

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 347 266**

51 Int. Cl.:

**C08F 2/00**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA  
TRAS OPOSICIÓN

T5

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.12.2005 E 05855507 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **14.10.2015 EP 1893653**

54

Título: **Retención y drenaje mejorados en la fabricación de papel**

30

Prioridad:

**24.06.2005 US 693855 P**  
**21.12.2005 US 313519**

45

Fecha de publicación y mención en BOPI de la  
traducción de la patente modificada:  
**06.11.2015**

73

Titular/es:

**SOLENIS TECHNOLOGIES CAYMAN, L.P.**  
**(100.0%)**  
**Rheinweg 11**  
**8200 Schaffhausen, CH**

72

Inventor/es:

**DOHERTY, ERIN A. S. y**  
**GELMAN, ROBERT A.**

74

Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 347 266 T5**

**DESCRIPCIÓN**

Retención y drenaje mejorados en la fabricación de papel

**Referencia a solicitudes relacionadas**

5 Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud provisional de Estados Unidos número 60/693.855, presentada el 24 de junio de 2005, cuyo contenido total se incorpora como referencia en la presente memoria.

**Campo de la invención**

Esta invención se refiere a un método para preparar un polímero asociativo soluble en agua y al uso de este polímero como adyuvante de retención y/o drenaje en un proceso de fabricación de papel.

**Antecedentes**

10 La retención y el drenaje son aspectos importantes en la fabricación de papel. Se sabe que ciertos materiales pueden proporcionar mejores propiedades de retención y/o drenaje en la producción de papel y cartón.

15 La fabricación de hojas de fibras celulósicas, particularmente papel y cartón, incluye las siguientes etapas: (1) producir una suspensión acuosa de fibras celulósicas, que también puede contener cargas o pigmentos minerales inorgánicos, (2) depositar esta suspensión sobre una tela o malla móvil de fabricación de papel y (3) formar una hoja a partir de los componentes sólidos de la suspensión por drenaje del agua.

Las etapas anteriores van seguidas de prensado y secado de la hoja para eliminar más agua. Frecuentemente se añaden a la suspensión productos químicos orgánicos e inorgánicos antes de la etapa de formación de la hoja para hacer menos costosa y más rápida la fabricación del papel y/o conseguir propiedades específicas en el papel final.

20 La industria papelera se esfuerza continuamente en mejorar la calidad del papel, incrementar la productividad y reducir los costes de fabricación. Frecuentemente se añaden a la suspensión de fibras, antes de depositarla sobre la malla o tela de fabricación, productos químicos para mejorar el drenaje/desgote y la retención de sólidos. Estos productos químicos se denominan adyuvantes de retención y/o drenaje.

25 Frecuentemente el drenaje o desgote de la suspensión de fibras en la malla o tela de fabricación es la etapa limitante en conseguir velocidades mayores de la máquina de papel. Mejorar el desgote puede originar también una hoja más seca en las secciones de prensado y secado, lo cual origina menor consumo de energía. Además, como el drenaje o desgote es la fase del método de fabricación de papel que determina muchas propiedades finales de la hoja, los adyuvantes de retención y drenaje pueden influir en las propiedades de la hoja final de papel.

30 Con respecto a los sólidos, los adyuvantes de retención se usan para incrementar la retención de sólidos finos de la suspensión de pasta en la hoja continua de papel durante el método turbulento de drenaje y formación de aquélla. Sin una retención adecuada de los sólidos finos, estos se pierden en el efluente de la fábrica o se acumulan a niveles altos en el circuito de las aguas blancas en recirculación, causando finalmente la formación de depósitos. Adicionalmente, una retención insuficiente incrementa los costes de fabricación del papel debido a pérdida de los aditivos que se añaden para ser adsorbidos en la fibra. Los aditivos pueden proporcionar al papel opacidad, resistencia, encolado u otras propiedades deseables.

35 Tradicionalmente se han usado polímeros solubles en agua de peso molecular elevado, de carga catiónica o aniónica, como adyuvantes de retención y drenaje. La eficacia de los polímeros o copolímeros usados varía dependiendo del tipo de monómeros de los que están compuestos, disposición de los monómeros en la matriz del polímero, peso molecular de la molécula sintetizada y método de preparación.

40 El desarrollo reciente de micropartículas orgánicas, cuando se usan como adyuvantes de retención y drenaje junto con polímeros solubles en agua de peso molecular elevado, ha demostrado un comportamiento superior de retención y drenaje en comparación con polímeros solubles en agua convencionales de peso molecular elevado. Las patentes de Estados Unidos números 4.294.885 y 4.388.150 describen el uso de polímeros de almidón con sílice coloidal. En la técnica es conocido el uso de partículas inorgánicas con copolímeros lineales de acrilato. Patentes recientes describen el uso de estas partículas inorgánicas con polímeros aniónicos solubles en agua (patente de Estados Unidos 6.454.902) o con materiales reticulados específicos (patentes de Estados Unidos 6.454.902, 6.524.439 y 6.616.806).

45 Las patentes de Estados Unidos números 4.643.801 y 4.750.974 describen el uso de un aglutinante coacervado de almidón catiónico, sílice coloidal y polímero aniónico. La patente de Estados Unidos número 4.753.710 describe flocular la suspensión de pasta con un floculante catiónico de peso molecular elevado, induciendo cizallamiento a la suspensión de pasta e introduciendo después arcilla bentonita en la suspensión.

50 Recientemente se ha encontrado que copolímeros solubles en agua preparados bajo ciertas condiciones presentan características físicas excepcionales. Estos polímeros se preparan sin agentes de reticulación químicos. Adicionalmente, los copolímeros proporcionan una actividad imprevista en ciertas aplicaciones, incluidas

aplicaciones de fabricación de papel, como adyuvantes de retención y drenaje. Los copolímeros aniónicos que presentan estas características excepcionales se describen en la solicitud WO 03/050152 A1, cuyo contenido total se incorpora como referencia en la presente memoria. Los copolímeros catiónicos y anfóteros que presentan estas características excepcionales se describen en la solicitud de patente de Estados Unidos 2004/0143039 A1, que se corresponde con la solicitud WO 2004/052942, cuyo contenido total se incorpora como referencia en la presente memoria.

Sin embargo, todavía subsiste la necesidad de mejorar el comportamiento de retención y drenaje.

### Compendio de la invención

Se describe un método para preparar un polímero asociativo soluble en agua. El método proporciona un polímero asociativo mejorado en el que el polímero mejorado se proporciona por selección del iniciador de radicales libres.

Adicionalmente, se describe el uso del polímero asociativo para proporcionar mejor retención y drenaje en un proceso de fabricación de papel.

### Descripción detallada de la invención

La presente invención proporciona un método para preparar, bajo ciertas condiciones, un copolímero soluble en agua mejorado (denominado en lo sucesivo "polímero asociativo"). El proceso de la invención es como se define en la reivindicación 1. Sorprendentemente se ha encontrado que una selección cuidadosa del iniciador de radicales libres puede originar un mejor comportamiento de retención y drenaje, superior al conocido en la técnica.

También se ha encontrado sorprendentemente que cuando el proceso para formar el polímero asociativo se realiza usando una secuencia de etapas de iniciación que dependen de la terminación relativa de la reacción de polimerización, se puede mejorar el comportamiento del adyuvante de retención y drenaje.

La presente invención proporciona también el uso del polímero asociativo como adyuvante de retención y drenaje en un proceso de fabricación de papel.

Se ha observado que el uso del polímero asociativo como adyuvante de retención y drenaje tiene influencia sobre el comportamiento de otros aditivos en el sistema de fabricación de papel. La retención y/o drenaje mejorados pueden tener ambos una influencia directa e indirecta. Influencia directa se refiere a la acción del adyuvante de retención y drenaje de retener a los aditivos. Influencia indirecta se refiere a la eficacia del adyuvante de retención y drenaje de retener cargas y finos sobre los que el aditivo se une por medios físicos o químicos. Así, al incrementar la cantidad de cargas o finos retenidos en la hoja, se incrementa de un modo concomitante la cantidad de aditivo. El término "cargas" se refiere a materiales en partículas, típicamente de naturaleza inorgánica, que se añaden a la suspensión de pasta celulósica para proporcionar ciertas propiedades o como sustitutivo de menor coste de una porción de las fibras celulósicas. Su tamaño relativamente pequeño, del orden de 0,2 a 10 micrómetros, baja relación L/A (longitud/anchura) y naturaleza química originan que no sean adsorbidas sobre las fibras grandes y que sean aún demasiado pequeñas para ser atrapadas en la red de fibras que es la hoja de papel. El término "finos" se refiere a pequeñas fibras o fibrillas de celulosa, típicamente de una longitud menor de 0,2 mm y/o capaces de pasar a través de un tamiz de malla 200.

