

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 987 934**

51 Int. Cl.:

**D21H 17/54** (2006.01)  
**C09D 139/04** (2006.01)  
**D21H 21/16** (2006.01)  
**C09D 133/26** (2006.01)  
**D21H 17/16** (2006.01)  
**D21H 17/17** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.03.2014 PCT/US2014/022210**  
 87 Fecha y número de publicación internacional: **09.10.2014 WO14164380**  
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.03.2014 E 14779962 (1)**  
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.04.2024 EP 2971349**

54 Título: **Método de uso de polímeros funcionalizados con aldehído para aumentar el rendimiento de la máquina para fabricar papel y mejorar el encolado**

30 Prioridad:

**13.03.2013 US 201313802052**

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

**18.11.2024**

73 Titular/es:

**NALCO COMPANY (100.0%)**  
**1601 West Diehl Road**  
**Naperville, IL 60563, US**

72 Inventor/es:

**BENZ, BRADLEY J.;**  
**JOHNSON, WILLIAM C.;**  
**LIU, MEI;**  
**WILSON, SHAWNEE M.;**  
**GRIMM, MARK y**  
**ST. JOHN, MICHAEL R.**

74 Agente/Representante:

**SÁNCHEZ SILVA, Jesús Eladio**

ES 2 987 934 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Método de uso de polímeros funcionalizados con aldehído para aumentar el rendimiento de la máquina para fabricar papel y mejorar el encolado

5

Campo técnico

La invención se refiere a un método para mejorar el encolado.

10

Antecedentes de la invención

Los agentes de encolado se usan en el proceso de fabricación de papel para aumentar la resistencia de la fibra de madera a la penetración de líquidos. La resistencia a la absorción de líquidos es deseable cuando el producto de papel se moja intencionalmente durante un proceso de conversión (impresión o laminado) o se moja accidentalmente (envases de embalaje o periódicos). El anhídrido alquenil succínico (ASA) es un agente de encolado interno, que se usa comúnmente para tratar las fibras en el proceso de fabricación de papel, al hacerlas más hidrófobas. El encolado interno se refiere al tratamiento de las fibras de madera antes de formar una red húmeda. El ASA es un aceite insoluble en agua que es de naturaleza esencialmente no iónica. Por lo tanto, el ASA debe emulsionarse antes de añadirse al proceso de fabricación de papel. La emulsificación de ASA produce una emulsión de aceite en agua y también cationiza las gotas de emulsión de ASA. Cationizar las gotas de ASA ayuda a promover la estabilidad de la emulsión y ayuda a la retención de ASA. Actualmente se utilizan emulsionantes catiónicos tal como almidones derivatizados y polímeros sintéticos a base de acrilamida como emulsionantes para ASA. El documento US 2008277084 describe emulsiones de encolado de ASA, así como agentes emulsionantes que contienen almidón y un terpolímero de acrilamida/compuesto de amonio cuaternario/glioxal, y una mezcla de ASA que contiene ASA y una mezcla de cotensioactivos de tensioactivo aniónico y tensioactivo no iónico. También se describen procesos para encolar productos de papel con las emulsiones. El documento US 2012103546 se refiere a un aparato, sistema y método para emulsionar aceite y agua que son especialmente útiles para preparar emulsiones acuosas de agentes de encolado para el encolado interno o encolado superficial de papel y cartón o para la inversión de productos poliméricos de emulsión inversa usados para tratar papel y cartón. El documento US 2012103547 se refiere a una composición y un método para mejorar la producción de papel y cartón, más específicamente, a una composición y un método para usar polímeros funcionalizados con aldehído como estabilizador de emulsión para el encolado de emulsiones. Los polímeros funcionalizados con aldehído tienen particular relevancia en el encolado de composiciones de emulsión como reemplazo de los polímeros tradicionales. El documento US 5653915 se refiere a medios y métodos para preparar y aplicar un polímero de anhídrido alquenil succínico "ASA", también conocido como "SIZING", especialmente para su uso en recubrimientos de papel utilizados por la industria de fabricación de papel. El documento US 2011146925 se refiere a formulaciones estabilizadas de polímeros funcionalizados con aldehído y, más específicamente, a formulaciones de polímeros funcionalizados con aldehído estabilizados con una sal inorgánica, un aditivo orgánico o combinaciones de los mismos. Las formulaciones estabilizadas descritas tienen particular relevancia para su uso en la industria de fabricación de papel.

40

A pesar de las tecnologías disponibles, existe la necesidad de mejorar el rendimiento de encolado y la eficiencia de la máquina en procesos de producción de papel. También existe una necesidad industrial en curso en la industria de fabricación de papel de desarrollar formulaciones y métodos de encolado que mejoren el encolado del papel y el cartón y también proporcionen otras mejoras al proceso de fabricación de papel para reducir la necesidad de múltiples productos químicos.

45

Resumen de la invención

La presente invención se refiere a un método para mejorar el encolado en un proceso de fabricación de papel según las reivindicaciones 1 a 12.

50

Resumen de la descripción

En un aspecto, en el presente documento se divulga una emulsión de encolado que incluye a) un agente de encolado, b) un emulsionante y c) un componente acuoso.

55

El agente de encolado es un anhídrido alquenil succínico (ASA).

El emulsionante se selecciona del grupo que consiste en: polímero de poli(DADMAC)/AcAm glioxalado que tiene un contenido de monómero DADMAC del 5 % en moles; polímero de poli(DADMAC)/AcAm glioxalado que tiene un contenido de monómero DADMAC del 5 % en moles y que comprende además  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ; polímero de poli(DADMAC)/AcAm glioxalado que tiene un contenido de monómero DADMAC del 12 % en moles; y polímero de poli(DADMAC)/AcAm glioxalado que tiene un contenido de monómero DADMAC del 12 % en moles y que comprende además  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ . En determinadas realizaciones, el emulsionante es polímero de poli(DADMAC)/AcAm glioxalado que tiene un contenido de monómero DADMAC del 5 % en moles. En determinadas realizaciones, el emulsionante es polímero de poli(DADMAC)/AcAm glioxalado que tiene un contenido de monómero DADMAC del 5 %

65

en moles y que además comprende  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ . En determinadas realizaciones, el emulsionante es polímero de poli(DADMAC)/AcAm glioxalado que tiene un contenido de monómero DADMAC del 12 % en moles. En determinadas realizaciones, el emulsionante es polímero de poli(DADMAC)/AcAm glioxalado que tiene un contenido de monómero DADMAC del 12 % en moles y que además comprende  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ .

5

En determinadas realizaciones, el emulsionante es polímero de poli(DADMAC)/AcAm glioxalado que tiene un peso molecular promedio en peso de al menos aproximadamente 300 kiloDaltons (kD). En determinadas realizaciones, el emulsionante es polímero de poli(DADMAC)/AcAm glioxalado que tiene un contenido de monómero DADMAC del 5 % en moles, teniendo dicho polímero un peso molecular promedio en peso que varía de 1000 kiloDaltons (kD) a aproximadamente 2500 kD. En determinadas realizaciones, el emulsionante es polímero de poli(DADMAC)/AcAm glioxalado que tiene un contenido de monómero DADMAC del 5 % en moles y que además comprende  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ , teniendo dicho polímero un peso molecular promedio en peso que varía de 600 kiloDaltons (kD) a 1500 kD. En determinadas realizaciones, el emulsionante es polímero de poli(DADMAC)/AcAm glioxalado que tiene un contenido de monómero DADMAC del 12 % en moles, teniendo dicho polímero un peso molecular promedio en peso que varía de 500 kiloDaltons (kD) a 2.000 kD. En determinadas realizaciones, el emulsionante es polímero de poli(DADMAC)/AcAm glioxalado que tiene un contenido de monómero DADMAC del 12 % en moles y que además comprende  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ , teniendo dicho polímero un peso molecular promedio en peso que varía de 500 kiloDaltons (kD) a 2.000 kD.

10

15

20

En determinadas realizaciones, la emulsión de encolado tiene un tamaño de partícula mediano menor o igual a 2,5 micrómetros, menor o igual a 2,0 micrómetros, menor o igual a 1,5 micrómetros, menor o igual a 1,4 micrómetros, o menor o igual a 1,3 micrómetros. En determinadas realizaciones, la emulsión de encolado tiene un tamaño de partícula mediano menor o igual a 1,5 micrómetros después de 0 minutos de envejecimiento, menor o igual a 1,5 micrómetros después de 30 minutos de envejecimiento y menor o igual a 1,5 micrómetros después de 60 minutos de envejecimiento.

25

En determinadas realizaciones, la relación de emulsionante a agente de encolado varía de 0,6:1,0 a 1,3:1,0.

En otro aspecto, en el presente documento se divulga un método para mejorar el encolado, comprendiendo el método agregar una cantidad efectiva de una emulsión de encolado a una máquina para fabricar papel en un proceso de fabricación de papel, en donde la emulsión de encolado incluye a) un agente de encolado, b) un emulsionante y c) un componente acuoso.

30

El agente de encolado es un anhídrido alquenil succínico (ASA).

35

En determinadas realizaciones, el emulsionante se selecciona del grupo que consiste en: polímero de poli(DADMAC)/AcAm glioxalado que tiene un contenido de monómero DADMAC del 5 % en moles; polímero de poli(DADMAC)/AcAm glioxalado que tiene un contenido de monómero DADMAC del 5 % en moles y que comprende además  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ; polímero de poli(DADMAC)/AcAm glioxalado que tiene un contenido de monómero DADMAC del 12 % en moles; y polímero de poli(DADMAC)/AcAm glioxalado que tiene un contenido de monómero DADMAC del 12 % en moles y que comprende además  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ . En determinadas realizaciones, el emulsionante es polímero de poli(DADMAC)/AcAm glioxalado que tiene un contenido de monómero DADMAC del 5 % en moles. En determinadas realizaciones, el emulsionante es polímero de poli(DADMAC)/AcAm glioxalado que tiene un contenido de monómero DADMAC del 5 % en moles y que además comprende  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ . En determinadas realizaciones, el emulsionante es polímero de poli(DADMAC)/AcAm glioxalado que tiene un contenido de monómero DADMAC del 12 % en moles. En determinadas realizaciones, el emulsionante es polímero de poli(DADMAC)/AcAm glioxalado que tiene un contenido de monómero DADMAC del 12 % en moles y que además comprende  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ .

40

45

En determinadas realizaciones, la emulsión de encolado tiene un tamaño de partícula mediano menor o igual a 2,5 micrómetros, menor o igual a 2,0 micrómetros, menor o igual a 1,5 micrómetros, menor o igual a 1,4 micrómetros, o menor o igual a 1,3 micrómetros. En determinadas realizaciones, la emulsión de encolado tiene un tamaño de partícula mediano menor o igual a 1,5 micrómetros después de 0 minutos de envejecimiento, menor o igual a 1,5 micrómetros después de 30 minutos de envejecimiento y menor o igual a 1,5 micrómetros después de 60 minutos de envejecimiento.

50

En determinadas realizaciones, la relación de emulsionante a agente de encolado varía de 0,6:1,0 a 1,3:1,0, basándose en el volumen.

55

En determinadas realizaciones, la emulsión de encolado se prepara en una unidad de emulsificación con homogeneizador de alto cizallamiento. La relación en volumen de emulsionante a ASA varía de 0,6:1,0 a 1,0:1,0. El porcentaje del emulsionante en el circuito de turbina varía del 0,25 % al 1,2 %, basándose en sólidos. La emulsión de encolado resultante puede tener un tamaño de partícula mediano ( $D_{50}$ ) de 1,4 micrómetros o menor.

60

En determinadas realizaciones, la emulsión de encolado se prepara en una unidad de emulsificación de turbina de alta presión. La relación en volumen de emulsionante a ASA varía de 0,6:1,0 a 1,3:1,0. El porcentaje del emulsionante

65

en el circuito de turbina varía del 0,5 % al 1,8 %, basándose en sólidos. La emulsión de encolado resultante puede tener un tamaño de partícula mediano ( $D_{50}$ ) de 2,3 micrómetros o menor.

5 En determinadas realizaciones, la emulsión de encolado se diluye con una solución de soporte secundaria antes de o simultáneamente a la entrada a una caja de entrada de la máquina para fabricar papel. La solución de soporte secundaria puede ser una solución acuosa que comprende un emulsionante. El emulsionante puede seleccionarse del grupo que consiste en: polímero de poli(DADMAC)/AcAm glioxalado que tiene un contenido de monómero DADMAC del 5 % en moles; polímero de poli(DADMAC)/AcAm glioxalado que tiene un contenido de monómero DADMAC del 5 % en moles y que comprende además  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ; polímero de poli(DADMAC)/AcAm glioxalado que tiene un contenido de monómero DADMAC del 12 % en moles; y polímero de poli(DADMAC)/AcAm glioxalado que tiene un contenido de monómero DADMAC del 12 % en moles y que comprende además  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ . En determinadas realizaciones, la solución de soporte secundaria incluye de aproximadamente el 2 % en peso a aproximadamente el 10 % en peso del emulsionante. En determinadas realizaciones, la solución de soporte secundaria es una solución acuosa libre de emulsionantes. En determinadas realizaciones, la relación de solución de soporte secundaria añadida a la emulsión de encolado varía de 2:1 a 20:1.

Breve descripción de los dibujos

20 La Figura 1 es una representación gráfica del efecto de una realización de la invención sobre la humedad de la bobina y la presión de vapor en función del tiempo.

25 La Figura 2 muestra distribuciones de Malvern Mastersizer (% en volumen de partículas de emulsión con un diámetro dado) para emulsiones de ASA preparadas con un emulsionante polimérico existente que contiene un tensioactivo y polímeros de la invención.

La Figura 3 muestra que el efecto de encolado en hojas manuales preparadas en laboratorio medido mediante el método de Prueba de Encolado Hercules ("HST") fue inesperadamente mejor con la emulsión de polímero glioxalado.

30 La Figura 4 muestra el rendimiento del encolado de la tecnología de emulsificación GPAM en función de la relación de emulsionante a ASA y la dosis de apresto.

La Figura 5 muestra el rendimiento del encolado de la tecnología de emulsificación GPAM en función de la relación de emulsionante a ASA y la dosis de apresto en comparación con la tecnología de emulsionante convencional.

35 La Figura 6 muestra datos de prueba de máquinas para fabricar papel utilizando emulsiones GPAM/ASA de gran tamaño de partícula.

