto polimerizable en cada uno de los componentes de polimerización en los Ejemplos Comparativos 2, 4 y 6 y el Ejemplo 6 en el que se produjo la resina de poliacrilamida que tiene un peso molecular promedio en peso de 4.500.000, y los resultados de la evaluación de los mismos se muestran en la Tabla 3.

[Tabla 3]

Tabla 3				
n.º	Primer compuesto polimerizable (N-metildialilamina)	Segundo compuesto polimerizable (AmGlyA)	AI [mJ]	Propiedad de filtrado de agua
Ej. Comp. 2	Ausencia	Ausencia	141	490
Ej. Comp. 4	Presencia	Ausencia	146	480
Ej. Comp. 6	Ausencia	Presencia	150	495
Ej. 6	Presencia	Presencia	179	520
Ej. Comp. 4-Ej. Comp. 2	Presencia-Ausencia	Ausencia-Ausencia	5	-10
Ej. Comp. 6-Ej. Comp. 2	Ausencia-Ausencia	Presencia-Ausencia	9	5
Ej. 6-Ej. Comp. 4	Presencia-Ausencia	Presencia-Ausencia	33	40
Ej. 6-Ej. Comp. 6	Presencia-Ausencia	Presencia-Ausencia	29	25

Como queda claro a partir de la Tabla 3, a diferencia del Ejemplo Comparativo 2 en el que el componente de polimerización no contenía tanto el primer compuesto polimerizable como el segundo compuesto polimerizable, en el Ejemplo Comparativo 4 en el que se añadió el primer compuesto polimerizable al componente de polimerización, el valor de la adherencia interna se incrementó en 5 y el valor de la propiedad de filtrado del agua se redujo en 10.

Mientras tanto, a diferencia del Ejemplo Comparativo 2 en el que el componente de polimerización no contenía tanto el primer compuesto polimerizable como el segundo compuesto polimerizable, en el Ejemplo Comparativo 6 en el que se añadió el segundo compuesto polimerizable al componente de polimerización, el valor de la adherencia interna se incrementó en 9 y el valor de la propiedad de filtrado del agua se incrementó en 5.

Por otro lado, a diferencia del Ejemplo Comparativo 4 en el que el componente de polimerización contenía el primer compuesto polimerizable y no contenía el segundo compuesto polimerizable, en el Ejemplo 6 en el que se añadió el segundo compuesto polimerizable al componente de polimerización, el valor de la adherencia interna se incrementó en 33 y el valor de la propiedad de filtrado del agua se incrementó en 40.

A diferencia del Ejemplo Comparativo 6 en el que el componente de polimerización contenía el segundo compuesto polimerizable y no contenía el primer compuesto polimerizable, en el Ejemplo 6 en el que se añadió el primer compuesto polimerizable al componente de polimerización, el valor de la adherencia interna se incrementó en 29 y el valor de la propiedad de filtrado del agua se incrementó en 25.

De esta forma, una diferencia entre el Ejemplo Comparativo 4 y el Ejemplo 6 (adherencia interna de +33, propiedad de filtrado de agua de +40) y una diferencia entre el Ejemplo Comparativo 6 y el Ejemplo 6 (adherencia interna de +29, propiedad de filtrado de agua de +25) son mayores que el valor total de una diferencia entre el Ejemplo Comparativo 2 y el Ejemplo Comparativo 4 (adherencia interna de +5, propiedad de filtrado de agua de -10) y una diferencia entre el Ejemplo Comparativo 2 y el Ejemplo Comparativo 6 (adherencia interna de +9, propiedad de filtrado de agua de +5).

Es decir, a partir de los resultados descritos anteriormente, el efecto sinérgico se confirmó en el primer compuesto polimerizable y el segundo compuesto polimerizable.

Aunque en la descripción anterior se han proporcionado realizaciones ilustrativas de la presente invención, esto es solo para fines ilustrativos y no debe interpretarse como una limitación del alcance de la presente invención. Las modificaciones y variaciones de la presente invención, que resultarán obvias para los expertos en la materia, estarán cubiertas por las siguientes reivindicaciones.