Como el uso del adyuvante de retención y drenaje incrementa la cantidad de aditivo retenido en la hoja, se incrementa el efecto del aditivo. Esto proporciona un aumento de la propiedad, proporcionando una hoja con mayor atributo de comportamiento o permite al fabricante reducir la cantidad de aditivo añadido al sistema, reduciendo el coste del producto. Además, se reduce la cantidad de estos materiales en el agua en recirculación, o aguas blancas, usada en el sistema de fabricación de papel. Este menor nivel de material, que bajo ciertas condiciones puede ser considerado como un contaminante no deseable, puede proporcionar un proceso más eficiente de fabricación de papel o reducir la necesidad de eliminadores u otros materiales añadidos para controlar el nivel de material no deseable.

El término "aditivo", usado en la presente memoria, se refiere a materiales añadidos a la suspensión de pasta para proporcionar propiedades específicas al papel y/o mejorar la eficiencia del proceso de fabricación de papel. Estos materiales incluyen, pero sin carácter limitativo, agentes de encolado, resinas de resistencia en húmedo, resinas de resistencia en seco, almidón y derivados de almidón, agentes de control de contaminantes, antiespumantes y biocidas.

La elección del iniciador de radicales libres tiene una influencia significativa sobre las propiedades funcionales del polímero. Sin estar ligado por teoría alguna, se cree que la naturaleza química del iniciador puede tener influencia sobre la velocidad a la que se forman los radicales libres y/o sobre la reactividad relativa del iniciador. Esto, a su vez, puede influir sobre la masa molar, composición del copolímero y otras propiedades físicas del polímero. Además, la naturaleza hidrófoba del iniciador, la velocidad a la que se forman los radicales libres y/o la reactividad relativa del iniciador pueden influir sobre la cantidad de iniciador usado lo cual, a su vez, puede afectar a la masa molar y otras propiedades físicas del polímero.

Los iniciadores térmicos son un grupo de materiales que se descomponen a una temperatura característica formando un radical libre que iniciará la polimerización de monómeros etilénicamente insaturados, algunos de los cuales son conocidos también como monómeros vinílicos, alílicos o acrílicos. Estos materiales son el tipo más común de iniciadores de uso comercial. Los iniciadores térmicos incluyen, pero sin carácter limitativo, peróxidos, persulfatos y azocompuestos. Ejemplos de peróxidos incluyen, pero sin carácter limitativo, peróxido de benzoílo, peróxido de lauroílo, peróxido de terc-butilo, hidroperóxido de terc-butilo, etc. y mezclas de los mismos. Ejemplos de persulfatos incluyen, pero sin carácter limitativo, persulfato amónico, persulfato potásico, etc. y mezclas de los mismos. Ejemplos de azocompuestos incluyen, pero sin carácter limitativo, 2,2-azobis(2-metilpropionitrilo) [conocido también como azobis(isobutilonitrilo) o AIBN], ácido 4,4'-azobis(cianoaléxico), 1,1'-azobis(ciclohexanocarbonitrilo), etc. y mezclas de los mismos. De acuerdo con la presente invención, como iniciador se usa peróxido de lauroílo.

El polímero asociativo preparado por el proceso de la presente invención puede ser descrito de la manera siguiente:

Un copolímero soluble en agua de fórmula



en la que B es un segmento no iónico del polímero, formado de la polimerización de uno o más monómeros no iónicos etilénicamente insaturados y F es un segmento aniónico o catiónico o una combinación de segmento(s) aniónico(s) y catiónico(s), formado de la polimerización de uno o más monómeros aniónicos y/o catiónicos etilénicamente insaturados, siendo la relación molar B:F de 95:5 a 5:95, y el copolímero soluble en agua se prepara mediante una técnica de polimerización en emulsión agua en aceite que emplea por lo menos un tensioactivo de emulsificación que consiste en por lo menos un tensioactivo no iónico polimérico de dos o tres bloques en el que la relación del por lo menos un tensioactivo de dos o tres bloques a monómero es por lo menos aproximadamente 3:100 y en el que la técnica de polimerización en emulsión agua en aceite comprende las etapas de: (a) preparar una solución acuosa de los monómeros, (b) poner en contacto la solución acuosa con un líquido hidrocarbonado que contiene al tensioactivo o mezcla de tensioactivos, para formar una emulsión inversa, y (c) hacer que el monómero en la emulsión se polimerice mediante polimerización por radicales libres usando peróxido de lauroílo en un intervalo de pH de aproximadamente 2 a menos de 7.

En una realización preferida de la invención, el iniciador es peróxido de lauroílo combinado con otro iniciador térmico.

En otra realización preferida de la invención, el iniciador se añade a intervalos específicos durante la reacción de polimerización. Preferiblemente, se añade por lo menos una o más partes alícuotas adicionales de iniciador cuando la reacción se ha completado en una extensión de aproximadamente 40 a aproximadamente 80%.

En otra realización preferida de la invención, el iniciador se añade a intervalos específicos durante la reacción de polimerización. Preferiblemente, se añade por lo menos una o más partes alícuotas adicionales de iniciador cuando la reacción se ha completado en una extensión de aproximadamente 5 a aproximadamente 90%.

En otra realización preferida de la invención, el iniciador se añade a intervalos específicos durante la reacción de polimerización. Preferiblemente, se añaden por lo menos dos partes alícuotas adicionales de iniciador cuando la reacción se ha completado en una extensión de aproximadamente 5 a aproximadamente 90%.

El polímero asociativo puede ser un copolímero aniónico. El copolímero aniónico se caracteriza porque su constante de Huggins ( $K'$ ), determinada a una concentración entre 0,0025 y 0,025% en peso del copolímero en NaCl 0,01M, es mayor que 0,75 y tiene un módulo de almacenamiento ( $G'$ ) para una solución de 1,5% en peso de copolímero activo, a 6,3 Hz, mayor que 75 Pa. En una realización de la invención, el módulo de almacenamiento ( $G'$ ) para una solución de 1,5% en peso de copolímero activo, a 6,3 Hz, es entre 75 y 170 Pa.

El polímero asociativo puede ser un copolímero catiónico. El copolímero catiónico se caracteriza porque su constante de Huggins ( $K'$ ), determinada a una concentración entre 0,0025 y 0,025% en peso del copolímero en NaCl 0,01M, es mayor que 0,5. Se supone que el copolímero catiónico tiene un módulo de almacenamiento ( $G'$ ) para una solución de 1,5% en peso de copolímero activo, a 6,3 Hz, mayor que 30 Pa.

El polímero asociativo puede ser un copolímero anfótero. El copolímero anfótero se caracteriza porque su constante de Huggins ( $k'$ ), determinada a una concentración entre 0,0025 y 0,025% en peso del copolímero en NaCl 0,01M, es mayor que 0,5. Se supone que el copolímero anfótero tiene un módulo de almacenamiento ( $G'$ ) para una solución de 1,5% en peso de copolímero activo, a 6,3 Hz, mayor que 30 Pa.

La polimerización en emulsión inversa es un proceso químico estándar para preparar polímeros o copolímeros solubles en agua de peso molecular elevado. En general, un proceso de polimerización en emulsión inversa se realiza (1) preparando una solución acuosa de los monómeros, (2) poniendo en contacto la solución acuosa con un líquido hidrocarbonado que contiene tensioactivo(s) de emulsificación apropiado(s), o una mezcla de tensioactivos apropiados, para formar una emulsión de monómeros inversa, (3) someter la emulsión de monómeros a polimerización por radicales libres, y opcionalmente (4) añadir un tensioactivo rompedor para aumentar la inversión de la emulsión cuando se añade agua.

Los polímeros preparados en emulsión inversa son típicamente polímeros solubles en agua basados en monómeros iónicos o no iónicos. Los polímeros que contienen dos o más monómero ("copolímeros") se pueden preparar por el mismo proceso. Estos comonómeros pueden ser aniónicos, catiónicos, anfóteros, no iónicos o una combinación de los mismos.

5 Los monómeros no iónicos típicos incluyen, pero sin carácter limitativo, acrilamida, metacrilamida, N-alquilacrilamidas (como N-metilacrilamida), N,N-dialquilacrilamidas (como N,N-dimetilacrilamida), acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilonitrilo, N-vinilmetilacetamida, N-vinilformamida, N-vinilmetilformamida, acetato de vinilo, N-vinilpirrolidona, (met)acrilatos de hidroxialquilo [como (met)acrilato de hidroxietilo o (met)acrilato de hidroxipropilo], mezclas de cualquiera de los anteriores, etc.

10 Ejemplos de monómeros aniónicos incluyen, pero sin carácter limitativo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido acrilamidoglicólico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropano-1-sulfónico, ácido 3-aliloxi-2-hidroxipropano-1-sulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilsulfónico, ácido vinilfosfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanofosfónico, mezclas de cualquiera de los anteriores, etc.

15 Ejemplos de monómeros catiónicos incluyen, pero sin carácter limitativo, monómeros catiónicos etilénicamente insaturados, como las bases libres o sales de: haluros de dialildialquilamonio (como cloruro de dialildimetilamonio), (met)acrilatos de dialquilaminoalquilo [como (met)acrilato de dimetilaminoetilo, (met)acrilato de dietilaminoetilo, (met)acrilato de dimetilaminopropilo, (met)acrilato de 2-hidroxidimetilaminopropilo y (met)acrilato de aminoetilo] y las sales y compuestos cuaternarios de los mismos, N,N-dialquilaminoalquil(met)acrilamidas (como N,N-dimetilaminoetilacrilamida) y las sales y compuestos cuaternarios de las mismas, mezclas de los compuestos  
20 anteriores, etc.