40 Las Figuras 7-10 muestran la eficiencia del encolado cuando se introducen GPAM y ASA en el proceso de fabricación de papel sin emulsificación.

Descripción detallada

45 En el presente documento se divulgan emulsiones de encolado que comprenden al menos un agente de encolado, al menos un emulsionante y al menos un componente acuoso. Se ha descubierto inesperadamente que cuando se usan uno o más polímeros funcionalizados con aldehído como emulsionantes en las emulsiones de encolado, se logran aumentos drásticos en la deshidratación de las máquinas para fabricar papel y aumentos en la producción de papel. Además, se logran aumentos significativos en el encolado interno utilizando los polímeros funcionalizados con aldehído divulgados en comparación con cantidades iguales de estabilizadores de polímero que consisten en almidón o polímeros catiónicos de acrilamida de peso molecular bajo a medio (es decir, estabilizadores de emulsión de encolado utilizados actualmente en la industria de fabricación de papel).

50 También se divulgan en el presente documento métodos para preparar emulsiones de encolado. Los métodos proporcionan emulsiones de encolado que exhiben un rendimiento de encolado superior en comparación con las composiciones y métodos de encolado convencionales.

55 1. Definiciones

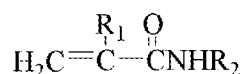
60 A menos que se defina de cualquier otra manera, todos los términos técnicos y científicos usados en el presente documento tienen el mismo significado que entiende comúnmente un experto en la técnica. En caso de conflicto, controlará el presente documento, que incluye las definiciones. Los métodos y materiales preferidos se describen a continuación, aunque métodos y materiales similares o equivalentes a los descritos en el presente documento pueden usarse en la práctica o en las pruebas de la presente invención. Los materiales, métodos y ejemplos divulgados en el presente documento son solo ilustrativos y no pretenden ser limitantes.

65 Los términos "comprende y comprenden", "incluye e incluyen", "que tiene", "tiene", "puede", "contiene y contienen", y las variantes de los mismos, como se usan en el presente documento, se pretende que sean frases, términos o

palabras de transición abiertos que no excluyen la posibilidad de actos o estructuras adicionales. Las formas singulares “un”, “una”, “y” y “el”, “la” incluyen las referencias plurales a menos que el contexto indique claramente lo contrario. La presente descripción también contempla otras realizaciones “que comprenden”, “que consisten en” y “que consisten esencialmente en” las realizaciones o elementos presentados en el presente documento, ya sea expuestos explícitamente o no.

Las siguientes definiciones pretenden ser aclaratorias y no limitativas.

“Monómero de acrilamida” significa un monómero de fórmula



en donde R<sub>1</sub> es H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y R<sub>2</sub> es H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, arilo o arilalquilo. Los monómeros de acrilamida preferidos son acrilamida y metacrilamida. Es más preferida la acrilamida.

“Aldehído” significa un compuesto que contiene uno o más grupos aldehído (-CHO) o un grupo capaz de formar un grupo aldehído reactivo, donde los grupos aldehído son capaces de reaccionar con los grupos reactivos frente a aldehído (p. ej., grupos amino o amido) de un polímero como se describe en el presente documento. Los aldehídos representativos incluyen formaldehído, paraformaldehído, glutaraldehído, glioxal, similares y cualquier otro aldehído monofuncional o polifuncional adecuado. Se prefiere el glioxal.

“Funcionalizado con aldehído” significa el producto de reacción de un polímero precursor y un aldehído, donde el (los) grupo(s) reactivo(s) frente a aldehído del polímero precursor ha(n) reaccionado con el (los) grupo(s) carbonilo terminal(es) del (de los) aldehído(s).

“Alquilo” significa un grupo monovalente derivado de un hidrocarburo saturado de cadena lineal o ramificada mediante la eliminación de un único átomo de hidrógeno. Los grupos alquilo representativos incluyen metilo, etilo, *n*- e *iso*-propilo, cetilo y similares.

“Alquileno” significa un grupo divalente derivado de un hidrocarburo saturado de cadena lineal o ramificada mediante la eliminación de dos átomos de hidrógeno. Los grupos alquileno representativos incluyen metileno, etileno, propileno y similares.

“Grupo amido” significa un grupo de fórmula -C(O)NHY<sub>1</sub> donde Y<sub>1</sub> se selecciona de H, alquilo, arilo y arilalquilo.

“Grupo amino” significa un grupo de fórmula -NHY<sub>2</sub> donde Y<sub>2</sub> se selecciona de H, alquilo, arilo y arilalquilo.

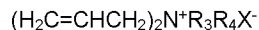
“Anfótero” significa un polímero derivado tanto de monómeros catiónicos como de monómeros aniónicos y, posiblemente, de otro(s) monómero(s) no iónico(s). Los polímeros anfóteros representativos incluyen copolímeros compuestos por ácido acrílico y DMAEA MCQ, terpolímeros compuestos por ácido acrílico, DADMAC y acrilamida, y similares.

“Arilo” significa un sistema de anillos aromático monocíclico o multicíclico de aproximadamente 6 a aproximadamente 10 átomos de carbono. El arilo está opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo, alcoxi o haloalquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>. Los grupos arilo representativos incluyen fenilo o naftilo, o fenilo sustituido o naftilo sustituido.

“Arilalquilo” significa un grupo aril-alquileno donde el arilo y el alquileno se definen en el presente documento. Los grupos arilalquilo representativos incluyen bencilo, feniletilo, fenilpropilo, 1-naftilmetilo, y similares. Se prefiere bencilo.

El “valor de Cobb” de un papel es una medida de la capacidad del papel para absorber agua. Generalmente, el método Cobb se lleva a cabo de manera que un área de 100 cm<sup>2</sup> de una muestra de papel se somete a la influencia del agua durante 60 segundos, después de lo cual se elimina el exceso de agua de la manera prescrita. Partiendo del peso del papel antes y después de la exposición, se determina el peso del agua absorbida, lo que da el valor de Cobb. Un valor de Cobb alto significa que la capacidad de absorción de agua es alta y un valor de Cobb bajo significa que la capacidad de absorción de agua es baja.

“Monómero de haluro de amonio dialil-*N,N*-disustituido” significa un monómero de la siguiente fórmula.



en donde R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son independientemente alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, arilo o arilalquilo y X es un contraión aniónico. Los contraiones aniónicos representativos incluyen halógeno, sulfato, nitrato, fosfato y similares. Un contraión aniónico preferido es haluro. Se prefiere cloruro. Un monómero de haluro de amonio dialil-*N,N*-disustituido preferido es cloruro de dialildimetilamonio.

5 Polímero “polímero en dispersión” significa un polímero soluble en agua dispersado en una fase continua acuosa que contiene una o más sales orgánicas o inorgánicas y/o uno o más polímeros acuosos. Se pueden encontrar ejemplos representativos de polimerización en dispersión de polímeros solubles en agua en una fase continua acuosa en las patentes estadounidenses n.º 5.605.970; 5.837.776; 5.985.992; 4.929.655; 5.006.590; 5.597.859; y 5.597.858 y en las patentes europeas n.º 183.466; 657.478; y 630.909.

10 “Emulsión” puede referirse a una mezcla líquida en la que un líquido en fase dispersa, que de otro modo es inmisible dentro de un líquido en fase continua, se distribuye eficazmente por todo el líquido en fase continua mediante algún producto químico y/o proceso.

15 “Polímero de emulsión” y “polímero de látex” significan una emulsión polimérica que comprende un polímero funcionalizado con aldehído según esta invención en la fase acuosa, un aceite de hidrocarburo para la fase oleosa y un agente emulsionante de agua en aceite. Los polímeros de emulsión inversa son hidrocarburos continuos con los polímeros solubles en agua dispersos dentro de la matriz hidrocarbonada. Después, los polímeros de emulsión inversa se “invierten” o activan para el uso mediante la liberación del polímero de las partículas mediante el uso de cizallamiento, dilución y, generalmente, otro tensioactivo. Véase la patente estadounidense n.º 3.734.873, incorporada en el presente documento como referencia. Las preparaciones representativas de polímeros de emulsión inversa de alto peso molecular se describen en las patentes estadounidenses n.º 2.982.749; 3.284.393; y 3.734.873. Véase también, Hunkeler, y col., “Mechanism, Kinetics and Modeling of the Inverse-Microsuspension Homopolymerization of Acrylamide”, Polymer, vol. 30(1), págs. 127-42 (1989); y Hunkeler y col., “Mechanism, Kinetics and Modeling of Inverse-Microsuspension Polymerization: 2. Copolymerization of Acrylamide with Quaternary Ammonium Cationic Monomers”, Polymer, vol. 32(14), págs. 2626-40 (1991).

25 “Monómero” significa un compuesto alílico, vinílico o acrílico polimerizable. El monómero puede ser aniónico, catiónico, no iónico o zwitteriónico. Se prefieren los monómeros de vinilo y son más preferidos los monómeros acrílicos.

30 “Proceso de fabricación de papel” significa un método para fabricar productos de papel y cartón a partir de pulpa que comprende formar una materia prima celulósica acuosa para la fabricación de papel (opcionalmente, con cargas minerales, tales como carbonatos de calcio, arcillas, etc.), drenar la materia prima para formar una hoja y secar la hoja. Debe apreciarse que se puede utilizar cualquier materia prima adecuada. Las materias primas representativas incluyen, por ejemplo, pulpa virgen, pulpa reciclada, pulpa kraft (blanqueada y sin blanquear), pulpa al sulfito, pulpa mecánica, fibras plásticas poliméricas, similares, cualquier combinación de las pulpas anteriores. Las etapas de formación de la materia prima para la fabricación del papel, el drenado y el secado se pueden llevar a cabo de cualquier manera generalmente conocida por los expertos en la técnica. Además de las emulsiones de encolado descritas en el presente documento, se pueden usar otros aditivos de fabricación de papel como complementos del tratamiento con polímeros de esta invención, aunque se debe enfatizar que no se requiere ningún complemento para una actividad efectiva. Dichos aditivos para la fabricación de papel incluyen, por ejemplo, coadyuvantes de retención (p. ej., micropartículas, floculantes, coagulantes poliméricos e inorgánicos, etc.), aditivos de resistencia en húmedo y en seco (p. ej., almidones catiónicos, polímeros a base de poliamidoamina epiclorhidrina), similares y combinaciones de lo anterior.

45 “Encolado” puede referirse a un proceso de fabricación de papel para reducir la naturaleza hidrófila de la celulosa en el papel para aumentar su resistencia a la penetración de tintas de impresión o escritura.

“Mezcla de encolado” o “emulsión de encolado” puede referirse a una emulsión o dispersión utilizada para encolado.

50 “Extremo húmedo” puede referirse a esa parte de un proceso de fabricación de papel que implica un sistema de aproximación, una sección de formación de hojas y/o una sección de prensado.

Para la recitación de intervalos numéricos en el presente documento, se contempla explícitamente cada número intermedio con el mismo grado de precisión. Por ejemplo, para el intervalo 6-9, se contemplan los números 7 y 8 además del 6 y 9, y para el intervalo 6,0-7,0, el número 6,0, 6,1, 6,2, 6,3, 6,4, 6,5, 6,6, 6,7, 6,8, 6,9 y 7,0 están contemplados explícitamente.

55 2. Emulsiones de encolado que no son parte de la invención

60 Las emulsiones de encolado divulgadas en el presente documento, también denominadas “mezclas de encolado” o “producto emulsionado”, incluyen al menos un agente de encolado, al menos un emulsionante y al menos un componente acuoso.

65 En determinadas realizaciones, la relación de agente de encolado a emulsionante (agente de encolado:emulsionante) varía de 1:1 a 20:1, de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 15:1, o de aproximadamente 2,5:1 a aproximadamente 10:1. Alternativamente, en determinadas realizaciones, la relación puede expresarse como emulsionante a agente de encolado (emulsionante:agente de encolado), en cuyo caso la relación puede variar de 0,05:1 a 1:1, de aproximadamente 0,07:1 a aproximadamente 0,5:1, o de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente

0,4:1. En determinadas realizaciones, la relación de emulsionante a agente de encolado (emulsionante:agente de encolado) puede ser de aproximadamente 0,05:1,00, aproximadamente 0,10:1,00, aproximadamente 0,15:1,00, aproximadamente 0,20:1,00, aproximadamente 0,25:1,00, aproximadamente 0,30:1,00, aproximadamente 0,35:1,00, aproximadamente 0,40:1,00, aproximadamente 0,45:1,00, aproximadamente 0,50:1,00, aproximadamente 0,55:1,00, aproximadamente 0,60:1,00, aproximadamente 0,65:1,00, aproximadamente 0,70:1,00, aproximadamente 0,75:1,00, aproximadamente 0,80:1,00, aproximadamente 0,85:1,00, aproximadamente 0,90:1,00, aproximadamente 0,95:1,00 o aproximadamente 1,00:1,00. Las relaciones son en peso de ingredientes activos.

En determinadas realizaciones, la relación de emulsionante a agente de encolado (emulsionante:agente de encolado), en términos de volumen, puede variar de aproximadamente 0,03:1 a aproximadamente 1,5:1, de aproximadamente 0,05:1 a aproximadamente 1,3:1, de aproximadamente 0,05:1 a aproximadamente 1:1, de aproximadamente 0,07:1 a aproximadamente 0,5:1, o de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 0,4:1. En determinadas realizaciones, la relación de emulsionante a agente de encolado puede variar de 0,6:1,0 a 1,25:1,0, de 0,6:1,0 a 1,0:1,0, de 0,6:1,0 a 0,95:1,0 o de 0,6:1,0 a 0,90:1,0, basándose en el volumen. En determinadas realizaciones, la relación de emulsionante a agente de encolado (emulsionante:agente de encolado), en términos de volumen, puede ser aproximadamente 0,05:1,00, aproximadamente 0,10:1,00, aproximadamente 0,15:1,00, aproximadamente 0,20:1,00, aproximadamente 0,25:1,00, aproximadamente 0,30:1,00, aproximadamente 0,35:1,00, aproximadamente 0,40:1,00, aproximadamente 0,45:1,00, aproximadamente 0,50:1,00, aproximadamente 0,55:1,00, aproximadamente 0,60:1,00, aproximadamente 0,65:1,00, aproximadamente 0,70:1,00, aproximadamente 0,75:1,00, aproximadamente 0,80:1,00, aproximadamente 0,85:1,00, aproximadamente 0,90:1,00, aproximadamente 0,95:1,00, aproximadamente 1,00:1,00, aproximadamente 1,05:1,00, aproximadamente 1,10:1,00, aproximadamente 1,15:1,00, aproximadamente 1,20:1,00, aproximadamente 1,25:1,00, aproximadamente 1,30:1,00, aproximadamente 1,35:1,00, aproximadamente 1,40:1,00, aproximadamente 1,45:1,00 o aproximadamente 1,50:1,00. Las relaciones son en volumen de ingredientes activos.