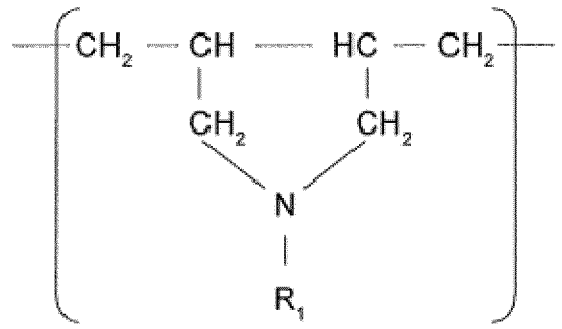
Aplicabilidad industrial

La resina de poliacrilamida como se utiliza en y el papel de la presente invención se utilizan preferentemente en papel de impresión de periódicos, papel para chorro de tinta, papel de cuerpo de registro térmico, papel de cuerpo de registro sensible a la presión, papel sin madera, papel acartonado, papel estucado, papel de uso doméstico y similares.

REIVINDICACIONES

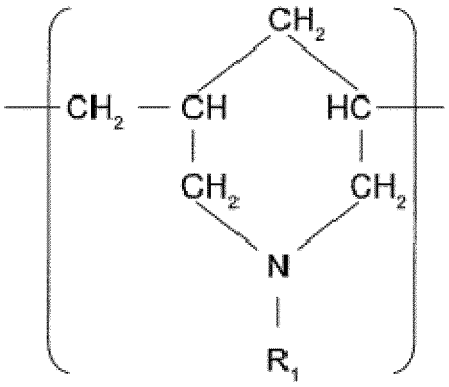
1. Uso de una resina de poliacrilamida como aditivo para la fabricación de papel, teniendo la resina de poliacrilamida al menos un tipo de una primera unidad representada por las siguientes fórmulas (1) a (4) y una segunda unidad representada por la siguiente fórmula (5).

[Fórmula química 1]



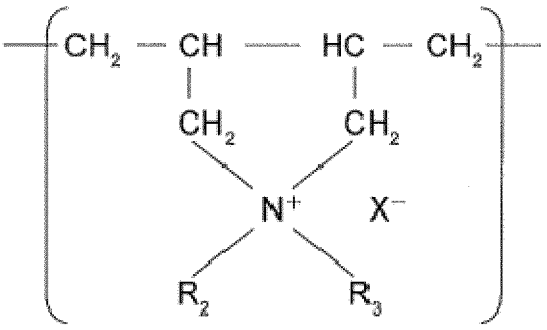
(1)

[Fórmula química 2]



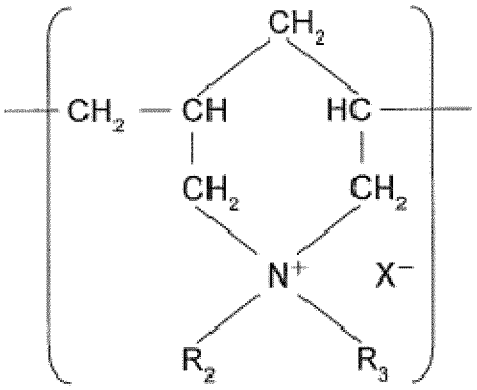
(2)

[Fórmula química 3]



(3)

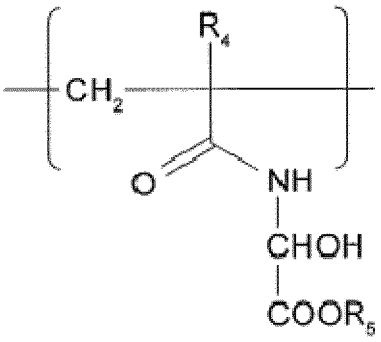
[Fórmula química 4]



(4)

(En las fórmulas (1) a (4) descritas anteriormente, R1 representa un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, un grupo etilo o un grupo bencilo; R2 y R3 son independientes y representan un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, un grupo etilo o un grupo bencilo; y X representa un anión.)