Los comonómeros pueden estar presentes en cualquier proporción. El polímero asociativo resultante puede ser no iónico, catiónico, aniónico o anfótero (contiene carga catiónica y aniónica).

25 En una realización, el polímero asociativo puede ser un copolímero aniónico, con una relación molar de monómero no iónico a monómero aniónico (B:F, en la fórmula I) en el intervalo de 95:5 a 5:95, preferiblemente de aproximadamente 75:25 a aproximadamente 25:75, aún más preferiblemente de aproximadamente 65:35 a aproximadamente 35:65 y lo más preferiblemente de aproximadamente 60:40 a aproximadamente 40:60. A este respecto, los porcentajes molares de B y F deben sumar 100%. Se debe entender que en la fórmula I puede estar presente más de una clase de monómero no iónico. También se debe entender que en la fórmula I puede estar presente más de una clase de monómero aniónico.

30 En una realización preferida de la invención, el polímero asociativo es el copolímero aniónico definido por la fórmula I en la que B, el segmento no iónico del polímero, es la unidad repetitiva formada después de la polimerización de acrilamida y F, el segmento aniónico del polímero, es la unidad repetitiva formada después de la polimerización de ácido acrílico o de una sal de éste, y la relación molar B:F (%) es de aproximadamente 75:25 a aproximadamente 25:75.

35 Las características físicas del polímero asociativo, cuando éste es un copolímero aniónico, son excepcionales en el sentido de que la constante de Huggins ( $k'$ ) determinada en NaCl 0,01M es mayor que 0,75 y el módulo de almacenamiento ( $G'$ ) para una solución de 1,5% en peso del polímero activo, a 6,3 Hz, es mayor que 75 Pa, preferiblemente mayor que 90 Pa y aún más preferiblemente mayor que 105 Pa. La constante de Huggins es mayor que 0,75, preferiblemente mayor que 0,9 y aún más preferiblemente mayor que 1,0.

40 El polímero asociativo puede ser un copolímero catiónico, con una relación molar de monómero no iónico a monómero catiónico (B:F, en la fórmula I) en el intervalo de 99:1 a 50:50 o de 95:5 a 50:50 o de 95:5 a 75:25 o de 90:10 a 60:45. Preferiblemente el intervalo es de aproximadamente 85:15 a aproximadamente 60:40 y aún más preferiblemente de aproximadamente 80:20 a aproximadamente 50:50. A este respecto, los porcentajes molares de B y F deben sumar 100%. Se debe entender que en la fórmula I puede estar presente más de una clase de monómero no iónico. También se debe entender que en la fórmula I puede estar presente más de una clase de  
45 monómero catiónico.

El polímero asociativo puede ser un copolímero anfótero de fórmula I, siendo el porcentaje molar mínimo de cada uno de los monómeros aniónicos, catiónicos y no iónicos 1% de la cantidad total de monómero usado para formar el copolímero. La cantidad máxima de monómero no iónico, aniónico o catiónico es 98% de la cantidad total de monómero usado para formar el copolímero. La cantidad mínima de cualquiera de los monómeros aniónicos, catiónicos y no iónicos es 5%, más preferiblemente 7% y aún más preferiblemente 10% de la cantidad total de monómero usado para formar el copolímero. A este respecto, los porcentajes molares de monómero aniónico, catiónico y no iónico deben sumar 100%. Se debe entender que en la fórmula I puede estar presente más de una clase de monómero no iónico. También se debe entender que en la fórmula I puede estar presente más de una  
50 clase de monómero catiónico y más de una clase de monómero aniónico.

Las características físicas del polímero asociativo, cuando éste es un copolímero catiónico o anfótero, son excepcionales en el sentido de que la constante de Huggins ( $k'$ ) determinada en NaCl 0,01M es mayor que 0,5. Se supone que el módulo de almacenamiento ( $G'$ ) para una solución de 1,5% en peso de polímero activo, a 6,3 Hz, es

mayor que 30 Pa, preferiblemente mayor que 50 Pa. La constante de Huggins es mayor que 0,5, preferiblemente mayor que 0,6 o mayor que 0,75 o mayor que 0,9 o mayor que 1,0.

5 El tensioactivo o mezcla de tensioactivos de emulsificación usados en un sistema de polimerización en emulsión inversa puede tener un efecto importante sobre el proceso de polimerización y sobre el producto resultante. Los  
 10 tensioactivos usados en sistemas de polimerización en emulsión inversa son bien conocidos por los expertos en la técnica. Estos tensioactivos tienen típicamente valores de HLB (relación parte hidrófila/parte lipófila) dentro de un intervalo que depende de la composición global del tensioactivo. Se pueden usar uno o más tensioactivos de emulsificación. Los tensioactivos de emulsificación que se usan para producir el polímero asociativo incluyen por lo  
 15 menos un tensioactivo polimérico de dos o tres bloques. Se sabe que estos tensioactivos son estabilizadores de emulsión muy efectivos. La elección y cantidad de los tensioactivos de emulsificación se seleccionan para dar una emulsión inversa de monómeros para la polimerización. Para proporcionar materiales excepcionales se usan tensioactivos de emulsificación poliméricos de dos y tres bloques. Cuando se usan los tensioactivos de emulsificación poliméricos de dos y tres bloques en la cantidad necesaria se originan polímeros excepcionales que  
 20 presentan características excepcionales, como se describe en las solicitudes WO 03/050152 A1 y US 2004/0143039 A1, cuyos contenidos totales se incorporan como referencia en la presente memoria. Ejemplos de tensioactivos poliméricos de dos y tres bloques incluyen, pero sin carácter limitativo, copolímeros de dos o tres bloques basados en derivados poliésteres de ácidos grasos y poli(óxido de etileno), como Hypermer<sup>®</sup> B246SF, un producto de Uniquema, New Castle, DE; copolímeros de dos o tres bloques basados en poli(isobutileno-anhídrido succínico) y poli(óxido de etileno); productos de la reacción de óxido de etileno y óxido de propileno con etilendiamina; mezclas de cualquiera de los anteriores, etc. Preferiblemente los copolímeros de dos y tres bloques se basan en derivados poliésteres de ácidos grasos y poli(óxido de etileno). Cuando se usa un tensioactivo de tres bloques, es preferible que el tribloque contenga dos regiones hidrófobas y una región hidrófila, por ejemplo, hidrófoba-hidrófila-hidrófoba. Preferiblemente se seleccionan uno o más tensioactivos para obtener un valor específico de la relación HLB.

25 La cantidad (basada en porcentaje en peso) de tensioactivo de dos o tres bloques depende de la cantidad de monómero usado para formar el polímero asociativo. La relación de tensioactivo de dos o tres bloques a monómero es por lo menos aproximadamente 3 a 100. La relación de tensioactivo de dos o tres bloques a monómero puede ser mayor que 3 a 100 y preferiblemente es por lo menos aproximadamente 4 a 100, más preferiblemente 5 a 100 y aún más preferiblemente aproximadamente 6 a 100. El tensioactivo de dos o tres bloques es el tensioactivo principal del sistema de emulsificación.

30 Se puede añadir un tensioactivo de emulsificación secundario para facilitar la manipulación y procesamiento, mejorar la estabilidad de la emulsión o alterar la viscosidad de la emulsión. Ejemplos de tensioactivos de emulsificación secundarios incluyen, pero sin carácter limitativo, ésteres de ácidos grasos y sorbitol, como monoestearato de sorbitol, siendo un ejemplo Atlas G-946, un producto de Uniquema, New Castle, DE; ésteres etoxilados de ácidos grasos y sorbitol; ésteres polietoxilados de ácidos grasos y sorbitol; aductos de óxido de etileno y/u óxido de propileno con alcoholes o ácidos grasos de cadena larga; copolímeros mixtos de bloques de óxido de etileno/óxido de propileno; alcanolaminas, sulfosuccinatos, etc. y mezclas de los mismos.

35 La polimerización de la emulsión inversa se puede realizar de cualquier manera conocida por los expertos en la técnica. Se pueden encontrar ejemplos, entre otras referencias, en Allcock y Lampe, *Contemporary Polymer Chemistry*, Englewood Cliffs, New Jersey, Prentice-Hall, 1981, capítulos 3-5.

40 Como se practica en la técnica, la polimerización de una emulsión inversa se inicia usando uno de varios tipos de iniciadores. Convencionalmente, se añade el iniciador y se deja que transcurra la reacción, frecuentemente con exotermia, durante un periodo de horas. Esta única introducción de iniciador inicia la reacción, que continúa hasta que se hayan consumido todos los radicales. En el momento en que cesa la reacción, la mayor parte del monómero (más de 95%) se ha incorporado en el polímero. Sin embargo, puede quedar monómero residual a niveles de decenas a miles de partes por millón (ppm), sobre base molar. Se añade una segunda parte alícuota de iniciador, frecuentemente mayor, para polimerizar el monómero residual remanente (operación denominada frecuentemente agotamiento). Esta etapa produce material de peso molecular menor. Se pueden añadir parte(s) alícuota(s) adicional(es) para reducir la cantidad de monómero a un nivel de varios cientos de ppm, sobre base molar. Esta operación también se considera agotamiento.