En determinadas realizaciones, las emulsiones de encolado pueden tener una concentración de agente de encolado del 0,01 % al 40 % en peso y una concentración de emulsionante del 0,001 % al 16 % en peso. En determinadas realizaciones, las emulsiones de encolado pueden tener una concentración de agente de encolado en peso de aproximadamente el 0,1 %, aproximadamente el 0,2 %, aproximadamente el 0,3 %, aproximadamente el 0,4 %, aproximadamente el 0,5 %, aproximadamente el 0,6 %, aproximadamente el 0,7 %, aproximadamente el 0,8 %, aproximadamente el 0,9 % o de aproximadamente el 1,0 %. En determinadas realizaciones, las emulsiones de encolado pueden tener una concentración de agente de encolado en peso de aproximadamente el 1 %, aproximadamente el 2 %, aproximadamente el 3 %, aproximadamente el 4 %, aproximadamente el 5 %, aproximadamente el 6 %, aproximadamente el 7 %, aproximadamente el 8 %, aproximadamente el 9 %, aproximadamente el 10 %, aproximadamente el 11 %, aproximadamente el 12 %, aproximadamente el 13 %, aproximadamente el 14 %, aproximadamente el 15 %, aproximadamente el 16 %, aproximadamente el 17 %, aproximadamente el 18 %, aproximadamente el 19 %, aproximadamente el 20 %, aproximadamente el 21 %, aproximadamente el 22 %, aproximadamente el 23 %, aproximadamente el 24 %, aproximadamente el 25 %, aproximadamente el 26 %, aproximadamente el 27 %, aproximadamente el 28 %, aproximadamente el 29 %, aproximadamente el 30 %, aproximadamente el 31 %, aproximadamente el 32 %, aproximadamente el 33 %, aproximadamente el 34 %, aproximadamente el 35 %, aproximadamente el 36 %, aproximadamente el 37 %, aproximadamente el 38 %, aproximadamente el 39 % o de aproximadamente el 40 %.

En determinadas realizaciones, las emulsiones de encolado pueden tener una concentración de emulsionante en peso de aproximadamente el 0,01 %, aproximadamente el 0,02 %, aproximadamente el 0,03 %, aproximadamente el 0,04 %, aproximadamente el 0,05 %, aproximadamente el 0,06 %, aproximadamente el 0,07 %, aproximadamente el 0,08 %, aproximadamente el 0,09 % o de aproximadamente el 0,10 %. En determinadas realizaciones, las emulsiones de encolado pueden tener una concentración de emulsionante en peso de aproximadamente el 0,1 %, aproximadamente el 0,2 %, aproximadamente el 0,3 %, aproximadamente el 0,4 %, aproximadamente el 0,5 %, aproximadamente el 0,6 %, aproximadamente el 0,7 %, aproximadamente el 0,8 %, aproximadamente el 0,9 % o de aproximadamente el 1,0 %. En determinadas realizaciones, las emulsiones de encolado pueden tener una concentración de emulsionante en peso de aproximadamente el 1 %, aproximadamente el 2 %, aproximadamente el 3 %, aproximadamente el 4 %, aproximadamente el 5 %, aproximadamente el 6 %, aproximadamente el 7 %, aproximadamente el 8 %, aproximadamente el 9 %, aproximadamente el 10 %, aproximadamente el 11 %, aproximadamente el 12 %, aproximadamente el 13 %, aproximadamente el 14 %, aproximadamente el 15 % o de aproximadamente el 16 %.

Las emulsiones de encolado se pueden preparar con cualquier tamaño de partícula adecuado para el uso previsto. Los resultados deseados normalmente se refieren al tamaño de partícula promedio y la distribución del tamaño de partícula. El tamaño de partícula de la emulsión puede referirse al diámetro mediano de una distribución de % en volumen obtenida con un instrumento de difracción láser Malvern Mastersizer (disponible en Malvern Instruments, Ltd., Malvern, Reino Unido). La mediana se define como el diámetro donde el 50 % de las partículas son mayores que este valor y el 50 % son menores que el valor. El tamaño de partícula de la emulsión puede controlarse mediante la cantidad de energía y emulsionante añadidos.

En determinadas realizaciones, las emulsiones de encolado tienen un tamaño de partícula mediano ( $D_{50}$ ) que varía de 0,01 micrómetros a 10 micrómetros o de 0,5 micrómetros a 3 micrómetros. En determinadas realizaciones, las

emulsiones de encolado tienen un tamaño de partícula mediano ( $D_{50}$ ) de 0,5 micrómetros, 0,6 micrómetros, 0,7 micrómetros, 0,8 micrómetros, 0,9 micrómetros, 1,0 micrómetros, 1,1 micrómetros, 1,2 micrómetros, 1,3 micrómetros, 1,4 micrómetros, 1,5 micrómetros, 1,6 micrómetros, 1,7 micrómetros, 1,8 micrómetros, 1,9 micrómetros, 2,0 micrómetros, 2,1 micrómetros, 2,2 micrómetros, 2,3 micrómetros, 2,4 micrómetros, 2,5 micrómetros, 2,6 micrómetros, 2,7 micrómetros, 2,8 micrómetros, 2,9 micrómetros, 3,0 micrómetros, 3,1 micrómetros, 3,2 micrómetros, 3,3 micrómetros, 3,4 micrómetros, 3,5 micrómetros, 3,6 micrómetros, 3,7 micrómetros, 3,8 micrómetros, 3,9 micrómetros, 4,0 micrómetros, 4,1 micrómetros, 4,2 micrómetros, 4,3 micrómetros, 4,4 micrómetros, 4,5 micrómetros, 4,6 micrómetros, 4,7 micrómetros, 4,8 micrómetros, 4,9 micrómetros o 5,0 micrómetros.

10

En determinadas realizaciones, las emulsiones de encolado tienen un tamaño de partícula del cual el 90 % de la población es menor que el  $D_{90}$  que es 6,0 micrómetros o menor, 5,5 micrómetros o menor, 5,0 micrómetros o menor, 4,5 micrómetros o menor, 4,0 micrómetros o menor, 3,5 micrómetros o menor, 3,0 micrómetros o menor, 2,5 micrómetros o menor, 2,0 micrómetros o menor, 1,5 micrómetros o menor, 1,4 micrómetros o menor, 1,3 micrómetros o menor, 1,2 micrómetros o menor, 1,1 micrómetros o menor, 1,0 micrómetros o menor, 0,9 micrómetros o menor o 0,8 micrómetros o menor.

15

En determinadas realizaciones, el porcentaje de partículas en la emulsión de encolado con un tamaño superior a 2 micrómetros es del 80 % o menor, del 70 % o menor, del 60 % o menor, del 50 % o menor, del 40 % o menor, del 30 % o menor, del 20 % o menor o del 10 % o menor.

20

En determinadas realizaciones, la emulsión de encolado tiene un tamaño de partícula mediano menor o igual a 2,0 micrómetros después de 0 minutos de envejecimiento, menor o igual a 2,0 micrómetros después de 30 minutos de envejecimiento y menor o igual a 2,0 micrómetros después de 60 minutos de envejecimiento. En determinadas realizaciones, la emulsión de encolado tiene un tamaño de partícula mediano menor o igual a 1,9 micrómetros después de 0 minutos de envejecimiento, menor o igual a 1,9 micrómetros después de 30 minutos de envejecimiento y menor o igual a 1,9 micrómetros después de 60 minutos de envejecimiento. En determinadas realizaciones, la emulsión de encolado tiene un tamaño de partícula mediano menor o igual a 1,8 micrómetros después de 0 minutos de envejecimiento, menor o igual a 1,8 micrómetros después de 30 minutos de envejecimiento y menor o igual a 1,8 micrómetros después de 60 minutos de envejecimiento. En determinadas realizaciones, la emulsión de encolado tiene un tamaño de partícula mediano menor o igual a 1,7 micrómetros después de 0 minutos de envejecimiento, menor o igual a 1,7 micrómetros después de 30 minutos de envejecimiento y menor o igual a 1,7 micrómetros después de 60 minutos de envejecimiento. En determinadas realizaciones, la emulsión de encolado tiene un tamaño de partícula mediano menor o igual a 1,6 micrómetros después de 0 minutos de envejecimiento, menor o igual a 1,6 micrómetros después de 30 minutos de envejecimiento y menor o igual a 1,6 micrómetros después de 60 minutos de envejecimiento. En determinadas realizaciones, la emulsión de encolado tiene un tamaño de partícula mediano menor o igual a 1,5 micrómetros después de 0 minutos de envejecimiento, menor o igual a 1,5 micrómetros después de 30 minutos de envejecimiento y menor o igual a 1,5 micrómetros después de 60 minutos de envejecimiento. En determinadas realizaciones, la emulsión de encolado tiene un tamaño de partícula mediano menor o igual a 1,4 micrómetros después de 0 minutos de envejecimiento, menor o igual a 1,4 micrómetros después de 30 minutos de envejecimiento y menor o igual a 1,4 micrómetros después de 60 minutos de envejecimiento. En determinadas realizaciones, la emulsión de encolado tiene un tamaño de partícula mediano menor o igual a 1,3 micrómetros después de 0 minutos de envejecimiento, menor o igual a 1,3 micrómetros después de 30 minutos de envejecimiento y menor o igual a 1,3 micrómetros después de 60 minutos de envejecimiento. En determinadas realizaciones, la emulsión de encolado tiene un tamaño de partícula mediano menor o igual a 1,2 micrómetros después de 0 minutos de envejecimiento, menor o igual a 1,2 micrómetros después de 30 minutos de envejecimiento y menor o igual a 1,2 micrómetros después de 60 minutos de envejecimiento.

25

30

35

40

45

En determinadas realizaciones, se pueden proporcionar emulsiones de encolado de partículas grandes que exhiben propiedades de encolado efectivas. En determinadas realizaciones, las emulsiones de encolado pueden tener un tamaño de partícula mediano ( $D_{50}$ ) de 10 micrómetros o mayor, 25 micrómetros o mayor, 50 micrómetros o mayor, 75 micrómetros o mayor, 100 micrómetros o mayor, 125 micrómetros o mayor, 150 micrómetros o mayor, 175 micrómetros o mayor, 200 micrómetros o mayor, 225 micrómetros o mayor, 250 micrómetros o mayor, 275 micrómetros o mayor, 300 micrómetros o mayor, 325 micrómetros o mayor, o 350 micrómetros o mayor, pero proporcionan un valor de Cobb 60 de 80 o menor, 75 o menor, 70 o menor, 65 o menor, 60 o menor, 55 o menor, 50 o menor, 45 o menor, 40 o menor, 35 o menor, 30 o menor, 25 o menor, 20 o menor, 15 o menor o 10 o menor.

50

55

Las emulsiones de encolado divulgadas en el presente documento se pueden preparar para proporcionar cualquier valor de Cobb 60 adecuado para el uso previsto. El valor de Cobb 60 se refiere a la cantidad de absorción de agua de un artículo tratado. A medida que disminuye el valor de Cobb 60, mejora el rendimiento de encolado. En determinadas realizaciones, las emulsiones de encolado cuando se usan en un proceso de fabricación de papel pueden proporcionar artículos con un valor de Cobb 60 de 80 o menor, 75 o menor, 70 o menor, 65 o menor, 60 o menor, 55 o menor, 50 o menor, 45 o menor, 40 o menor, 35 o menor, 30 o menor, 25 o menor, 20 o menor, 15 o menor, o 10 o menor. En determinadas realizaciones, las emulsiones de encolado cuando se usan en un proceso de fabricación de papel pueden proporcionar artículos con un valor de Cobb 120 de 80 o menor, 75 o menor, 70 o menor, 65 o menor, 60 o menor, 55 o menor, 50 o menor, 45 o menor, 40 o menor, 35 o menor, 30 o menor, 25 o menor, 20 o menor, 15 o

60

65

menor, o 10 o menor. En determinadas realizaciones, las emulsiones de encolado cuando se usan en un proceso de fabricación de papel pueden proporcionar artículos con un valor de Cobb de 30 minutos de 120 o menor, 115 o menor, 110 o menor, 105 o menor, 100 o menor, 95 o menor, 90 o menor, 85 o menor, 80 o menor, 75 o menor, 70 o menor, 65 o menor, 60 o menor, 55 o menor, 50 o menor, 45 o menor, 40 o menor, 35 o menor, 30 o menor, 25 o menor, 20 o menor, 15 o menor, o 10 o menor.

La emulsión de encolado divulgada en el presente documento se puede preparar para proporcionar un valor de prueba de barco en ebullición que varía de 600-1800 s (10-30 min).

#### a) Agentes de encolado

Las emulsiones de encolado divulgadas en el presente documento incluyen al menos un agente de encolado. Los agentes de encolado representativos incluyen encolantes de colofonia y agentes de encolado de celulosa hidrófobos insolubles en agua, tales como dímero de alquilcetano ("AKD"), anhídrido alquenil succínico (ASA) y mezclas de los mismos.

En determinadas realizaciones, los agentes de encolado AKD y de colofonia se usan como dispersiones (p. ej., sólido suspendido en un medio líquido) en lugar de una emulsión. Estas dispersiones se utilizan a veces en circunstancias donde el punto de fusión de determinados AKD y agentes de encolado de colofonia es inferior a la temperatura de uso. Las dispersiones, por ejemplo, se pueden preparar fundiendo y emulsionando el AKD o el agente de encolado de colofonia, dejándolo enfriar y solidificar, y dispersándolo en un disolvente líquido. Por lo tanto, en tales realizaciones, cuando el agente de encolado es un sólido a temperatura ambiente, normalmente es necesario convertir el sólido en un líquido para formar la emulsión.