[Fórmula química 5]



(5)

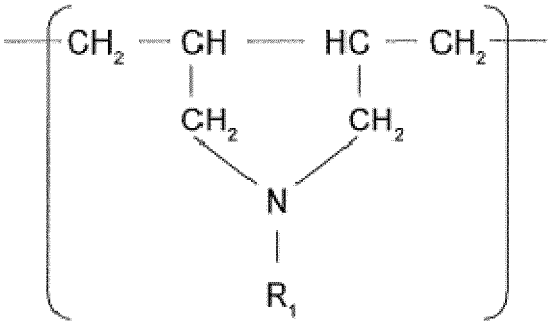
(En la fórmula (5) descrita anteriormente, R4 representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo y R5 representa un átomo de hidrógeno, un ion de metal alcalino o un ion amonio).

2. El uso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la resina de poliacrilamida tiene la primera unidad representada por la fórmula (3) descrita anteriormente o la fórmula (4) descrita anteriormente y contiene un X que representa Cl^-.

3. Papel que contiene:

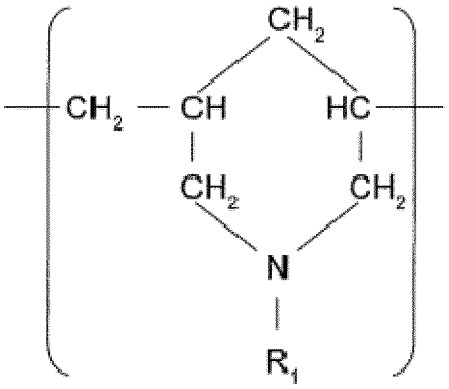
una resina de poliacrilamida que tiene al menos un tipo de primera unidad representada por las siguientes fórmulas (1) a (4) y una segunda unidad representada por la siguiente fórmula (5).

[Fórmula química 1]



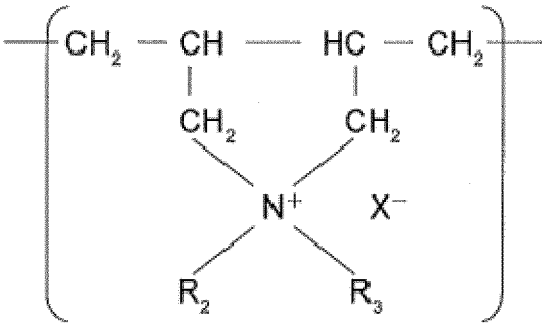
(1)

[Fórmula química 2]



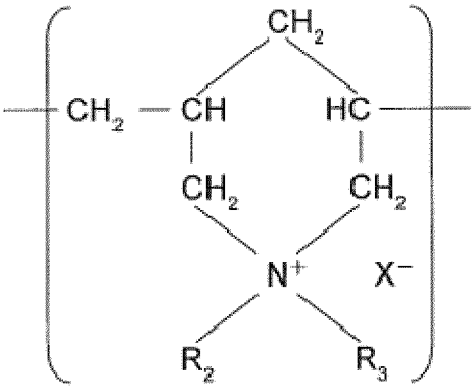
(2)

[Fórmula química 3]



(3)

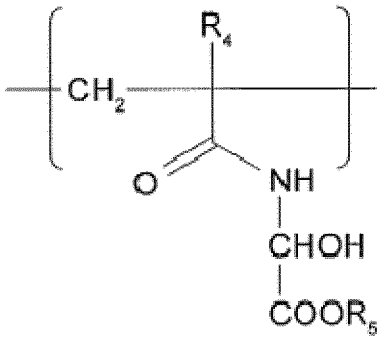
[Fórmula química 4]



(4)

(En las fórmulas (1) a (4) descritas anteriormente, R1 representa un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, un grupo etilo o un grupo bencilo; R2 y R3 son independientes y representan un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, un grupo etilo o un grupo bencilo; y X representa un anión.)

[Fórmula química 5]



(5)

(En la fórmula (5) descrita anteriormente, R4 representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo y R5 representa un átomo de hidrógeno, un ion de metal alcalino o un ion amonio).