50 Métodos alternativos implican la adición continua, durante la polimerización, de la mayor parte de iniciador, una segunda adición de una mezcla de monómeros e iniciador después de que se haya polimerizado la carga inicial del reactor y la adición de mezclas de iniciador y reguladores específicos de la polimerización.

55 El proceso de la presente invención se diferencia de otras prácticas estándar en que se añade más de una y hasta cinco partes alícuotas discretas de iniciador a intervalos durante las dos primeras horas de la reacción. Para los fines de esta invención, la mezcla del iniciador se añade a la mezcla de polimerización sin ningún material adicional. La mezcla del iniciador es una mezcla del iniciador con un disolvente portador. No se añade monómero adicional con el iniciador ni una vez iniciada la polimerización. Por ejemplo, una reacción típica o estándar de polimerización puede implicar la introducción de la parte alícuota inicial de iniciador, seguida de un tiempo de reacción de 4 horas, sin añadir iniciador adicional durante el periodo de reacción de 4 horas durante el que reacciona más del 90% del monómero. En general, se añade a la mezcla de reacción una parte alícuota final de iniciador después de este

período de reacción de 4 horas, cuando se considera que la reacción se ha completado (ha reaccionado más del 95%), para agotar el monómero residual. En la presente invención se añade más de una parte alícuota de iniciador durante el período de reacción antes de la adición de una parte alícuota de agotamiento. Estas son adiciones separadas no relacionadas con el agotamiento final del monómero. Por ejemplo, se añade la primera parte alícuota de iniciador para iniciar la polimerización y se puede añadir una segunda parte alícuota de iniciador después de 1 hora y una tercera parte alícuota de iniciador después de 2 horas. La actividad inventiva está en el uso de hasta 5, preferiblemente hasta 3 y más preferiblemente 2 partes alícuotas adicionales de iniciador durante las dos primeras horas de la reacción para crear radicales nuevos mientras hay presente una cantidad significativa de monómero en la carga, garantizando que la mayor parte de monómero ha reaccionado formando un producto de masa molecular alta utilizable en cualquier aplicación.

En una realización de la invención, se añade la parte alícuota inicial de iniciador para iniciar la reacción de polimerización. Se prefiere realizar una o más adiciones discretas de iniciador cuando la reacción de polimerización se ha completado en una extensión de aproximadamente 1 a aproximadamente 90%. Se pueden realizar una o más adiciones discretas de iniciador cuando la reacción de polimerización se ha completado en una extensión de aproximadamente 5 a aproximadamente 80%. Se pueden realizar una o más adiciones discretas de iniciador cuando la reacción de polimerización se ha completado en una extensión de aproximadamente 5 a aproximadamente 60%. Se pueden realizar una o más adiciones discretas de iniciador cuando la reacción de polimerización se ha completado en una extensión de aproximadamente 10 a aproximadamente 60%. Porcentaje en que la reacción se ha completado significa el porcentaje de los monómeros iniciales que se han incorporado formando cadenas del polímero. Se pueden añadir partes alícuotas adicionales de iniciador durante el período de reacción y al final del período de reacción.

En una realización de la invención, se añade la parte alícuota inicial de iniciador para iniciar la reacción de polimerización. Cuando la reacción de polimerización se ha completado en una extensión de aproximadamente 5 a aproximadamente 50% se realiza una segunda adición discreta de iniciador a la mezcla de reacción y cuando la reacción de polimerización se ha completado en una extensión de aproximadamente 15 a aproximadamente 60% se realiza una nueva adición discreta de iniciador a la mezcla de reacción. Se pueden realizar adiciones discretas adicionales de iniciador durante el período de reacción y al final del período de reacción.

En otra realización de la invención, se añade la parte alícuota inicial de iniciador para iniciar la reacción de polimerización. Cuando la reacción de polimerización se ha completado en una extensión de aproximadamente 30 a aproximadamente 75% se realiza una segunda adición discreta de iniciador a la mezcla de reacción y cuando la reacción de polimerización se ha completado en una extensión de aproximadamente 50 a aproximadamente 90% se realiza una tercera adición discreta de iniciador a la mezcla de reacción. Se pueden realizar adiciones discretas adicionales de iniciador durante el período de reacción y al final del período de reacción.

En otra realización de la invención, puede haber hasta 5 o más adiciones de partes alícuotas de iniciador a la mezcla de reacción durante el transcurso de la reacción, distintas de la parte alícuota inicial que inicia la reacción de polimerización. Después de la adición de la parte alícuota inicial de iniciador para iniciar la reacción de polimerización puede haber como mínimo 1 o más adiciones de parte alícuota de iniciador, preferiblemente dos adiciones de parte alícuota de iniciador. Durante el transcurso de la reacción puede haber hasta 6 adiciones diferentes de parte alícuota de iniciador a la mezcla de reacción, además de la adición inicial que inicia la reacción de polimerización.

Varias adiciones discretas del iniciador de radicales libres tienen una influencia significativa sobre las propiedades del polímero. El iniciador influye sobre la velocidad a la que se forman radicales libres y/o sobre la concentración relativa de radicales. Sin estar ligado por teoría alguna, se cree que esto, a su vez, puede influir sobre la masa molar, composición y otras propiedades físicas del polímero. Además, la velocidad a la que se forman radicales libres, la concentración relativa de radicales y/o la reactividad del iniciador pueden influir sobre la cantidad de iniciador usado, lo cual, a su vez, puede afectar a la masa molar y a otras propiedades físicas del polímero.

Típicamente el polímero asociativo se diluye en el sitio de aplicación para producir una solución acuosa de 0,1 a 1% de copolímero activo. Esta solución diluida del polímero asociativo se añade después al proceso de fabricación de papel para afectar a la retención y drenaje. El polímero asociativo se puede añadir a pasta densa o a pasta diluida, preferiblemente a pasta diluida. El copolímero asociativo se puede añadir en un solo punto de alimentación o se puede dividir para alimentarlo simultáneamente en dos o más puntos distintos de alimentación. Puntos típicos de adición incluyen punto(s) antes de la bomba de alimentación a máquina, después de la bomba de alimentación a máquina y antes del depurador a presión o después del depurador a presión.

El polímero asociativo de la presente invención se puede añadir en cualquier cantidad eficaz para conseguir el nivel deseado de floculación. Preferiblemente el polímero asociativo se emplea en una cantidad de por lo menos aproximadamente 0,03 a aproximadamente 0,5 kg de copolímero activo por tonelada métrica de pasta de celulosa, basado en el peso seco de la pasta. La concentración de copolímero es preferiblemente de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 0,5 de copolímero activo por tonelada métrica de pasta seca de celulosa. Más preferiblemente el copolímero se añade en una cantidad de aproximadamente 0,05 a 0,4 kg por tonelada métrica de pasta seca de

celulosa y aún más preferiblemente en una cantidad de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,3 kg por tonelada métrica de pasta seca de celulosa.

El polímero asociativo de la presente invención se puede usar con uno o más componentes adicionales o segundos componentes. El componente adicional o segundo componente se puede seleccionar de varios materiales.

5 Como componente adicional o segundo componente se pueden usar materiales silíceos. El material silíceo puede ser cualquiera de los materiales seleccionados del grupo que consiste en partículas basadas en sílice, microgeles de sílice, sílice amorfa, sílice coloidal, sílice coloidal aniónica, soles de sílice, geles de sílice, polisilicatos, ácido polisilícico, etc. Estos materiales se caracterizan por su elevada superficie específica, elevada densidad de carga y tamaño de partículas submicrométrico.

10 Este grupo de materiales silíceos incluye dispersiones coloidales estables de partículas amorfas esféricas de sílice, denominadas en la técnica "soles de sílice". El término "sol" se refiere a una dispersión coloidal estable de partículas amorfas esféricas. Los geles de sílice son cadenas tridimensionales de agregados de sílice, que comprenden cada una varias partículas de soles de sílice amorfa y que también se pueden usar en sistemas de adyuvantes de retención y drenaje. Las cadenas de agregados pueden ser lineales o ramificadas. Los soles y geles de sílice se preparan polimerizando ácido silícico monomérico en una estructura cíclica que origina soles de sílice amorfa discreta de ácido polisilícico. Estos soles de sílice pueden reaccionar más produciendo una red de gel tridimensional. Las diversas partículas de sílice (soles, geles, etc.) pueden tener un tamaño total de 5-50 nm. También se puede usar sílice coloidal aniónica.

20 Otro tipo de partícula inorgánica usada es arcilla. El término "arcilla" se aplica a una serie de grupos de minerales considerados como filosilicatos, una subclase de silicatos. Las arcillas incluyen por lo tanto, cloritas, illitas, caolinitas, montmorillonitas y esmectitas.