En determinadas realizaciones, el agente de encolado es anhídrido alquenil succínico (ASA).

#### b) Emulsionantes

Las emulsiones de encolado divulgadas en el presente documento incluyen al menos un emulsionante. El emulsionante puede incluir uno o más polímeros funcionalizados con aldehído. Los polímeros funcionalizados con aldehído pueden tener diversas arquitecturas que incluyen lineal, ramificada, en estrella, en bloque, de injerto, de dendrímero, similares y cualquier otra arquitectura adecuada. Los polímeros pueden incluir unidades de repetición derivadas de una o más especies monoméricas. Las especies monoméricas pueden estar presentes en cualquier cantidad y en cualquier combinación en los polímeros.

Los polímeros funcionalizados con aldehído pueden tener un peso molecular promedio en peso que varía de 100 kiloDaltons (kD) a 10.000 kD, de 200 kD a 5.000 kD, de 300 kD a 3.000 kD o de 500 kD a 2.000 kD. En determinadas realizaciones, el polímero funcionalizado con aldehído tiene un peso molecular de aproximadamente 100 kD, aproximadamente 200 kD, aproximadamente 300 kD, aproximadamente 400 kD, aproximadamente 500 kD, aproximadamente 600 kD, aproximadamente 700 kD, aproximadamente 800 kD, aproximadamente 900 kD, aproximadamente 1.000 kD, aproximadamente 1.100 kD, aproximadamente 1.200 kD, aproximadamente 1.300 kD, aproximadamente 1.400 kD, aproximadamente 1.500 kD, aproximadamente 1.600 kD, aproximadamente 1.700 kD, aproximadamente 1.800 kD, aproximadamente 1.900 kD, aproximadamente 2.000 kD, aproximadamente 2.100 kD, aproximadamente 2.200 kD, aproximadamente 2.300 kD, aproximadamente 2.400 kD, aproximadamente 2.500 kD, aproximadamente 2.600 kD, aproximadamente 2.700 kD, aproximadamente 2.800 kD, aproximadamente 2.900 kD o aproximadamente 3.000 kD.

Los polímeros funcionalizados con aldehído pueden tener una viscosidad Brookfield, medida en centipoise (cp), que varía de 5 CP a 30 CP, o de 10 CP a 25 CP. En determinadas realizaciones, el polímero funcionalizado con aldehído tiene una viscosidad Brookfield de aproximadamente 5 CP, aproximadamente 6 CP, aproximadamente 7 CP, aproximadamente 8 CP, aproximadamente 9 CP, aproximadamente 10 CP, aproximadamente 11 CP, aproximadamente 12 CP, aproximadamente 13 CP, aproximadamente 14 CP, aproximadamente 15 CP, aproximadamente 16 CP, aproximadamente 17 CP, aproximadamente 18 CP, aproximadamente 19 CP, aproximadamente 20 CP, aproximadamente 21 CP, aproximadamente 22 CP, aproximadamente 23 CP, aproximadamente 24 CP, aproximadamente 25 CP, aproximadamente 26 CP, aproximadamente 27 CP, aproximadamente 28 CP, aproximadamente 29 CP o aproximadamente 30 CP.

En determinadas modalidades, el polímero funcionalizado con aldehído es un copolímero que comprende de aproximadamente 1 a aproximadamente 99 por ciento en mol de monómeros de acrilamida y de aproximadamente 95 por ciento en mol a aproximadamente 1 por ciento en mol de uno o más monómeros catiónicos, aniónicos, no iónicos o zwitteriónicos, o una mezcla de los mismos. Los copolímeros preparados a partir de monómeros no iónicos reactivos frente a aldehídos y monómeros catiónicos tienen preferiblemente una carga catiónica de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 por ciento en mol, más preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 30 por ciento en mol. Los copolímeros preparados a partir de monómeros no iónicos reactivos frente a aldehídos y monómeros aniónicos tienen preferiblemente una carga aniónica de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 por ciento en mol, más preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 30 por ciento en mol. Los polímeros zwitteriónicos

comprenden preferiblemente de 1 a aproximadamente 95 por ciento en mol, preferiblemente de 1 a aproximadamente 50 por ciento en mol de monómeros zwitteriónicos.

5 En determinadas realizaciones, los polímeros funcionalizados con aldehído son polímeros anfóteros que preferiblemente tienen una carga positiva general. Los polímeros anfóteros preferidos están compuestos de hasta aproximadamente un 40 por ciento en mol de monómeros catiónicos y hasta aproximadamente un 20 por ciento en mol de monómeros aniónicos, siendo los monómeros restantes preferiblemente monómeros reactivos frente a aldehídos. Los polímeros anfóteros más preferidos comprenden de aproximadamente 5 a aproximadamente 10 por ciento en mol de monómeros catiónicos y de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 4 por ciento en mol de monómeros aniónicos, siendo los monómeros restantes preferiblemente monómeros reactivos frente a aldehído.

15 Los monómeros no iónicos solubles en agua representativos para la inclusión en los polímeros funcionalizados con aldehído incluyen acrilamida, metacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N,N-dietilacrilamida, N-isopropilacrilamida, N-vinilformamida, N-vinilacetamida, N-vinilpirrolidona, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxipropilo, N-t-butilacrilamida, N-metilolacrilamida, acetato de vinilo, alcohol vinílico y similares.

20 Los monómeros aniónicos representativos para la inclusión en los polímeros funcionalizados con aldehído incluyen ácido acrílico y sus sales, que incluyen, pero no se limitan a, acrilato de sodio y acrilato de amonio, ácido metacrílico y sus sales, que incluyen, pero no se limitan a metacrilato de sodio y metacrilato de amonio, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS), la sal de sodio de AMPS, el vinilsulfonato de sodio, sulfonato de estireno, ácido maleico y sus sales, que incluyen, pero no se limitan a la sal de sodio y sal de amonio, sulfonato, itaconato, acrilato o metacrilato de sulfopropilo u otras formas solubles en agua de estos u otros ácidos carboxílicos o sulfónicos polimerizables. Acrilamida sulfometilada, alil sulfonato, vinil sulfonato de sodio, ácido itacónico, ácido acrilamidometilbutanoico, ácido 25 fumárico, ácido vinilfosfónico, ácido vinilsulfónico, ácido alilfosfónico, acrilamida sulfometilada, acrilamida fosfonometilada, anhídrido itacónico y similares.

30 Los monómeros catiónicos o unidades méricas representativos para la inclusión en los polímeros funcionalizados con aldehído incluyen monoalilamina, dialilamina, vinilamina, acrilatos y metacrilatos de dialquilaminoalquilo y sus sales cuaternarias o ácidas, incluyendo, entre otras, sal cuaternaria de cloruro de metilo de acrilato de dimetilaminoetilo (DMAEA•MCQ), sal cuaternaria de sulfato de metilo de acrilato de dimetilaminoetilo, sal cuaternaria de cloruro de bencilo de acrilato de dimetilaminoetilo, sal de ácido sulfúrico de acrilato de dimetilaminoetilo, sal de ácido clorhídrico de acrilato de dimetilaminoetilo, sal cuaternaria de cloruro de metilo de metacrilato de dimetilaminoetilo, sal cuaternaria de sulfato de metilo de metacrilato de dimetilaminoetilo, sal cuaternaria de cloruro de bencilo de metacrilato de dimetilaminoetilo, sal de ácido sulfúrico de metacrilato de dimetilaminoetilo, sal de ácido clorhídrico de metacrilato de dimetilaminoetilo, dialquilaminoalquilacrilamidas o metacrilamidas y sus sales cuaternarias o de ácido tales como cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio, sal cuaternaria de sulfato de metilo de dimetilaminopropil acrilamida, sal de ácido sulfúrico de dimetilaminopropil acrilamida, sal de ácido clorhídrico de dimetilaminopropil acrilamida, cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio, sal cuaternaria de sulfato de metilo de dimetilaminopropil metacrilamida, sal de ácido sulfúrico de dimetilaminopropil metacrilamida, sal de ácido clorhídrico de dimetilaminopropil metacrilamida, acrilato de dietilaminoetilo, metacrilato de dietilaminoetilo, cloruro de dialildietilamonio y cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC). Los grupos alquilo generalmente son alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>.

45 Los monómeros zwitteriónicos representativos para su inclusión en los polímeros funcionalizados con aldehído incluyen aquellos que son una molécula polimerizable que contiene funcionalidad catiónica y aniónica (cargada) en proporciones iguales, de modo que la molécula es netamente neutra en general. Los monómeros zwitteriónicos representativos específicos incluyen N,N-dimetil-N-acrilolioxietil-N-(3-sulfopropil)-amonio betaína, N,N-dimetil-N-acrilamidopropil-N-(2-carboximetil)-amonio betaína, N,N-dimetil-N-acrilamidopropil-N-(3-sulfopropil)-amonio betaína, N,N-dimetil-N-acrilamidopropil-N-(2-carboximetil)-amonio betaína, 2-(metiltio)etil metacrilolil-S-(sulfopropil)-sulfonio betaína, 2-[(2-acrilolietil)dimetilamonio]etil 2-metil fosfato, 2-(acrilolioxietil)-2'-(trimetilamonio)etil fosfato, ácido [(2-acrilolietil)dimetilamonio]metil fosfónico, 2-metacrilolioxietil fosforilcolina (MPC), 2-[(3-acrilamidopropil)dimetilamonio]etil 2'-isopropil fosfato (AAPi), hidróxido de 1-vinil-3-(3-sulfopropil)imidazolio, cloruro de (2-acrilolietil)carboximetilmetilsulfonio, 1-(3-sulfopropil)-2-vinilpiridinio betaína, N-(4-sulfobutil)-N-metil-N,N-dialilamina amonio betaína (MDABS), N,N-dialil-N-metil-N-(2-sulfoetil)amonio betaína y similares.

55 En determinadas realizaciones, las composiciones de polímero funcionalizado con aldehído divulgadas comprenden de aproximadamente 10 a aproximadamente 90 por ciento en mol de aldehído que permanece sin reaccionar. En determinadas realizaciones, la cantidad de aldehído que permanece sin reaccionar puede variar (todos los intervalos en porcentaje en mol) de aproximadamente 10 a aproximadamente 80, o de aproximadamente 10 a aproximadamente 70, o de aproximadamente 10 a aproximadamente 60 por ciento en mol. En otras realizaciones, la cantidad de aldehído que permanece sin reaccionar es superior a aproximadamente el 60 por ciento en mol.

65 En determinadas realizaciones, el polímero funcionalizado con aldehído es un polímero de poli(cloruro de dialildimetilamonio)-acrilamida funcionalizado con aldehído, también denominado polímero de poli(DADMAC)-acrilamida funcionalizado con aldehído o polímero de poli(DADMAC)/AcAm funcionalizado con aldehído. En

determinadas realizaciones, el polímero funcionalizado con aldehído es un polímero de poli(DADMAC)-acrilamida glioxalado, también denominado polímero GPAM.

5 El polímero GPAM puede derivarse de una estructura principal de DADMAC-acrilamida que tiene cualquier % en moles  
adecuado de monómero DADMAC. En determinadas realizaciones, el polímero GPAM se deriva de una estructura  
principal de DADMAC-acrilamida que tiene del 1 % en moles al 50 % en moles de contenido de monómero DADMAC,  
del 2 % en moles al 30 % en moles de contenido de monómero DADMAC, del 3 % en moles al 25 % en moles de  
contenido de monómero DADMAC, del 4 % en moles al 20 % en moles de contenido de monómero DADMAC, del 5 %  
10 en moles al 15 % en moles de contenido de monómero DADMAC, del 6 % en moles al 14 % en moles de contenido  
de monómero DADMAC, del 7 % en moles al 13 % en moles de contenido de monómero DADMAC o del 8 % en moles  
al 12 % en moles de contenido de monómero DADMAC. En determinadas realizaciones, el polímero GPAM se deriva  
de una estructura principal de DADMAC-acrilamida que tiene el 1 % en moles de contenido de monómero DADMAC,  
el 2 % en moles de contenido de monómero DADMAC, el 3 % en moles de contenido de monómero DADMAC, el 4 %  
15 en moles de contenido de monómero DADMAC, el 5 % en moles de contenido de monómero DADMAC, el 6 % en  
moles de contenido de monómero DADMAC, el 7 % en moles de contenido de monómero DADMAC, el 8 % en moles  
de contenido de monómero DADMAC, el 9 % en moles de contenido de monómero DADMAC, el 10 % en moles de  
contenido de monómero DADMAC, el 11 % en moles de contenido de monómero DADMAC, el 12 % en moles de  
contenido de monómero DADMAC, el 13 % en moles de contenido de monómero DADMAC, el 14 % en moles de  
20 contenido de monómero DADMAC, el 15 % en moles de contenido de monómero DADMAC, el 16 % en moles de  
contenido de monómero DADMAC, el 17 % en moles de contenido de monómero DADMAC, el 18 % en moles de  
contenido de monómero DADMAC, el 19 % en moles de contenido de monómero DADMAC, el 20 % en moles de  
contenido de monómero DADMAC, el 21 % en moles de contenido de monómero DADMAC, el 22 % en moles de  
contenido de monómero DADMAC, el 23 % en moles de contenido de monómero DADMAC, el 24 % en moles de  
25 contenido de monómero DADMAC, el 25 % en moles de contenido de monómero DADMAC, el 26 % en moles de  
contenido de monómero DADMAC, el 27 % en moles de contenido de monómero DADMAC, el 28 % en moles de  
contenido de monómero DADMAC, el 29 % en moles de contenido de monómero DADMAC o el 30 % en moles de  
contenido de monómero DADMAC. En determinadas realizaciones, el GPAM es un polímero de poli(DADMAC)/AcAm  
funcionalizado con aldehído que tiene un contenido de monómero DADMAC del 12 % en moles.

30 En determinadas realizaciones, los emulsionantes divulgados en el presente documento se proporcionan como  
composiciones puras. En otras realizaciones, los emulsionantes se proporcionan como soluciones que tienen un  
porcentaje de sustancias activas. Por ejemplo, el emulsionante se puede proporcionar como una solución acuosa de  
polímero GPAM (p. ej., una solución de GPAM del 12 %).

35 i) Aditivos de estabilidad

En determinadas realizaciones, los emulsionantes divulgados en el presente documento incluyen uno o más aditivos  
de estabilidad. El aditivo de estabilidad puede ser una sal inorgánica, un aditivo orgánico o una combinación de los  
mismos. El aditivo de estabilidad puede aumentar la vida útil de la composición de emulsionante al disminuir la  
40 velocidad de gelificación del producto. La presencia del aditivo de estabilidad también puede mejorar la estabilidad de  
la emulsión. Esta estabilidad de la emulsión mejorada puede mejorar el rendimiento de encolado en la máquina.

Las sales adecuadas para la inclusión con los polímeros emulsionantes incluyen, entre otras, sales de metales  
alcalinos, sales de metales alcalinotérreos, sales de metales de transición, hidratos de los mismos, similares y  
cualquier combinación de los anteriores. Ejemplos específicos de sales inorgánicas incluyen  $MgSO_4$  y sus formas  
45 hidratadas (p. ej.,  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ),  $MgCl$  y sus formas hidratadas (p. ej.,  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ),  $Mg(\text{acetato})_2$  y sus formas  
hidratadas (p. ej.,  $Mg(\text{OAc})_2 \cdot 4H_2O$ ),  $ZnSO_4$  y sus formas hidratadas (p. ej.,  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ),  $Na_2SO_4$ ,  $NaCl$ ,  $(NH_4)_2SO_4$ ,  
y cualquier combinación de los anteriores. En determinadas realizaciones, la sal se selecciona del grupo que consiste  
50 en sulfato de magnesio, sulfato de magnesio monohidratado, sulfato de magnesio tetrahidratado, sulfato de magnesio  
pentahidratado, sulfato de magnesio hexahidratado y sulfato de magnesio heptahidratado.

Los aditivos orgánicos adecuados para su inclusión en polímeros emulsionantes incluyen, entre otros, dioles, trioles,  
polioles, sacáridos, similares y cualquier combinación de los anteriores. Ejemplos específicos de aditivos orgánicos  
incluyen glicerol, etilenglicol, urea y cualquier combinación de los anteriores.

55 El aditivo estabilizador puede estar presente en cualquier cantidad adecuada. En determinadas realizaciones, el aditivo  
estabilizador se incorpora a la composición de emulsionante en concentraciones de aproximadamente el 0,5 % en  
peso a aproximadamente el 15 % en peso basándose en el peso total de la composición. En determinadas  
realizaciones, el aditivo estabilizador está presente en la composición de polímero en el 1 % en peso, el 2 % en peso,  
60 el 3 % en peso, el 4 % en peso, el 5 % en peso, el 6 % en peso, el 7 % en peso, el 8 % en peso, el 9 % en peso, el  
10 % en peso, el 11 % en peso, el 12 % en peso, el 13 % en peso, el 14 % en peso o el 15 % en peso, basándose en  
el peso total de la composición.

65 En una realización preferida, el emulsionante es una composición de polímero GPAM que comprende además una o  
más sales. Las sales adecuadas para la inclusión en los polímeros GPAM incluyen, entre otras, sulfato de magnesio,  
sulfato de magnesio monohidratado, sulfato de magnesio tetrahidratado, sulfato de magnesio pentahidratado, sulfato

de magnesio hexahidratado y sulfato de magnesio heptahidratado. En determinadas realizaciones, el GPAM es un polímero de poli(DADMAC)/AcAm funcionalizado con aldehído que tiene un contenido de monómero DADMAC del 5 % en moles, comprendiendo además dicha composición de polímero  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ . En determinadas realizaciones, el GPAM es un polímero de poli(DADMAC)/AcAm funcionalizado con aldehído que tiene un contenido de monómero DADMAC del 12 % en moles, comprendiendo además dicha composición de polímero  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ , preferiblemente en concentraciones de aproximadamente el 0,5 % en peso a aproximadamente el 10 % en peso, basándose en el peso total de la composición. En determinadas realizaciones, el  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  está presente en la composición en el 1 % en peso, el 2 % en peso, el 3 % en peso, el 4 % en peso, el 5 % en peso, el 6 % en peso, el 7 % en peso, el 8 % en peso, el 9 % en peso, el 10 % en peso, el 11 % en peso, el 12 % en peso, el 13 % en peso, el 14 % en peso o el 15 % en peso, basándose en el peso total de la composición.

## ii) Método de preparación de emulsionantes

Los emulsionantes divulgados en el presente documento se pueden preparar mediante cualquier método adecuado. En determinadas realizaciones, los polímeros funcionalizados con aldehído divulgados en el presente documento se preparan haciendo reaccionar un precursor o polímero preformado que comprende uno o más restos reactivos frente a aldehído (p. ej., cualquier combinación de aminas, amidas e hidroxilos) con uno o más aldehídos. Los polímeros preferidos incluyen aquellos que tienen grupos amino o amido como restos reactivos frente a aldehído. Estos polímeros precursores o preformados pueden derivarse de cualquier fuente adecuada y sintetizarse usando cualquier método adecuado. Por ejemplo, los polímeros reactivos frente a aldehído se pueden formar mediante polimerización en emulsión, dispersión o solución y pueden contener especies monoméricas no iónicas, catiónicas, aniónicas y zwitteriónicas con el polímero. Además, estas especies monoméricas pueden estar presentes en cualquier cantidad y en cualquier combinación en el polímero.

En determinadas realizaciones, las poliaminas se preparan mediante modificación de una poliamida preformada, por ejemplo mediante hidrólisis del copolímero de acrilamida-vinilformamida usando ácido o base como se describe en la patente estadounidense n.º 6.610.209 y 6.426.383.

En determinadas realizaciones, las poliaminoamidas se pueden preparar mediante amidación directa de ácidos polialquilcarboxílicos y transamidación de copolímeros que contienen unidades de ácido carboxílico y (met)acrilamida como se describe en la patente estadounidense n.º 4.919.821.

En determinadas realizaciones, los polímeros preformados se preparan como emulsión o polímero de látex. Por ejemplo, la fase acuosa se prepara mediante la mezcla en agua de uno o más monómeros solubles en agua, y cualquier aditivo de polimerización tal como sales inorgánicas, agentes quelantes, tampones de pH, y similares. Se prepara una fase oleosa al mezclar juntos un líquido de hidrocarburo inerte con uno o más tensioactivos solubles en aceite. La mezcla de tensioactivos debe tener un equilibrio hidrofílico-lipofílico (HLB) bajo, para asegurar la formación de una emulsión continua en aceite. Los tensioactivos apropiados para las polimerizaciones en emulsión de agua en aceite, que están disponibles comercialmente, se compilan en la edición norteamericana de Emulsifiers & Detergents de McCutcheon. La fase de aceite puede necesitar ser calentada para asegurar la formación de una solución de aceite homogénea. La fase oleosa se carga entonces en un reactor equipado con un mezclador, un termopar, un tubo de purga de nitrógeno y un condensador. La fase acuosa se añade al reactor que contiene la fase oleosa con agitación vigorosa para formar una emulsión.

La emulsión resultante se calienta a la temperatura deseada, se purga con nitrógeno y se añade un iniciador de radicales libres. La mezcla de reacción se agita durante varias horas bajo una atmósfera de nitrógeno a la temperatura deseada. Una vez completada la reacción, el polímero de emulsión de agua en aceite se enfría a temperatura ambiente, donde pueden añadirse los aditivos posteriores a la polimerización deseados, tales como antioxidantes, o un tensioactivo con alto HLB (como se describe en la patente estadounidense 3.734.873). El polímero de emulsión resultante es preferiblemente un líquido que fluye libremente. Puede generarse una solución acuosa del polímero de emulsión de agua en aceite al añadir una cantidad deseada del polímero de emulsión al agua con una mezcla vigorosa en presencia de un tensioactivo con alto HLB (como se describe en la patente estadounidense 3.734.873).

En determinadas realizaciones, el polímero preformado utilizado en la invención puede ser un polímero en dispersión. En un procedimiento típico para preparar un polímero en dispersión, se carga una solución acuosa que contiene una o más sales inorgánicas u orgánicas, uno o más monómeros solubles en agua, cualquier aditivo de polimerización tal como coadyuvantes de procesamiento, quelantes, tampones de pH y un polímero estabilizador soluble en agua en un reactor equipado con un mezclador, un termopar, un tubo de purga de nitrógeno y un condensador de agua. La solución de monómero se mezcla vigorosamente, se calienta a la temperatura deseada y después se añade un iniciador de radicales libres. La solución se purga con nitrógeno mientras se mantiene la temperatura y se mezcla durante varias horas. Después de este tiempo, la mezcla se enfría hasta temperatura ambiente, y cualquier aditivo posterior a la polimerización se carga en el reactor. Las dispersiones continuas en agua de polímeros solubles en agua son líquidos que fluyen libremente con viscosidades de producto generalmente en el intervalo de aproximadamente 100 a aproximadamente 10.000 centipoise, medidas con bajo cizallamiento.

65

En determinadas realizaciones, los polímeros preformados o precursores usados en la invención son polímeros en solución. En un procedimiento típico para preparar polímeros en solución, se prepara una solución acuosa que contiene uno o más monómeros solubles en agua y cualquier aditivo de polimerización adicional tal como quelantes, tampones de pH y similares. Esta mezcla se carga en un reactor equipado con un mezclador, un termopar, un tubo de purga de nitrógeno y un condensador de agua. La solución se mezcla vigorosamente, se calienta hasta la temperatura deseada y luego se añaden uno o más iniciadores de polimerización por radicales libres. La solución se purga con nitrógeno mientras se mantiene la temperatura y se mezcla durante varias horas. Normalmente, la viscosidad de la solución aumenta durante este período. Una vez completada la polimerización, el contenido del reactor se enfría hasta temperatura ambiente y luego se transfiere al almacenamiento. Las viscosidades de los polímeros en solución varían ampliamente y dependen de la concentración, el peso molecular y la estructura del componente polimérico activo.

Las reacciones de polimerización normalmente se inician por cualquier medio que dé como resultado la generación de un radical libre adecuado. Se prefieren los radicales derivados térmicamente, en los que la especie radical resulta de la disociación homolítica térmica de un compuesto azo, peróxido, hidroperóxido y peréster. Los iniciadores preferidos son compuestos azoicos que incluyen diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano), diclorhidrato de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano], 2,2'-azobis(isobutironitrilo) (AIBN), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) (AIVN), similares y combinaciones de los mismos. Los iniciadores más preferidos incluyen peróxidos, tales como persulfato de amonio, persulfato de sodio, similares y combinaciones de los mismos.

En determinadas realizaciones, los procesos de polimerización se pueden llevar a cabo como un proceso discontinuo o en etapas. En un proceso discontinuo representativo, todos los monómeros se hacen reaccionar juntos, mientras que en un proceso por etapas o semicontinuo, una porción del monómero se retira de la reacción principal y se agrega con el tiempo para afectar la deriva composicional del copolímero o la formación de las partículas de dispersión. En una realización de proceso continuo, todo el monómero se agrega con el tiempo y afecta a la deriva de la composición de manera diferente.

Las condiciones de reacción de polimerización y/o postpolimerización se seleccionan de manera que el polímero resultante que comprende restos reactivos frente a aldehído (es decir, el polímero preformado o precursor) tenga un peso molecular de al menos aproximadamente 1.000 g/mol, preferiblemente de aproximadamente 2.000 a aproximadamente 10.000.000 g/mol. Luego, este polímero se funcionaliza mediante reacción con uno o más aldehídos. Los aldehídos adecuados incluyen cualquier compuesto que contenga uno o más grupos funcionales aldehído (-CHO) (es decir, aldehídos monofuncionales o polifuncionales) y que tenga suficiente reactividad para reaccionar con los restos reactivos frente a aldehído (p. ej., grupos amino o amido) del polímero. Los aldehídos representativos incluyen formaldehído, paraformaldehído, glutaraldehído, glioxal, similares y cualquier otro aldehído reactivo adecuado.

En una realización, el polímero funcionalizado con aldehído se prepara haciendo reaccionar la poliamida o poliamina con uno o más aldehídos a un pH entre 4 y 12. La concentración total de estructura principal de polímero (es decir, polímero preformado o precursor que tiene restos reactivos frente a aldehído) más aldehído puede estar entre aproximadamente 2 y aproximadamente 35 por ciento en peso. Generalmente, se prepara una solución acuosa de la estructura principal de polímero para un mejor control de la velocidad de reacción y un aumento de la estabilidad del producto. El pH de la solución acuosa de estructura principal del polímero aumenta hasta entre aproximadamente 4 y aproximadamente 12. La temperatura de reacción es generalmente de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 80 °C, preferiblemente de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 40 °C. Se añade una solución acuosa de aldehído a la solución acuosa de estructura principal de polímero con buen mezclado para evitar la formación de gel. La velocidad de aumento de la viscosidad se controla usando un viscosímetro Brookfield para seguir la reacción de reticulación. Un aumento de la viscosidad de 0,5 CPs indica un aumento del peso molecular del polímero y un aumento de la reticulación del precursor del polímero.

Generalmente, el aumento de viscosidad deseado corresponde a un nivel deseado de actividad que generalmente alcanza un máximo o un punto de actividad decreciente a una viscosidad específica. La velocidad de reacción depende de la temperatura, de la concentración total de polímero y aldehído, de la relación de aldehído a grupos funcionales amida/amino y del pH. Se esperan altas velocidades de glioxilación (en el caso donde se usa glioxal como aldehído) cuando se incrementa la temperatura, la concentración total de polímero y aldehído, la relación de aldehído a grupos funcionales amida/amino, o el pH. La velocidad de reacción se puede ralentizar disminuyendo la concentración total de polímero y aldehído, la temperatura, la relación de aldehído a grupos funcionales amida/amino o el pH (hasta entre aproximadamente 2 y aproximadamente 3,5). La cantidad de aldehído sin reaccionar al final de la reacción aumenta a medida que aumenta la relación de aldehído a grupos funcionales amida/amino.

En una realización preferida, el polímero precursor se prepara a partir de un copolímero de DADMAC y acrilamida. Los monómeros de DADMAC y acrilamida pueden estar presentes en relaciones en peso-peso en el polímero precursor que varían de aproximadamente 5/95 a aproximadamente 95/5, respectivamente. Este copolímero precursor puede tener un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 17.000 g/mol y puede hacerse reaccionar, por ejemplo, con glioxal. La cantidad de glioxal puede variar, pero normalmente se agrega para lograr una relación molar de glioxal a acrilamida de 0,1 a 1,0. Una relación en peso-peso de DADMAC/acrilamida preferida es 10/90.