25 "Bentonita" es un término aplicado en la técnica a una clase de materiales, típicamente agregados de dos o más minerales. Estos agregados de minerales existen en la naturaleza aunque se les puede someter a un proceso físico y/o químico para modificar sus propiedades. Un componente importante, debido a sus interacciones con agua, es una esmectita. Las esmectitas son partículas tridimensionales de hasta 300 nm de longitud, con un espesor fino uniforme menor que 1 nm, y están compuestas de silicio, oxígeno, y un ion metálico, típicamente aluminio y/o magnesio. La bentonita, la arcilla más común usada comercialmente en retención y drenaje, es una montmorillonita. Típicamente una montmorillonita es la esmectita usada para preparar partículas coloidales de bentonita. La montmorillonita tiene una estructura dioctaédrica y una fuerte carga negativa en agua. Es su elevada carga aniónica, doble capa eléctrica en solución y pequeño tamaño de partículas lo que hace a la montmorillonita una partícula coloidal.

30 Se puede usar cualquier partícula inorgánica, incluidos, pero sin carácter limitativo, hidróxido de aluminio y perlita.

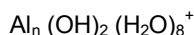
35 Un componente adicional o segundo componente alternativo del sistema de retención y drenaje puede ser un micropolímero orgánico o microperla. Los micropolímeros orgánicos son materiales poliméricos orgánicos iónicos reticulados. Son copolímeros de un monómero no iónico, un monómero iónico y un agente de reticulación. Además, el monómero iónico puede ser aniónico o catiónico. El uso de monómeros aniónicos y catiónicos origina materiales anfóteros. Los micropolímeros se forman típicamente por polimerización de monómeros etilénicamente mono- y diinsaturados, que pueden ser aniónicos, catiónicos o no iónicos. Para preparar estos materiales se usa típicamente polimerización en emulsión inversa. Un ejemplo de micropolímero es Polyflex<sup>®</sup> CP.3 (Ciba Speciality Chemicals, Tarrytown, NY).

40 Otro componente adicional o segundo componente alternativo del sistema de retención y drenaje puede ser uno o más de una serie de materiales poliméricos iónicos o polielectrolitos. Los expertos en la técnica denominan frecuentemente a estos materiales coagulantes o floculantes, espesantes, resinas de resistencia en húmedo, resinas de resistencia en seco y aditivos de control de la reología. Se contempla que cualquier polielectrolito soluble o dispersable en agua se puede usar combinado con el polímero asociativo. El material puede ser un único material o una mezcla de materiales. Estos materiales pueden diferir en su naturaleza química (que depende de su composición de monómeros), naturaleza de la funcionalidad iónica, cantidad de funcionalidad iónica, distribución de la funcionalidad iónica a lo largo de la cadena del polímero y naturaleza física del polímero (como peso molecular, densidad de carga y estructura secundaria/terciaria).

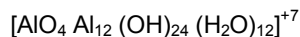
45 Otro componente adicional o segundo componente alternativo del sistema de retención y drenaje puede ser uno de varios compuestos de aluminio, particularmente alúmina (sulfato de aluminio). Ejemplos de materiales incluyen, pero sin carácter limitativo, cloruro de aluminio, clorhidrato de aluminio (ACH), poli(silicato-sulfato) de aluminio (PASS) y policloruro de aluminio (PAC). PAC es el nombre dado a un complejo de poli(cloruro-hidróxido) de aluminio que tiene la fórmula general

55 
$$Al_n(OH)_m Cl_{3n-m}$$

El PAC más sencillo es un dímero, que tiene la fórmula



Aunque la fórmula aceptada de los polímeros es



5 Otro componente adicional o segundo componente alternativo del sistema de retención y drenaje es poli(vinilamina), un copolímero producido típicamente por polimerización de n-vinilformamida, seguida de hidrólisis para formar la amina. El material se puede hidrolizar usando condiciones ácidas o básicas. Se prefiere la hidrólisis básica. El grado de hidrólisis, y la densidad de carga resultante, se puede variar controlando la reacción de hidrólisis. También se puede preparar poli(vinilamina) por copolimerización de vinilformamida y comonómeros, incluidos los relacionados anteriormente. Se pueden utilizar otras rutas de síntesis de poli(vinilamina).

10 Otro componente adicional o segundo componente alternativo del sistema de retención y drenaje es almidón y derivados de almidón. Almidón es el nombre común de un polímero de glucosa que contiene enlaces  $\alpha$ -1,4. El almidón es un material que existe en la naturaleza; este hidrato de carbono se puede encontrar en las hojas, tallos, raíces y frutos de la mayor parte de las plantas. Los orígenes comerciales de almidón incluyen, pero sin carácter limitativo, las semillas de granos de cereales (maíz, trigo, arroz, etc.) y ciertas raíces (patata, tapioca, etc.). El almidón se denomina indicando el vegetal del que se origina. Así, por ejemplo, se denomina almidón de maíz, almidón de patata, almidón de tapioca, almidón de arroz, almidón de trigo, etc.

15 La glucosa está compuesta de carbono, hidrógeno y oxígeno en la proporción de 6:10:5 ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ ), perteneciendo a la clase de compuestos orgánicos denominados hidratos de carbono. El almidón puede ser considerado como un polímero de condensación de la glucosa.

20 La mayoría de los almidones consisten en un mezcla de dos tipos de polisacáridos: amilosa, un polímero esencialmente lineal, y amilopectina, un polímero muy ramificado. Las cantidades relativas de amilosa y amilopectina varían con el origen, siendo la relación de amilosa a amilopectina de 17:83 en el almidón de tapioca, 21:79 en el almidón de patata, 28:72 en el almidón de maíz y 0:100 en el almidón de maíz céreo. Aunque estas son las relaciones típicas que se encuentran en los almidones, la presente invención contempla que cualquier relación de amilosa a amilopectina puede ser útil en la presente invención.

25 La amilosa es un polímero lineal que consiste en una cadena de unidades de glucosa unidas entre sí por enlaces  $\alpha$ -1,4. El peso molecular puede variar de aproximadamente 30.000 a aproximadamente 1.000.000.

30 La amilopectina es una estructura muy ramificada de cadenas cortas de amilosa que tienen un peso molecular de aproximadamente 2.000 a aproximadamente 10.000 unidades mediante enlaces  $\alpha$ -1,4 formando un polímero muy complejo de peso molecular muy alto (10.000.000 a 100.000.000).

35 Las plantas sintetizan el almidón y lo acumulan en gránulos que son distintivos de cada planta. Los gránulos se separan de la planta mediante procesos de molienda y trituración. Los gránulos son insolubles en agua fría y deben ser calentados a una temperatura crítica para que se hinchen y rompan permitiendo que el polímero se disuelva formando una solución.

40 El almidón puede ser modificado para proporcionar propiedades específicas valiosas en aplicaciones seleccionadas. Esto incluye modificación de la estructura física y química del material. La modificación física incluye la reducción del peso molecular, que lo más frecuentemente se consigue por hidrólisis. Estos materiales modificados se denominan frecuentemente almidones derivatizados o derivados de almidón.

45 Las modificaciones químicas incluyen, pero sin carácter limitativo, reacciones que originan almidones oxidados, como reacción con hipoclorito; reacciones para formar almidón reticulado usando agentes de reticulación como epiclorhidrina, trimetafosfato sódico, isocianatos o N,N-metilenobis(acrilamida); reacciones para formar ésteres de almidón, como reacción con ácido acético o anhídrido succínico; reacciones para formar hidroxialquilalmidones, como reacción con óxido de etileno u óxido de propileno; reacciones para formar monoésteres fosfatos, como reacción con tripolifosfato sódico; reacciones para formar almidones catiónicos, como reacción con cloruro de dietilaminoetilo, aminas terciarias y epiclorhidrina o etilenamina; reacciones para formar dialdehído-almidón, como oxidación ácida; xantatos de almidón, etc. Para los fines de esta invención, puede ser útil cualquier tipo de almidón modificado químicamente.

50 Otro componente adicional o segundo componente alternativo del sistema de retención y drenaje es un material inorgánico, frecuentemente, aunque no necesariamente, denominado un mineral. Estos materiales incluyen pero sin carácter limitativo, arcilla, carbonato cálcico, talco, dióxido de titanio, sílice de diatomeas, sulfato cálcico, óxido de cinc y zeolitas. Estos materiales se pueden encontrar en la naturaleza o ser sintetizados mediante un proceso químico. Además, los materiales pueden ser modificados mediante tratamiento físico o químico. Se pueden hacer en estos materiales tratamientos físicos y químicos, secuencial o simultáneamente. El carbonato cálcico puede ser molido o precipitado.

55

Las zeolitas son sólidos cristalinos microporosos con estructuras bien definidas. Contienen, en general, átomos de silicio, aluminio y oxígeno. Las zeolitas pueden ser naturales, sintéticas o modificadas.

Otro componente adicional o segundo componente alternativo del sistema de retención y drenaje puede ser otro polímero compatible con agua. "Compatible con agua" significa que el polímero puede ser soluble en agua, hinchable en agua o dispersable en agua.