5 Las condiciones de reacción se seleccionan preferiblemente de modo que la relación molar de aldehído a resto reactivo frente a aldehído sea de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 1,5. Este intervalo de relaciones molares puede dar como resultado un amplio intervalo de restos reactivos frente a aldehído del polímero precursor que se funcionalizan. Por ejemplo, se pueden funcionalizar desde aproximadamente el 0,5 por ciento en mol hasta más de 40 por ciento en mol de los restos reactivos frente a aldehído. Además, dependiendo de la combinación particular de aldehídos elegidos, de aproximadamente el 2 a aproximadamente el 40 por ciento o más de esos restos que han reaccionado pueden participar en reticulaciones a través del aldehído multifuncional. En determinadas realizaciones, un 15 por ciento en mol, preferiblemente al menos aproximadamente un 20 por ciento en mol, de los grupos amino o amido en el polímero reaccionan con el aldehído para formar un polímero funcionalizado con aldehído.

10 En determinadas realizaciones, los polímeros se combinan con un aditivo estabilizador, tal como sulfato de magnesio o un hidrato del mismo. La adición de uno o más agentes estabilizadores a la composición da como resultado un aumento del tiempo de almacenamiento o vida útil. En un método preferido para aumentar el tiempo de almacenamiento de las composiciones de polímero funcionalizado con aldehído de la invención, se introducen uno o más agentes estabilizadores en la mezcla de reacción mientras el precursor se somete a funcionalización con aldehído o en el producto funcionalizado con aldehído. El (los) agente(s) estabilizador(es) añadido(s) preferiblemente aumenta(n) el tiempo de almacenamiento medido con respecto a un polímero funcionalizado con aldehído no estabilizado comparable. Un método representativo para medir la estabilidad incluye determinar la viscosidad del producto hasta que aumenta rápidamente hasta el punto de gelificación exhibido durante un tiempo de almacenamiento prolongado en relación con un polímero funcionalizado con aldehído no estabilizado comparable.

25 En una realización, tal método para aumentar el tiempo de almacenamiento puede incluir las etapas de (i) preformar el polímero que tiene uno o más restos reactivos frente a aldehído, (ii) agregar el uno o más aldehídos reactivos al polímero preformado, (iii) inducir reacción entre el polímero preformado y el uno o más aldehídos reactivos para formar el uno o más polímeros funcionalizados con aldehído, y (iv) agregar el uno o más agentes estabilizadores de forma gradual, discontinua, semicontinua, continua o intermitente en cualquier tiempo y en cualquier caso antes, durante o después de las etapas anteriores.

30 En otra realización, tal método puede incluir (i) preformar un polímero que tiene uno o más restos reactivos frente a aldehído, (ii) agregar uno o más aldehídos reactivos al polímero preformado para formar una mezcla de reacción, (iii) agregar el uno o más agentes estabilizadores a la mezcla de reacción, e (iv) inducir la reacción entre el polímero preformado y el uno o más aldehídos reactivos para formar la composición de polímero con funcionalidad de aldehído estabilizada.

35 En una realización adicional, tal método puede incluir (i) preformar el polímero que tiene uno o más restos reactivos con aldehído, (ii) agregar uno o más aldehídos reactivos al polímero preformado, (iii) inducir la reacción entre el polímero preformado y el uno o más aldehídos reactivos para formar el uno o más polímeros funcionalizados con aldehído, y (iv) añadir el uno o más agentes estabilizadores a los polímeros funcionalizados con aldehído para formar la composición de polímero funcionalizada con aldehído estabilizada.

#### 40 c) Componente acuoso

Las emulsiones de encolado divulgadas en el presente documento incluyen al menos un componente acuoso. El componente acuoso puede ser cualquier fase acuosa adecuada para el uso previsto. En determinadas realizaciones, el componente acuoso se selecciona del grupo que consiste en agua desionizada, agua del grifo, agua de plantas, aguas de proceso para procesos de fabricación de papel y cualquier combinación de las mismas. En determinadas realizaciones, el componente acuoso es una solución de almidón, agua dulce, agua de proceso purificada de un molino, agua diluida, alumbre, agua blanca clarificada, agua blanca o cualquier combinación de los mismos. El componente acuoso puede incluir otros constituyentes y puede tener diferentes niveles de dureza. El componente acuoso, o una porción del mismo, puede suministrarse desde el emulsionante y/o los componentes del agente de encolado, como se divulga en el presente documento. Por ejemplo, el emulsionante puede proporcionarse como una solución acuosa de un polímero funcionalizado con aldehído.

#### 55 d) Diluyente secundario

En determinadas realizaciones, las emulsiones de encolado preparadas con un agente de encolado, un emulsionante y un componente acuoso se pueden diluir adicionalmente con una solución secundaria (una "solución de soporte secundaria"). El uso de una solución de soporte secundaria (p. ej., una solución acuosa de poliacrilamida glioxalada) para diluir el producto emulsionado puede proporcionar varias ventajas, que incluyen, entre otras, un aumento de las tasas de producción de las máquinas para fabricar papel, menores demandas de vapor en las máquinas para fabricar papel, un aumento de la resistencia en seco del papel, un aumento de la resistencia en húmedo del papel, un aumento de la resistencia a la humedad, una mejora de la respuesta de encolado de ASA y satisfacer las necesidades del mercado de tablero de humedad.

65 La solución de soporte secundaria puede ser una solución acuosa que comprende un polímero funcionalizado con aldehído como se divulga en el presente documento, tal como GPAM. Como alternativa, la solución de soporte

5 secundaria puede ser una solución acuosa libre de emulsionantes. En determinadas realizaciones, la solución de soporte secundaria es una solución acuosa de GPAM de calidad comercial tal como se recibe. En determinadas realizaciones, la solución de soporte secundaria es una solución acuosa diluida de GPAM, que comprende de aproximadamente el 2 % en peso a aproximadamente el 10 % en peso de GPAM. La relación de solución de soporte secundaria añadida a la emulsión de encolado (p. ej., ASA emulsionado con GPAM) puede variar de 2:1 a 20:1.

10 Opcionalmente, se puede agregar polímero funcionalizado con aldehído adicional (p. ej., GPAM) en la unidad de preparación con la solución de soporte secundaria o agregar después de que la solución secundaria haya diluido el producto emulsionado. En determinadas realizaciones, se puede agregar GPAM adicional en el punto de adición de la emulsión de encolado al proceso de fabricación de papel. El GPAM adicional se puede alimentar al agua de soporte secundaria con una relación que varía de 1:1 a 100:1 (agua:GPAM). La relación de dilución puede depender de la dosis de GPAM y la concentración final del producto emulsionado (p. ej., emulsión ASA:GPAM).

15 El diluyente secundario se puede introducir en cualquier punto directamente después de la preparación de la emulsión hasta el punto de inyección de la emulsión a la pasta de papel. Se prefiere que el diluyente secundario se mezcle conjuntamente con la emulsión en el punto de inyección a la pasta de papel.

### 3. Métodos para preparar emulsiones de encolado

20 Las emulsiones de encolado estabilizadas generalmente se pueden preparar utilizando los procedimientos que se enseñan en la ciencia de los coloides (p. ej., S.E. Friberg & S. Jones, "Emulsions" en la Enciclopedia de Tecnología Química, vol. 9 (4ª edición)). El concepto general consiste en impartir energía a una mezcla de material hidrófobo (p. ej., agente de encolado) y agua en presencia de un emulsionante (en este caso, los polímeros catiónicos descritos en el presente documento) lo que da como resultado "pequeñas" gotitas o partículas del material hidrófobo suspendido en la fase acuosa. El mezclado se puede lograr de varias maneras.

30 Los medios mecánicos para la emulsificación, por ejemplo, pueden incluir agitadores de alta velocidad, homogeneizadores mecánicos o bombas de turbina. Preferiblemente, el equipo puede preparar un tamaño de partícula de emulsión en el intervalo generalmente entre aproximadamente 0,01 y aproximadamente 10 micrómetros, preferiblemente entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 3 micrómetros. Normalmente, la emulsión se prepararía a partir de una mezcla del agente de encolado, el emulsionante y suficiente agua para lograr la dilución deseada. Como se indica, por ejemplo, en las patentes estadounidenses n.º 4.657.946 y 7.455.751, puede añadirse un tensioactivo de los tipos identificados en el presente documento para mejorar la emulsificación.

35 En determinadas realizaciones, al emulsionar ASA con polímeros de poliDADMAC-acrilamida glioxalada (GPAM), se deben cumplir ciertas especificaciones de calidad de emulsión para lograr un encolado óptimo en los procesos de producción de papel. Si no se cumplen estas especificaciones de calidad de emulsión, se puede perder toda la respuesta de encolado en la máquina para fabricar papel. Por lo tanto, para cumplir con estas especificaciones de emulsión, la relación de emulsionante a agente de encolado (p. ej., relación de emulsificación de GPAM a ASA) debe controlarse estrictamente dentro de un cierto intervalo. Adicionalmente, la concentración de emulsionante (p. ej., GPAM) en el circuito de turbina/homogeneizador durante la emulsificación también debe controlarse cuidadosamente dentro de un cierto intervalo.

45 Se ha descubierto que el agente de encolado (p. ej., ASA) se puede emulsionar hasta una distribución del tamaño de partícula específica que optimice el rendimiento del encolado usando procesos de emulsificación y parámetros operativos particulares de alto cizallamiento o alta presión, divulgados en el presente documento. En determinadas realizaciones, se puede usar una unidad de emulsificación con bomba de turbina de alta presión para preparar la emulsión de encolado. En determinadas realizaciones, se puede usar una unidad de emulsificación con homogeneizador de alto cizallamiento para preparar la emulsión de encolado.

50 En determinadas realizaciones, cuando se usa una unidad de emulsificación con bomba de turbina de alta presión para preparar la emulsión de encolado, la emulsión debe tener una concentración de sólidos de emulsionante de circuito de recirculación (p. ej., GPAM) del 0,6 % al 1,8 % o del 0,9 % al 1,0 %. En determinadas realizaciones, cuando se usa una unidad de emulsificación con bomba de turbina de alta presión para preparar la emulsión de encolado, la emulsión debe tener una concentración de sólidos de emulsionante de circuito de recirculación (p. ej., GPAM) del 0,6 %, 0,7 %, 0,8 %, 0,9 %, 1,0 %, 1,1 %, 1,2 %, 1,3 %, 1,4 %, 1,5 %, 1,6 %, 1,7 % o el 1,8 %.

60 En determinadas realizaciones, cuando se usa una unidad de emulsificación con homogeneizador de alto cizallamiento para preparar la emulsión de encolado, la emulsión debe tener una concentración de sólidos de emulsionante de circuito de recirculación (p. ej., GPAM) del 0,25 % al 1,2 %, del 0,25 % al 0,9 % o del 0,25 % al 0,5 %. En determinadas realizaciones, cuando se usa una unidad de emulsificación con homogeneizador de alto cizallamiento para preparar la emulsión de encolado, la emulsión debe tener una concentración de sólidos de emulsionante de circuito de recirculación (p. ej., GPAM) del 0,25 %, 0,30 %, 0,35 %, 0,40 %, 0,45 %, 0,50 %, 0,55 %, 0,60 %, 0,65 %, 0,70 %, 0,75 %, 0,80 %, 0,85 %, 0,90 %, 0,95 %, 1,00 %, 1,05 %, 1,10 %, 1,15 % o 1,20 %.

65

5 En determinadas realizaciones, cuando se usa una unidad de emulsificación con bomba de turbina de alta presión, la relación de emulsionante a agente de encolado (p. ej., relación de emulsificación de GPAM a ASA) debe variar de 0,65:1,0 a 1,3:1,0 en una relación de sólidos, o de 0,6:1,0 a 1,25:1,0 en una relación en volumen. En determinadas realizaciones, cuando se utiliza el proceso de emulsificación con bomba de turbina de alta presión, la relación de emulsionante a agente de encolado puede ser de 0,65:1,00, 0,70:1,00, 0,75:1,00, 0,80:1,00, 0,85:1,00, 0,90:1,00, 0,95:1,00, 1,00:1,00, 1,05:1,00, 1,10:1,00, 1,15:1,00, 1,20:1,00, 1,25:1,00 o de 1,30:1,00, basándose en el volumen. En una realización específicamente preferida, cuando se utiliza una unidad de emulsificación con bomba de turbina de alta presión, la relación en volumen de emulsionante a ASA varía de 0,6 - 0,95:1,0 con un porcentaje de GPAM en el circuito de turbina del 0,6 - 1,8 % (basándose en sólidos).

10 En determinadas realizaciones, cuando se utiliza una unidad de emulsificación con homogeneizador de alto cizallamiento, la relación de emulsionante a agente de encolado (p. ej., relación de emulsificación de GPAM a ASA) debe variar de 0,6:1,0 a 1,0:1,0, en una relación en volumen. En determinadas realizaciones, cuando se usa un proceso de emulsificación con homogeneizador de alto cizallamiento, la relación de emulsionante a agente de encolado puede ser de 0,60:1,00, 0,65:1,00, 0,70:1,00, 0,75:1,00, 0,80:1,00, 0,85:1,00, 0,90:1,00, 0,95:1,00 o 1,00:1,00, basándose en el volumen. En una realización específicamente preferida, cuando se utiliza una unidad de emulsificación con homogeneizador de alto cizallamiento, la relación en volumen de emulsionante a ASA varía de 0,6 - 1,0:1,0 con un porcentaje de GPAM en el circuito de turbina del 0,3 - 0,9 % (basándose en sólidos).

20 Las relaciones más altas de emulsionante a agente de encolado (p. ej., 1,30:1,00) sólo se usan con la unidad de emulsificación con bomba de turbina de alta presión, siendo el límite superior para la preparación de emulsiones de encolado con el homogeneizador de alto cizallamiento de 1,00:1,00.

25 La preparación de una emulsión de encolado según los parámetros divulgados para la unidad de emulsificación con bomba de turbina de alta presión puede proporcionar emulsiones de encolado con un tamaño de partícula mediano de 2,5 micrómetros o menor, 2,3 micrómetros o menor, 2,0 micrómetros o menor, 1,9 micrómetros o menor, 1,8 micrómetros o menor, 1,7 micrómetros o menor, 1,6 micrómetros o menor, 1,5 micrómetros o menor, 1,4 micrómetros o menor, 1,3 micrómetros o menor, 1,2 micrómetros o menor, 1,1 micrómetros o menor, o 1,0 micrómetros o menor; y tamaño de partícula en el que el 90 % de la población es menor que ( $D_{90}$ ) 6,0 micrómetros o menor, 5,0 micrómetros o menor, 4,0 micrómetros o menor, 3,9 micrómetros o menor, 3,8 micrómetros o menor, 3,7 micrómetros o menor, 3,6 micrómetros o menor, o 3,5 micrómetros o menor.

35 La preparación de una emulsión de encolado según los parámetros divulgados para la unidad de emulsificación con homogeneizador de alto cizallamiento puede proporcionar emulsiones de encolado con un tamaño de partícula mediano de 1,1 micrómetros o menor, 1,0 micrómetros o menor, 0,9 micrómetros o menor, o 0,8 micrómetros o menor; y tamaño de partícula en el que el 90 % de la población es menor que ( $D_{90}$ ) 2,4 micrómetros o menor, 2,1 micrómetros o menor, 2,0 micrómetros o menor, 1,9 micrómetros o menor, 1,8 micrómetros o menor, 1,7 micrómetros o menor, 1,6 micrómetros o menor, 1,5 micrómetros o menor, 1,4 micrómetros o menor, 1,3 micrómetros o menor, o 1,2 micrómetros o menor.

40 Las emulsiones de encolado preparadas según los parámetros para la bomba de turbina de alta presión o el homogeneizador de alto cizallamiento pueden proporcionar eficiencias de encolado expresadas en valores de Cobb 60 de 80 o menor, 70 o menor, 60 o menor, 50 o menor, 40 o menor, 30 o menor, 20 o menor, o 10 o menor. Las emulsiones de encolado preparadas según los parámetros para la bomba de turbina de alta presión o el homogeneizador de alto cizallamiento pueden proporcionar eficiencias de encolado expresadas en valores de una prueba de barco de ebullición de 600-1800 s (10-30 min).

50 Además, las emulsiones de encolado preparadas según parámetros de la bomba de turbina de alta presión o el homogeneizador de alto cizallamiento pueden reducir la dosis requerida del agente de encolado (p. ej., ASA) en del 10-50 %.

55 Según la invención, la emulsión de encolado se prepara en una unidad de emulsificación con homogeneizador de alto cizallamiento y la relación en volumen de emulsionante a ASA varía de 0,6:1,0 a 1,0:1,0, en donde la unidad de emulsificación con homogeneizador de alto cizallamiento comprende un bucle de turbina, y el porcentaje del emulsionante en el circuito de turbina varía del 0,3 % al 0,9 %, basándose en sólidos, o se prepara en una unidad de emulsificación con turbina de alta presión y la relación en volumen de emulsionante a ASA varía de 0,6:1,0 a 1,25:1,0, en donde el alto la unidad de emulsificación con turbina de presión comprende un circuito de turbina, y el porcentaje del emulsionante en el circuito de turbina varía del 0,6 % al 1,8 %, basándose en sólidos.

#### 60 4. Métodos de encolado

65 Hay muchos factores que pueden afectar el rendimiento de encolado en una máquina para fabricar papel. Algunos se deben a las propiedades químicas de la materia prima o a los aditivos químicos que se utilizan para fabricar el papel. El rendimiento de encolado también puede verse afectado por los parámetros operativos de la propia máquina para fabricar papel. El monitoreo constante, el ajuste de las condiciones de fabricación del papel junto con el tratamiento y la preparación adecuados de la emulsión de encolado ayudan a garantizar un rendimiento de encolado óptimo.

5 Para un rendimiento de encolado óptimo, los agentes de encolado como ASA se distribuyen, anclan y orientan de manera adecuada preferiblemente de manera uniforme en la superficie de fibras. La retención del agente de encolado es extremadamente importante ya que las moléculas de encolado no retenidas pueden dificultar el rendimiento del encolado. La eficiencia de retención de partículas pequeñas, incluido ASA, durante el proceso de fabricación de papel se maximiza usando programas químicos específicos en el extremo húmedo de la máquina para fabricar papel. La eficiencia de retención de ASA también se ve muy afectada por la demanda de carga de la materia prima de papel. Entonces, a medida que la carga del sistema cambia debido a la variabilidad en los componentes o aditivos de la materia prima, la retención de ASA puede cambiar y posiblemente reducir la eficiencia del encolado. También hay sustancias químicas presentes en el proceso de fabricación del papel que pueden reducir la eficiencia del encolado. Son principalmente materiales tensioactivos que actúan como agentes antiencolado, que incluyen antiespumantes, formulaciones de tintes, contaminantes del proceso de fabricación de pulpa, etc. Si estos contaminantes no se eliminan adecuadamente del sistema o no se mantienen en niveles de concentración mínimos, el rendimiento del encolado puede verse afectado negativamente. En la sección de secado de la máquina para fabricar papel, ASA se distribuye uniformemente sobre la superficie de fibras mediante transporte en fase de vapor. No secar adecuadamente la lámina o alcanzar determinadas temperaturas elevadas en la sección de secado puede causar una pérdida de eficiencia del encolado.

20 Además de las condiciones de fabricación del papel en la máquina, el tratamiento de la emulsión de encolado en sí y la forma en que se administra a la máquina pueden afectar a la eficiencia del encolado. Las emulsiones de ASA reaccionan fácilmente con el agua y pueden convertirse en una forma química que no encola la lámina de manera óptima. Esto se denomina ASA hidrolizado. Para evitar que el ASA se hidrolice y para mejorar su estabilidad, la emulsión de encolado se mantiene preferiblemente a una temperatura y un rango de pH específicos. El punto de adición de una emulsión de encolado de ASA a un proceso de fabricación de papel también varía de una máquina a otra basándose en las propiedades de la materia prima o calidad que está fabricándose. Si la emulsión no se alimenta adecuadamente a la máquina, pueden ocurrir interacciones no deseadas con productos químicos o componentes de la materia prima como el carbonato de calcio y reducir la eficiencia del encolado.

30 Las emulsiones de encolado divulgadas en el presente documento se pueden alimentar a un proceso de producción de papel o cartón como emulsión que contiene un contenido de sólidos como se describe en el presente documento. La emulsión de encolado final normalmente se alimenta al extremo húmedo de una máquina para fabricar papel, que puede incluir sistemas de pasta de papel fina, pasta de papel gruesa o agua blanca. Lo más habitual es que las emulsiones de encolado se alimenten en la línea de aproximación de pasta de papel fina a una caja de entrada, que también incluye un sistema de agua blanca (p. ej., bomba de preventilador). Aunque la norma es la adición en extremo húmedo de la emulsión de encolado, cualquier punto de adición que pueda introducir la composición en la hoja de papel final puede producir una hoja encolada y puede usarse para implementar un método de la invención en diversas realizaciones. Se divulgan ejemplos en las patentes estadounidenses n.º 4.657.946 y 7.455.751.

40 En determinadas realizaciones, se usa una cámara de mezclado para introducir la emulsión de encolado en el proceso de fabricación de papel. Se divulgan ejemplos de tales cámaras de mezclado en la patente estadounidense n.º de serie 11/339.169, "Method and Arrangement for Feeding Chemicals into a Process Stream", (disponible en Nalco Company en Naperville, IL) y el Ultra Turax, modelo n.º UTI-25 (disponible en IKA® Works, Inc. en Wilmington, NC). Se prevé que pueda usarse cualquier reactor o dispositivo/cámara de mezclado adecuado en el método de la invención.

45 Como se describió anteriormente, en determinadas realizaciones, se puede agregar una solución de soporte secundaria en diversos puntos del proceso de fabricación de papel. La solución de soporte secundaria puede comprender un emulsionante adicional (p. ej., GPAM). Además o como alternativa, se puede agregar un emulsionante adicional en el punto de adición de la emulsión de encolado al proceso de fabricación de papel. El GPAM adicional se puede alimentar al agua de soporte secundaria con una relación que varía de 1:1 a 100:1 (agua:GPAM). La relación de dilución puede depender de la dosis de GPAM y la concentración final del producto emulsionado (p. ej., emulsión ASA:GPAM).

## 55 5. Ejemplos

Lo anterior puede entenderse mejor con referencia a los siguientes ejemplos, que se destinan a fines ilustrativos y no se destinan para limitar el ámbito de la invención.

### 60 Ejemplo 1

65 En este ejemplo, se usó una realización de la invención que utiliza un 5 % en mol de polímero de DADMAC (cloruro de dialildimetilamonio)/AcAm glioxalado con una relación molar de 0,8 de glioxal a AcAm como estabilizador de emulsión (Polímero 1) y se comparó con un 10 % en mol de estabilizador de emulsión DMAEM\*MCQ (sal cuaternaria de cloruro de metilo de metacrilato de dimetilaminoetilo)/AcAm (acrilamida) (Polímero 2). El ASA utilizado en las pruebas era una formulación disponible comercialmente derivada de una mezcla de cadenas de alqueno C<sub>16</sub> y Cis

(disponibles como N7540 de Nalco Company, Naperville, Illinois) en una concentración del 100 % (normalmente ASA está disponible puro), se usó para el siguiente método de prueba.

5 Las pruebas se realizaron en una máquina de cartón Fourdrinier con caja de entrada doble que producía aproximadamente 600 toneladas/día de cartón para revestimiento utilizando fibra 100 % reciclada derivada de contenedores de cartón corrugado viejos. El método de prueba comprendía sustituir el Polímero 1 en lugar del Polímero 2 como estabilizador de emulsión para una aplicación de encolado interno. La relación de Polímero 1 a Polímero 2 incrementó lentamente, produciéndose una relación de 1:1 en la bobina n.º 5 terminando con 1:0 en la bobina n.º 8. En la bobina n.º 11, la relación se cambió a 0:1 (es decir, una reversión al 100 % del Polímero 2). Las diversas relaciones de polímeros se agregaron a la turbina de encolado en el patín de emulsificación en el extremo húmedo de la máquina para fabricar papel, donde la consistencia variaba desde el 0,35-0,90 %. La emulsión se alimentó justo después de la pantalla de presión en el acceso de materia prima a la caja de entrada. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

15 Tabla 1

Bobina n.º	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
20 Cobb a los 10 min parte superior	115	110	95	92	96	92	83	64	103	111	106	110	103
Cobb a los 10 min parte inferior	110	106	94	84	88	83	73	54	93	105	95	100	97

25 A partir de los resultados de la Tabla 1 se observó una mejora inesperada significativa del encolado al 100 % del Polímero 1 (bobina n.º 10). Además, la línea húmeda parecía ir hacia el lecho incluso cuando la hoja en la bobina se volvió más seca, y la orientación de las fibras mediante Orientación de Rigidez a la Tracción (“TSO”) se efectuó lo suficiente como para provocar la necesidad de ajustes en la máquina para fabricar papel (p. ej., prisa para arrastrar, lo que indica un aumento significativo de la tasa de drenaje). La sustitución parcial del Polímero 1 (bobina n.º 5) no produjo ninguno de los efectos observables.

30 Ejemplo 2

35 Las pruebas se realizaron en una máquina de cartón Fourdrinier con caja de entrada doble que producía aproximadamente 600 toneladas/día de cartón para revestimiento utilizando fibra 100 % reciclada derivada de contenedores de cartón corrugado viejos. En este ejemplo, se usaron y compararon el Polímero 1 y el Polímero 2 como estabilizador de emulsión como en el ejemplo 1. La Figura 1 ilustra gráficamente la humedad de la bobina y la presión del vapor en función del tiempo.

40 Se hicieron varias observaciones inesperadas a partir de los datos mostrados en la Figura 1. La humedad de la hoja en la bobina disminuyó drásticamente del 7,6 al 6,1 % en peso en cuestión de unos minutos después de cambiar del Polímero 1 al Polímero 2. Luego, la caída de humedad de la hoja se recuperó automáticamente a través de reducciones de vapor de 160 a 153 psi. También se observaron aumentos en el nivel del pozo de sellado a vacío de la parte superior, lo que indica una deshidratación a vacío más efectiva, y se observaron aumentos excesivos del desbordamiento blanco de la capa de la parte inferior en unos pocos minutos, lo que indica una mayor deshidratación de la sección de formación. Cuando se volvió a realizar la prueba con la emulsión de Polímero 1, se observó una reversión casi inmediata de estos beneficios. Además, las pruebas de CSF (es decir, liberación de pulpa) no revelaron ningún aumento notable en la tasa de drenaje cuando se añadió la emulsión de encolado que tenía el Polímero 2, lo que indica que esta medición convencional de drenaje no cambió.

50 Ejemplo 3

55 Las pruebas se realizaron en una máquina de cartón Fourdrinier con caja de entrada doble que producía aproximadamente 600 toneladas/día de cartón para revestimiento utilizando fibra 100 % reciclada derivada de contenedores de cartón corrugado viejos. Se observó que el uso de una estructura principal de DADMAC/AcAm al 5 % en mol utilizada para preparar el Polímero 2 para la emulsificación de ASA dio como resultado una pérdida de encolado, lo que indica que los copolímeros catiónicos simples sin funcionalización con aldehído perjudican el rendimiento y demuestran la necesidad de dicha funcionalización en esta aplicación.

60 Ejemplo 4

65 Las pruebas se realizaron en una máquina de cartón Fourdrinier con caja de entrada doble que producía aproximadamente 600 toneladas/día de cartón para revestimiento utilizando fibra 100 % reciclada derivada de contenedores de cartón corrugado viejos. Se observó que la adición del Polímero 2 (por sí solo sin emulsionarlo con el aditivo de encolado ASA) al extremo húmedo de la máquina para fabricar papel (p. ej., pasta de papel fina) en realidad produce menos encolado (medido por el aumento del valor de Cobb), lo que demuestra que el polímero de la

invención debe añadirse como parte del aditivo de encolado ASA para lograr los resultados de encolado beneficiosos demostrados.