El término "soluble en agua" se usa para indicar que el polímero se disuelve en el disolvente, no quedando en el disolvente material sólido visible. La solubilidad de un polímero en un disolvente se produce cuando la energía libre de mezclado es negativa. Ejemplos de materiales solubles en agua incluyen, pero sin carácter limitativo, exudados o gomas, extractos, materiales naturales, materiales naturales modificados o materiales sintéticos. Un ejemplo de exudado o goma es goma de tragacanto. Un ejemplo de extracto es pectina. Un ejemplo de material natural es guar. Un ejemplo de material natural modificado es celulosa derivatizada, como metilcelulosa. Un ejemplo de material sintético es poli(ácido acrílico). Los polímeros sintéticos pueden estar compuestos de uno o más monómeros seleccionados para proporcionar al polímero final propiedades específicas.

Polímeros hinchables en agua son polímeros que pueden embeber el disolvente acuoso e hincharse en una extensión determinada. Este comportamiento de hinchamiento depende de una serie de factores incluida, aunque sin carácter limitativo, la reticulación. Así, las interacciones entre polímero y disolvente son limitadas y, aunque se obtenga una solución homogénea visible, no se puede conseguir una dispersión molecular uniforme. Un ejemplo es un polímero reticulado, siendo ejemplos específicos polímeros y copolímeros de ácido acrílico usados en la técnica como absorbentes o superabsorbentes. Estos pueden ser compatibles con agua y dispersables en agua.

Materiales compatibles con agua son materiales que no son solubles en agua pero no se separan en fases. Típicamente estos materiales tienen una superficie modificada que les permite permanecer como material en partículas discretas que se suspenden en agua o se pueden hacer dispersables por adición de otros materiales. Ejemplos incluyen partículas de látex, emulsiones aceite en agua y arcillas o pigmentos dispersos.

Otro componente adicional o segundo componente alternativo del sistema de retención y drenaje pueden ser sales metálicas, incluidas, pero sin carácter limitativo, sales de magnesio, calcio, bario, hierro, cobalto, níquel, cobre, cinc, aluminio y silicio. Las sales simples consisten en iones positivos y negativos en una disposición estructural que origina la distancia mínima entre los dos iones con apantallamiento máximo de cargas similares unas de otras. Una sal de un metal dado puede ser, dependiendo de su composición, soluble o insoluble. La solubilidad en medios acuosos puede ser afectada por la temperatura, pH y presencia de otros materiales. Se prefiere usar sales solubles.

Los materiales solubles pueden interactuar con otro material iónico en solución, modificando sus propiedades y actividad en aplicaciones específicas. Estas especies pueden mediar la actividad de otro material, actuando de muchas maneras incluidas, pero sin carácter limitativo, formación de puentes y neutralización. La influencia de estas especies puede ser particularmente significativa en el caso de polielectrolitos porque la presencia de iones de una sal puede afectar notablemente a la estructura del polímero en solución y a su densidad de carga. Un ejemplo de sales solubles modificadas es producir un silicato metálico soluble, como se describe en las patentes de Estados Unidos 6.379.501 y 6.358.365. Estas patentes describen la combinación de un silicato de catión monovalente y iones metálicos divalentes en un medio acuoso para formar un complejo de silicato metálico soluble en agua. El complejo contiene por lo menos un compuesto de aluminio y por lo menos un silicato soluble en agua. El silicato soluble en agua puede ser un silicato de catión monovalente y iones metálicos divalentes. La relación molar de compuesto de aluminio a silicato soluble en agua, basada en  $Al_2O_3$  y  $SiO_2$ , es de aproximadamente 0,1 a 10, preferiblemente de aproximadamente 0,2 a 5 y más preferiblemente de aproximadamente 0,5 a 2.

Ejemplos de sales metálicas útiles en la presente invención incluyen, pero sin carácter limitativo, silicatos metálicos, cloruro de hierro (II),  $FeCl_3$  anhidro,  $ZnSO_4 \cdot 4H_2O$ ,  $MgCl_2$  y combinaciones de los mismos.

Otro componente adicional o segundo componente alternativo del sistema de retención y drenaje son materiales orgánicos cíclicos. Uno de los aspectos excepcionales de estos materiales es su aptitud para formar un complejo con otras moléculas o iones, típicamente de peso molecular bajo. Estas interacciones han sido denominadas química de "huésped-hospedante", siendo los materiales cíclicos el hospedante y la molécula más pequeña el huésped que forma un complejo en el que éste asume una posición dentro del "hospedante" anular. Ejemplos de estos compuestos, denominados también, compuestos macrocíclicos, incluyen, pero sin carácter limitativo, éteres corona, ciclodextrinas y antibióticos macrocíclicos.

Los éteres corona son oligómeros cíclicos de etilenglicol que comprenden carbono, hidrógeno y oxígeno. Cada átomo de oxígeno está unido a dos átomos de carbono originando un anillo similar a una corona. Estas moléculas son tales que átomos de ciertos elementos metálicos, como sodio y potasio, se unen a los átomos expuestos de oxígeno del anillo secuestrándolos. Estos materiales, debido a su química y al tamaño del anillo, son muy selectivos hacia moléculas específicas.

Las ciclodextrinas son derivados cíclicos de almidón que existen en la naturaleza o pueden ser sintetizados usando enzimas, como ciclomaltodextrina glucosiltransferasa. Las ciclodextrinas naturales se denominan  $\alpha$ -,  $\beta$ - y  $\gamma$ -ciclodextrinas. Las ciclodextrinas forman complejos estables con otros compuestos.

Antibiótico macrocíclico es un término dado a una serie de compuestos cíclicos con actividad antibiótica. Ejemplos de antibióticos macrocíclicos incluyen, pero sin carácter limitativo, rifamicina, vancomicina y ristocetina A.

5 Otro componente adicional o segundo componente alternativo del sistema de retención y drenaje puede ser uno de varios materiales basados en silicona. Un ejemplo es aceite de silicona, un término aplicado originalmente a poli(dimetilsiloxano), un fluido transparente. Otros materiales similares incluyen, pero sin carácter limitativo, poli(fenilmetilsilicona) y poli(tetrametiltetrafenilsiloxano).

10 Otro componente adicional o segundo componente alternativo del sistema de retención y drenaje es un agente formador de puentes basado en un metal, como aluminio, titanio o circonio. Estos materiales actúan reaccionando con otros materiales y pueden interactuar con varios sitios formando puentes entre las cadenas del polímero. El puente se puede formar a través de grupos hidroxilo, amino, amido, carbonilo o tiol. Estas reacciones de formación de puentes son útiles en control de la viscosidad y modificación de la superficie. Los titanatos y circonatos orgánicos se usan en recubrimientos de aumento, tintas de impresión y adhesivos.

15 Los ésteres titanatos y circonatos son ejemplos de estos materiales, siendo los más comunes los ésteres de tetraalquilo. Grupos alquilo adecuados para titanatos y circonatos orgánicos incluyen, pero sin carácter limitativo, los grupos isopropilo, butilo y etilhexilo.

Como agentes de formación de puentes también se pueden usar quelantes orgánicos. Los quelantes pueden comprender acetato de acetilo, acetoacetato de etilo, lactato, glicolato y derivados de trietanolamina. Ejemplos de estos materiales se comercializan bajo el nombre comercial de Tyzor (DuPont, Wilmington, DE).

20 También se pueden usar carbonatos de circonio, de los que el más común es carbonato de circonio y amonio. El carbonato de circonio y amonio se usa como agente de formación de puentes e insolubilizador en la industria papelera.

25 El componente adicional o segundo componente del sistema de retención y drenaje se puede añadir en cantidades de hasta 0,5 g de material activo por tonelada métrica de pasta de celulosa, basada en peso seco de la pasta, siendo la proporción de polímero asociativo a segundo componente de 1:1 a 100:1. Se contempla poder usar más de un segundo componente en el sistema de fabricación de papel.

30 Opcionalmente los materiales silíceos antes citados se pueden usar como componente adicional o tercer componente del sistema de retención y drenaje usado en la fabricación de papel y cartón junto con los otros componentes adicionales o segundos componentes. El material silíceo puede ser cualquiera de los materiales seleccionados del grupo que consiste en partículas basadas en sílice, microgeles de sílice, sílice amorfa, ácido polisilícico, etc. Estos materiales se caracterizan por su elevada superficie específica, elevada densidad de carga y tamaño de partículas submicrométrico.

35 Este grupo incluye dispersiones coloidales estables de partículas esféricas amorfas de sílice, denominadas en la técnica soles de sílice. El término "sol" se refiere a una dispersión coloidal estable de partículas esféricas amorfas. Los geles de sílice son cadenas tridimensionales de agregados de sílice, que comprenden cada una varias partículas amorfas de sílice, y que también se pueden usar en sistemas de retención y drenaje. Las cadenas pueden ser lineales o ramificadas. Los soles y geles de sílice se preparan polimerizando ácido silícico monomérico en una estructura cíclica que origina soles de sílice amorfa discreta de ácido polisilícico. Estos soles de sílice pueden reaccionar más produciendo una red tridimensional. Las diversas partículas de sílice (soles, geles, etc.) pueden tener un tamaño total de 5-50 nm. También se puede usar sílice coloidal aniónica.

40 El material silíceo usado como componente adicional o tercer componente se puede añadir a la suspensión celulósica en una cantidad de por lo menos 0,005 kg por tonelada métrica basada en peso seco de la suspensión celulósica. La cantidad de material silíceo puede ser tan alta como 50 kg por tonelada métrica. Preferiblemente, la cantidad de material silíceo es de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 25 kg por tonelada métrica. Aún más preferiblemente, la cantidad de material silíceo es de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 5 kg por tonelada métrica basada en el peso seco de la suspensión celulósica.

45 Opcionalmente, un componente adicional del sistema de retención o drenaje puede ser un floculante convencional. Éste puede ser un tercer o cuarto componente. Un floculante convencional es generalmente un copolímero lineal catiónico o aniónico de acrilamida. El componente adicional del sistema de retención y drenaje se añade junto con el compuesto de aluminio y el polímero asociativo para proporcionar un sistema de varios componentes que mejora la retención y drenaje.

55 El floculante convencional puede ser un polímero aniónico, catiónico o no iónico. Los monómeros iónicos son los usados más frecuentemente para preparar copolímeros con un monómero no iónico, como acrilamida. Se pueden proporcionar estos polímeros mediante una diversidad de procesos de síntesis, incluidas, pero sin carácter limitativo, polimerización en suspensión, dispersión e emulsión inversa. En el caso del último proceso, también se puede usar una microemulsión.

Los comonómeros del floculante convencional pueden estar presentes en cualquier proporción. El copolímero resultante puede ser no iónico, catiónico, aniónico o anfótero (contiene carga catiónica y aniónica).

5 Otros componentes adicionales que pueden ser parte del sistema de la invención son compuestos de aluminio, como alúmina (sulfato de aluminio), polisulfato de aluminio, policloruro de aluminio y clorohidrato de aluminio. Este material puede ser considerado como un tercer, cuarto o quinto componente del sistema.

10 Los componentes de un sistema de retención y drenaje se pueden añadir de modo sustancialmente simultáneo a la suspensión celulósica. El término "sistema de retención y drenaje" se usa en la presente memoria para abarcar dos o más materiales diferentes añadidos a la suspensión de pasta papelera para proporcionar mejor retención y drenaje. Por ejemplo, los componentes se pueden añadir a la suspensión celulósica por separado, en la misma etapa o punto de dosificación o en etapas o puntos de dosificación diferentes. Cuando los componentes del sistema de la invención se añaden simultáneamente, cualquiera de los dos o más materiales se puede añadir en forma de mezcla. La mezcla se puede formar in situ combinando los materiales en el punto de dosificación o en la tubería de alimentación al punto de dosificación. Alternativamente, el sistema de la invención comprende una mezcla preformada de los materiales. En una forma alternativa de la invención, los componentes del sistema de la invención se añaden secuencialmente. Entre los puntos de adición de los componentes puede o no puede estar presente un punto de cizallamiento. Los componentes se pueden añadir en cualquier orden.

20 El sistema de la invención se añade típicamente al proceso de fabricación de papel para afectar a la retención y drenaje. El sistema de la invención se puede añadir a la pasta densa o a la pasta diluida, preferiblemente a la pasta diluida. El sistema se puede añadir en un punto de alimentación o puede ser dividido para añadirlo simultáneamente en dos o más puntos distintos de alimentación. Puntos típicos de adición a la pasta incluyen punto(s) antes de la bomba de alimentación a máquina, después de la bomba de alimentación a máquina y antes del depurador a presión o después del depurador a presión.

25 El copolímero asociativo de la invención proporciona mejores propiedades de retención y drenaje que polímeros similares preparados sin usar peróxido de lauroilo al inicio de la polimerización. El copolímero asociativo de la invención proporciona una mejora de la retención de por lo menos 3 por ciento, preferiblemente de por lo menos 5 por ciento. El copolímero asociativo de la invención proporciona una mejora del tiempo de drenaje de por lo menos 5 por ciento, preferiblemente de por lo menos 7 por ciento y más preferiblemente de por lo menos 10 por ciento.

### Ejemplos

#### Ejemplo 1 (ejemplo comparativo)

30 Se cargó un matraz de reacción adecuado equipado con agitador mecánico vertical, termómetro, tubo de burbujeo de nitrógeno y condensador con una fase oleosa de aceite de parafina (139,72 g, aceite Escaid 110, Exxon Mobil, Houston, TX) que contenía tensioactivos (10,00 g de Hypermer<sup>®</sup> B246SF, Uniquema, New Castle, DE) y 5,00 g de monooleato de sorbitol.

35 Se preparó por separado una fase acuosa que comprendía 50% en peso de solución de acrilamida (AAm) en agua (129,13 g, 50% molar basada en monómero total), agua desionizada (106,91 g) y solución del quelante Versenex 80 (Dow Chemical) (0,69 g). El pH de la solución acuosa se ajustó a aproximadamente 5-6 con una solución de NaOH del 50%.

40 Después se añadió la fase acuosa a la fase oleosa mezclando simultáneamente con un homogeneizador para obtener una emulsión estable agua en aceite. La emulsión se mezcló después con un agitador de vidrio de 4 paletas, burbujeando nitrógeno durante 60 minutos. Durante el burbujeo de nitrógeno, la temperatura de la emulsión se ajustó a 57±1°C. Después, se cortó el burbujeo y se implementó una camisa de nitrógeno.

45 Se inició la polimerización alimentando una solución del 3% en peso de AIBN en tolueno, correspondiente a una carga inicial de AIBN de 75 ppm, sobre base molar de monómero total. Durante el transcurso de la reacción, la temperatura de la emulsión inversa se mantuvo a 57±1°C. Cuatro horas después de la carga inicial de AIBN, se añadió al reactor en aproximadamente 30 segundos una solución del 3% en peso de AIBN en tolueno, correspondiente a una segunda carga de AIBN de 75 ppm, sobre base molar de monómero total. El contenido del reactor se mantuvo a 57±1°C durante 1,5 horas y después se calentó a 65±1°C en 0,5 horas. Se añadió al reactor en aproximadamente 30 segundos la carga final de AIBN, una solución del 3% en peso de AIBN en tolueno, correspondiente a una carga final de AIBN de 100 ppm, sobre base molar de monómero total. Se continuó la reacción durante aproximadamente una hora después de la carga final de iniciador. Finalmente se enfrió a temperatura ambiente y se recogió el producto.

50 La preparación del copolímero de los ejemplos 2-5 se realizó de acuerdo con el método del ejemplo 1, excepto con los cambios indicados a continuación.

## Ejemplo 2 (ejemplo de referencia)

Se preparó el ejemplo 2 como el ejemplo 1, excepto que las inyecciones de iniciador para iniciar la polimerización y después de cuatro horas de polimerización comprendían soluciones al 3% en peso en tolueno de peróxido de lauroilo (LP) 20 ppm molar, sobre base molar de monómero total.

## 5 Ejemplo 3 (ejemplo de referencia)

Se preparó el ejemplo 3 como el ejemplo 1, excepto que las inyecciones de iniciador para iniciar la polimerización, después de una hora de polimerización y después de cuatro horas de polimerización comprendían soluciones al 3% en peso en tolueno de LP 20 ppm molar, LP 10 ppm molar y 10 ppm molar, sobre base molar de monómero total, respectivamente. Para facilitar la manipulación, la fase orgánica se ajustó a 185 g de Escaid 110, 5,0 g de monooleato de sorbitol y 10,0 g de Hypermer B246SF y la cantidad de agua desionizada añadida a la fase acuosa se redujo a 62,12 g.

## Ejemplo 4

Se preparó el ejemplo 4 como el ejemplo 1, excepto que las inyecciones de iniciador para iniciar la polimerización, después de 60 minutos de polimerización y después de 90 minutos de polimerización comprendían, respectivamente, soluciones del 3% en peso de LP 10 molar, LP 10 molar y LP 20 molar, sobre base molar de monómero total.

Para evaluar el rendimiento de la presente invención, se realizó una serie de ensayos de drenaje utilizando una suspensión sintética alcalina de pasta. Esta suspensión se preparó a partir de hojas de pasta seca comercial de coníferas y frondosas, agua y otros materiales. Primero, se refinó por separado la pasta seca comercial de coníferas y frondosas. Las pastas refinadas se combinaron en un medio acuoso en una proporción de aproximadamente 70 por ciento en peso de pasta de frondosas y 30 por ciento de pasta de coníferas. El medio acuoso utilizado para preparar la suspensión de pasta comprendía una mezcla de agua dura local y agua desionizada para obtener una dureza representativa. Se añadieron sales inorgánicas en cantidades suficientes para proporcionar a este medio una alcalinidad total de 75 ppm como  $\text{CaCO}_3$  y una dureza de 100 ppm como  $\text{CaCO}_3$ . Se introdujo en la suspensión de pasta carbonato cálcico precipitado (PCC) en un porcentaje suficiente para proporcionar una suspensión final que contenía 80% de fibras y 20% de PCC.

La actividad de retención de la invención se determinó usando un vaso Britt. El resultado de este ensayo demuestra la aptitud del ensayo de retención de finos con el vaso Britt para diferenciar adyuvantes de retención por la magnitud de la cantidad de finos retenidos. El vaso Britt usado en el ensayo de retención de finos consiste en un vaso con agitador, un tamiz con malla de 76 micrómetros, una placa soporte y un rotor situado 3,2 mm por encima de la malla, mantenido en su sitio con un separador apropiado. El rotor se usa a una velocidad de 1.000 rpm. Los ensayos de retención se realizan mezclando la suspensión de pasta con el rotor e introduciendo los diversos componentes químicos en la suspensión de pasta, dejando que los componentes individuales se mezclen durante un tiempo especificado antes de añadir el siguiente componente. Se recoge un volumen conocido de filtrado y se mide la turbiedad del filtrado. Después se filtra por segunda vez el filtrado a través de un tamiz con una malla de tamaño menor para determinar el porcentaje de finos que han pasado a través del tamiz con malla de 76 micrómetros.

Los ensayos de drenaje se realizaron mezclando la suspensión de pasta con un mezclador mecánico a una velocidad especificada del mezclador e introduciendo los diversos componentes químicos en la suspensión de pasta, dejando que los componentes individuales se mezclen durante un tiempo especificado antes de añadir el siguiente componente. La actividad de drenaje de la invención se determinó utilizando un ensayo de drenaje bajo vacío (VDT). Los resultados de este ensayo demuestran la aptitud del VDT de diferenciar adyuvantes de drenaje por la magnitud del tiempo de drenaje. El sistema del dispositivo es similar al del ensayo con un embudo Buchner descrito en diversos textos de referencia de filtración (véase, por ejemplo, Perry, *Chemical Engineers Handbook*, 7ª edición, McGraw-Hill, New Cork, 1999, páginas 18-78). El VDT consiste en un embudo filtrante magnético Gelman de 300 ml, una probeta graduada de 250 ml, un dispositivo de desconexión rápida, un colector de agua y una bomba de vacío con un manómetro y regulador.

El ensayo VDT se realiza colocando la bomba de vacío con el manómetro y regulador, fijando el vacío al nivel deseado, típicamente 250 mm de Hg, y colocando el embudo apropiadamente sobre la probeta. A continuación, se carga en un vaso 250 g de suspensión de pasta de 0,5% en peso y se añaden los aditivos requeridos de acuerdo con el programa de tratamiento (por ejemplo, almidón, alúmina y floculantes de ensayo) agitando con un mezclador vertical. La suspensión de pasta se vierte después en el embudo filtrante y se acciona la bomba de vacío poniendo en marcha simultáneamente un cronómetro. La eficacia de drenaje se expresa por el tiempo, en segundos, requerido para obtener 230 ml de filtrado. Valores cuantitativos menores del tiempo de drenaje representan niveles mayores de drenaje o desgote, que es la respuesta deseada.

La tabla 1 ilustra la utilidad de la invención. Las muestras de ensayo se prepararon de la manera siguiente. A la suspensión de pasta preparada como se ha descrito anteriormente se añade en el orden indicado: (1) 5 kg de almidón catiónico (Stalok® 400, AE. Staley, Decatur, IL) por tonelada métrica de pasta (sobre base seca), (2) 2,5 kg de alúmina (sulfato de aluminio octadecahidrato, obtenido de Delta Chemical Corporation, Baltimore, MD, en forma

de solución del 50%) por tonelada métrica de pasta (sobre base seca) y (3) 0,25 kg de PerForm<sup>®</sup> PC8138 (Hercules Incorporated, Wilmington, DE) por tonelada métrica de pasta (sobre base seca). Se añaden después los aditivos de interés indicados en la tabla y preparados en los ejemplos. SP9232 es PerForm<sup>®</sup> SP9232, un adyuvante de retención y drenaje producido bajo ciertas condiciones (véase la solicitud de patente internacional WO 03/050152 A1) por Hercules Incorporated, Wilmington, DE.

Los ejemplos 2-4 demostraron una mejora significativa con respecto al ejemplo comparativo. La sustitución del iniciador AIBN por LP proporciona una mejora en la retención de finos del 5,6% y una mejora en el drenaje del 17,1%. Usando varias adiciones de iniciador se originó un producto con mejor capacidad de retención y con mejoras de drenaje similares en comparación con el ejemplo 2. Es posible optimizar más los tiempos de adición del iniciador. Sin desear estar ligado por teoría alguna, se cree que se prefiere varias adiciones de iniciador en los primeros 90 minutos o cuando la reacción se ha completado en una extensión de aproximadamente 30 a 80%, después de la adición inicial.

En la tabla 1, el módulo de almacenamiento (G') se midió de acuerdo con el método usado en la solicitud de patente de Estados Unidos 2004/143039 A1. Se midió G' a una concentración del polímero de 1,5% en peso y a una frecuencia de 6,3 Hz.

Tabla 1

Resultados de los ensayos de retención y drenaje

Ejemplo	Retención (%) 0,2 kg/Tm	Mejora con respecto al ejemplo 1 (%)	Tiempo de drenaje (s) 0,4 kg/Tm	Mejora con respecto al ejemplo 1 (%)	G' (Pa)
1	76,3	-	16,4	-	256
2	80,6	5,6	13,6	17,1	129
3	88,8	16,4	13,6	17,1	144
4	84,5	10,7	13,8	15,9	

## REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar un polímero asociativo soluble en agua que comprende la fórmula



5 en la que B es un segmento polímero no iónico, formado por la polimerización de uno o más monómeros no iónicos etilénicamente insaturados; F es un segmento polímero aniónico, catiónico, o una combinación de segmento(s) polímeros aniónico(s) y catiónico(s) formado por la polimerización de uno o más monómeros aniónicos y/o catiónicos etilénicamente insaturados, siendo la relación molar B:F de 95:5 a 5:95,

10 siendo el citado método una técnica de polimerización en emulsión de agua-en-aceite que emplea por lo menos un tensioactivo de emulsificación que consiste en por lo menos un tensioactivo no iónico polimérico de dos o tres bloques, en el que la relación del por lo menos un tensioactivo de dos o tres bloques a monómero es por lo menos aproximadamente 3:100 y en el que la técnica de polimerización en emulsión de agua-en-aceite comprende las etapas de:

(a) preparar una solución acuosa de los monómeros,

15 (b) poner en contacto la solución acuosa con un líquido hidrocarbonado que contiene al tensioactivo o mezcla de tensioactivos, para formar una emulsión inversa, y

(c) hacer que el monómero en la emulsión se polimerice mediante polimerización por radicales libres usando como iniciador peróxido de lauroilo en un intervalo de pH de aproximadamente 2 a aproximadamente menos de 7,

20 en el que se añade una primera parte alícuota de iniciador para iniciar la polimerización y se añaden más de una y hasta cinco partes alícuotas de iniciador durante las dos primeras horas de la reacción, antes de cualquier adición de alícuota de agotamiento.

2. El método de la reivindicación 1, donde se añade una primera alícuota de peróxido de lauroilo para iniciar la polimerización y al menos una o más alícuotas adicionales de peróxido de lauroilo cuando la polimerización se ha completado en una extensión de aproximadamente 5 a aproximadamente 90%.

25 3. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el polímero asociativo se forma a partir de monómeros que comprenden por lo menos un monómero no iónico seleccionado del grupo que consiste en acrilamida, metilacrilamida, N,N-dialquilacrilamidas, N-alquilacrilamidas, N-vinilmetacetamida, N-vinilformamida, N-vinilmetilformamida, N-vinilpirrolidona y mezclas de las mismas.

30 4. El método de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el polímero asociativo se forma a partir de monómeros que comprenden además por lo menos un monómero aniónico seleccionado del grupo que consiste en el ácido libre o una sal de ácido acrílico, ácido metacrílico, estirenosulfonato sódico, ácidos 2-acrilamido-2-alquilsulfónicos en los que el grupo alquilo contiene 1 a 6 átomos de carbono, y mezclas de los mismos.

5. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el polímero asociativo es aniónico y el módulo de almacenamiento de una solución de 1,5% de polímero activo, a 6,3 Hz, es mayor que 75 Pa.

35 6. El método de acuerdo con la reivindicación 4, en el que por lo menos un monómero aniónico se selecciona de los ácidos libres o sales de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y mezclas de los mismos.

7. El método de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el polímero asociativo contiene acrilamida y el ácido libre o una sal del ácido acrílico.

8. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el polímero asociativo es catiónico.

40 9. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el polímero asociativo comprende monómeros tanto aniónicos y como catiónicos.

10. El método de acuerdo con la reivindicación 1 ó 7, en el que el copolímero de dos o tres bloques usado como tensioactivo de emulsificación es un copolímero de óxido de etileno y ácido hidroxiesteárico.

45 11. Uso del polímero asociativo obtenible de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 como adyuvante de retención y/o drenaje en un proceso de fabricación de papel.

12. El uso de acuerdo con la reivindicación 11, en el que está presente un segundo material.

50 13. El uso de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el segundo material se selecciona de por lo menos uno de los grupos que comprenden material silíceo, micropolímeros orgánicos, polielectrolitos, almidón o derivados de almidón, compuestos de aluminio, poli(vinilamina), zeolitas, polímeros compatibles con agua, sales metálicas, siliconas y materiales orgánicos cíclicos.