#### Ejemplo 5

5 Se sabe que las emulsiones preparadas con tamaños de partículas más pequeños y distribuciones más estrechas producirán un tamaño mejorado (p. ej., patente estadounidense n.º 4.657.946; JC Roberts, "Neutral and Alkaline Sizing" en Paper Chemistry, JC Roberts, Ed., Chapman y Hall: Nueva York, 1991). La Figura 2 muestra distribuciones de Malvern Mastersizer (% en volumen de partículas de emulsión con un diámetro dado) para emulsiones de ASA preparadas con un emulsionante polimérico existente que contiene aproximadamente el 1 % en peso de tensioactivo (p. ej., éster de alquifosfato etoxilado) y con los polímeros funcionalizados con aldehído de la invención. Como se indica en la Figura 2, el diámetro mediano de la emulsión preparada con DADMAC/AcAm glioxalado (relación en peso de 10/90) con una relación de glioxal a AcAm de 0,8 (Polímero 1) es un 78 % mayor que con el mejor emulsionante estándar (que consiste en el 19,8 % en peso de DMAEM\*MCQ (sal cuaternaria de cloruro de metilo de metacrilato de dimetilaminoetilo)/AcAm (acrilamida) (relación molar de 10/90) + el 1 % en peso de éster de fosfato de alcohol tridecílico etoxilado tensioactivo (Polímero 2). Adicionalmente, el tamaño de la emulsión superior a 2 micrómetros de diámetro es drásticamente mayor para la emulsión preparada con el polímero glioxalado. También se observa que la distribución del tamaño de la emulsión preparada con polímero glioxalado es mucho más amplia. La Figura 2 también muestra que el polímero glioxalado produjo una emulsión más pobre a juzgar por las propiedades del tamaño de partícula.

Aunque la distribución del tamaño de partícula de la emulsión de ASA preparada con polímero glioxalado fue peor que la emulsión preparada con emulsionante estándar, la Figura 3 muestra que el efecto de encolado en hojas preparadas en laboratorio, medido por el método HST, fue inesperadamente mejor con la emulsión de polímero glioxalado, en contradicción con la creencia aceptada por los expertos en la técnica de que una mejor emulsión produce un mejor encolado. La materia prima utilizada en las pruebas de la Figura 3 era materia prima de tablero reciclado. La prueba HST evalúa el encolado (penetración de agua en la hoja) midiendo ópticamente el tiempo que tarda una solución de tinte en penetrar la hoja. En las pruebas HST realizadas, la solución de tinte también contenía el 1 % en peso de ácido fórmico. La Figura 3 muestra el encolado mejorado obtenido con las emulsiones de ASA preparadas con la distribución del tamaño de partícula de la emulsión de ASA preparada con polímero glioxalado incluso aunque la distribución del tamaño de la emulsión sea peor que la emulsión comparativa.

#### Ejemplo 6

##### 35 Preparación de emulsiones de ASA

Este ejemplo describe emulsiones ilustrativas de poliDADMAC-acrilamida glioxalado (GPAM) y anhídrido alquénil succínico (ASA) según la invención. Los GPAM variaron tanto en sus niveles de estructura principal en porcentaje molar de cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC) como en sus pesos moleculares promedio. En la Tabla 2, se proporcionan el peso molecular promedio en peso (AVG Mw) y la viscosidad Brookfield para muestras de GPAM que comprenden (1) el 5 % en mol de estructura principal de DADMAC, (2) el 12 % en mol de estructura principal de DADMAC y (3) el 5 % en mol de estructura principal de DADMAC con sal  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ . Las muestras de GPAM 119-1 y 119-2 que comprenden un 5 % en mol de estructura principal de DADMAC con sal  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  se prepararon añadiendo el 6 % en peso de  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  antes de la funcionalización con glioxal.

Tabla 2

GPAM, 5 % en moles de estructura principal de DADMAC			
ID de muestra#	BFV (cps)	AVG Mw (kD)	
112-1	11,3	1000	
112-2	13,6	1300	
112-3	18,2	1900	
112-4	24,7	2400	
GPAM, 12 % en moles de estructura principal de DADMAC			
ID de muestra#	BFV (cps)	AVG Mw (kD)	
114-1	10,6	500	
114-2	14,2	1300	
114-3	21,2	1600	

GPAM, 5 % en moles de estructura principal de DADMAC		
ID de muestra#	BFV (cps)	AVG Mw (kD)
114-4	25,4	1800
GPAM, 5 % en moles de estructura principal de DADMAC + sal de MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O		
ID de muestra#	BFV (cps)	AVG Mw (kD)
119-1	11,9	650
119-2	15,2	1200

Se prepararon emulsiones de encolado según los procedimientos descritos en el presente documento. Se preparó una emulsión que comprendía un 5 por ciento en mol de ASA mezclando 14 gramos de ASA, 22 gramos de GPAM y 244 gramos de agua del grifo (dureza total medida de 135 ppm de CaCO<sub>3</sub>) en una licuadora de mini vasos Osterizer® durante dos minutos a temperatura ambiente.

Se preparó una emulsión secundaria que comprendía un 0,172 por ciento en mol de ASA mezclando la emulsión anterior con una fuente de agua dulce.

#### Ejemplo 7

#### Estabilidad de la emulsión

Se tomaron muestras de las emulsiones representativas descritas en la Tabla 2 después de 2 minutos de mezclado y se midió la distribución del tamaño de partícula usando una técnica de dispersión de luz láser después de 0, 30 y 60 minutos de tiempo de envejecimiento a temperatura ambiente. Las distribuciones de tamaño de partícula (relacionadas con la estabilidad de la emulsión) se muestran en la Tabla 3.

La Tabla 3 sugiere que la estabilidad de la emulsión disminuye con un aumento en el peso molecular promedio en peso cuando se usa GPAM sintetizado usando un 5 en mol de estructura principal de DADMAC. Por ejemplo, una comparación entre los ID de muestra n.º 112-1 y 112-4 (correspondientes a GPAM, cinco por ciento en mol de estructuras principales de DADMAC con pesos moleculares promedio de 1000 kD y 2400 kD, respectivamente) muestra que la muestra de menor peso molecular exhibe un menor volumen mediano y un porcentaje menor de partículas con tamaño superior a 2 micrómetros (µm). La Tabla 3 también sugiere que la estabilidad de la emulsión mejora significativamente cuando la emulsión comprende GPAM sintetizado usando la estructura principal de DADMAC al 12 % en mol de carga catiónica más alta, lo que da como resultado un producto con una carga catiónica más alta. Por ejemplo, al comparar los ID de muestra n.º 112-2 y 114-2 juntos (ambos poseen pesos moleculares promedio de 1300 (kD)), se revela que el ID de muestra n.º 114-2 muestra un volumen mediano más pequeño y un porcentaje más pequeño de partículas con un tamaño superior a 2 micrómetros que el ID de muestra n.º 112-2 a los 0, 30 y 60 minutos. Cuando se sintetiza GPAM utilizando una estructura principal de DADMAC al 5 % en mol en presencia de MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, la estabilidad de la emulsión mejora significativamente con respecto a la GPAM sintetizada utilizando una estructura principal de DADMAC al 5 % en mol sin MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O. Por ejemplo, el ID de muestra n.º 119-2 tiene un volumen mediano de menos de la mitad del volumen mediano del ID de muestra n.º 112-2 y un porcentaje menor de partículas con un tamaño superior a 2 micrómetros.

Tabla 3

0 min												
Tamaño de emulsionante	5 % ASA		0,172 % ASA		Tamaño de emulsionante	5 % ASA		0,172 % ASA		Tamaño de emulsionante	Mediano (µm, vol)	>2 µm
	Mediano (µm, vol)	>2 µm	Mediano (µm, vol)	>2 µm		Mediano (µm, vol)	>2 µm	Mediano (µm, vol)	>2 µm			
112-1	2,36	54,79	3,05	60,20	114-1	1,43	37,59	1,42	37,11	119-1	1,37	34,30
112-2	3,61	64,64	2,71	58,75	114-2	1,30	32,88	1,32	33,57	119-2	1,50	38,43
112-3	3,26	62,43	3,99	65,51	114-3	1,36	34,44	1,41	36,55			
112-4	4,19	68,34	5,72	70,79	114-4	1,43	37023	1,57	41,35			
30 min												
	5 % ASA		0,172 % ASA			5 % ASA		0,172 % ASA				

Tamaño de emulsionante	Mediano (µm, vol)	>2 µm	Mediano (µm, vol)	>2 µm	Tamaño de emulsionante	Mediano (µm, vol)	>2 µm	Mediano (µm, vol)	>2 µm	Tamaño de emulsionante	Mediano (µm, vol)	>2 µm
112-1	4,15	67,82	3,91	65,17	114-1	1,38	35,27	1,5	39,46	119-1	1,28	30,83
112-2	6,01	73,39	3,51	65,41	114-2	1,24	30,22	1,35	34,32	119-2	1,41	35,42
112-3	6,27	74,94	6,13	72,60	114-3	1,30	32,35	1,42	36,82			
112-4	6,84	76,12	9,57	77,82	114-4	1,49	38,22	1,52	40,01			
60 min												
Tamaño de emulsionante	5 % ASA		0,172 % ASA		Tamaño de emulsionante	5 % ASA		0,172 % ASA		Tamaño de emulsionante	Mediano (µm, vol)	>2 µm
	Mediano (µm, vol)	>2 µm	Mediano (µm, vol)	>2 µm		Mediano (µm, vol)	>2 µm	Mediano (µm, vol)	>2 µm			
112-1	4,52	69,61	4,19	66,95	114-1	1,48	38,94	1,48	38,85	119-1	1,28	30,81
112-2	7,50	77,01	4,13	7100	114-2	4,43	37,25	1,37	34,98	119-2	1,42	36,11
112-3	9,74	80,61	7,47	78,36	114-3	1,33	33,73	1,45	37,71			
112-4	8,91	80,16	1404	84,33	114-4	1,55	40,54	1,59	41,62			

#### 25 Ejemplo 8

##### Eficiencia del encolado

30 Las emulsiones descritas anteriormente en la Tabla 2 también se probaron durante una prueba de campo en una máquina para fabricar papel para determinar su efecto sobre la eficiencia del encolado en una fábrica de paneles de yeso. La relación de GPAM a ASA era de 0,6 a 1,0 basándose en el producto. Los flujos de ASA hacia la capa superior y base se ajustaron en consecuencia para mantener los objetivos de encolado de Cobb. La Tabla 4 muestra las tasas de uso de ASA durante la prueba.

35 Los datos de la Tabla 4 sugieren que la eficiencia del encolado mejora ligeramente cuando el emulsionante GPAM sintetizado con una estructura principal de DADMAC al 5 % en mol contiene la sal  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ . La Tabla 4 también sugiere que la eficiencia del encolado mejora significativamente cuando el emulsionante GPAM se sintetiza con la estructura principal de DADMAC al 12 % en mol.

40 Tabla 4

Día 1 (11 a.m.) – Día 3 (8:30 a.m.)				
<b>GPAM, 5 % en moles de DADMAC-BB</b>				
45	Flujo de ASA de capa superior, GPM	4,5	6,9	6,17
	Flujo de ASA de capa base, GPM	6,2	7,5	6,7
	<b>Dosis estimada, LB/TON</b>			<b>6,4</b>
Día 3 (8:42 a.m.) – Día 3 (7:54 a.m.)				
<b>GPAM, 5 % en moles de DADMAC-BB + sal</b>				
50	Flujo de ASA de capa superior, GPM	5,5	6,6	6,13
	Flujo de ASA de capa base, GPM	5,4	6,4	5,98
	<b>Dosis estimada, LB/TON</b>			<b>6,06</b>
Día 4 (8:07 a.m.) – Día 3 (6:58 a.m.)				
<b>GPAM, 12 % en moles de DADMAC-BB</b>				
60	Flujo de ASA de capa superior, GPM	4,3	6	5,64
	Flujo de ASA de capa base, GPM	3,9	5,6	4,64
	<b>Dosis estimada, LB/TON</b>			<b>5,14</b>

#### 65 Ejemplo 9

Proceso de alto cizallamiento para emulsificación de ASA

Se realizaron pruebas de emulsificación de encolado con GPAM en máquinas de grado de tableros y de embalaje, que demostraron cómo la calidad de la emulsión de ASA emulsionada con GPAM afectó el rendimiento del encolado.

5 La Tabla 5 muestra la distribución del tamaño de partícula y los resultados del rendimiento del encolado de ASA emulsionado con GPAM usado para encolar una calidad de cartón de revestimiento kraft superior blanco. Para la prueba se utilizó una unidad de emulsificación con homogeneizador de alto cizallamiento. La distribución del tamaño de partícula se presenta como D<sub>50</sub> (tamaño de partícula mediano) y D<sub>90</sub> (tamaño de partícula en el que el 90 % de la población es menor). A medida que la distribución del tamaño de partícula se hace más grande, el valor D<sub>90</sub> aumentará.

10 La información vital en la Tabla 5 es la relación en volumen de emulsionante a ASA y el porcentaje de GPAM en el circuito de turbina. La variación de estos parámetros afecta a la distribución del tamaño de partícula y al rendimiento del encolado. En este caso, el rendimiento del encolado se indica mediante el valor de Cobb 60. Este valor muestra la cantidad de absorción de agua después de 60 segundos. A medida que disminuye el valor de Cobb 60, mejora el rendimiento de encolado. El tamaño de partícula mediano de la emulsión aumenta cuando la relación en volumen de emulsionante a ASA se reduce de 1,0 a 0,8. Esto se debe a la disminución del % de GPAM en el circuito de turbina, lo que también da como resultado una menor eficiencia del encolado indicada por un aumento del valor de Cobb 60. Mientras se mantiene una relación en volumen de emulsionante a ASA de 0,8:1,0, el % de GPAM aumenta del 0,35 % al 0,52 % eliminando el agua del proceso de emulsificación. Esto da como resultado tamaños de partícula medianos de emulsión más pequeños y mejora el rendimiento del encolado, como lo demuestra una disminución en los valores de Cobb 60. Una reducción adicional en la relación en volumen de emulsionante a ASA proporciona un tamaño de partícula mediano (D<sub>50</sub>) mejorado de la emulsión pero amplía la distribución del tamaño de partícula medida como aumento de D<sub>90</sub>, lo que afecta negativamente al rendimiento del encolado a medida que aumenta el valor de Cobb 60.

25 La Figura 4 muestra los resultados del rendimiento del encolado de la prueba de la máquina para fabricar papel utilizando la tecnología de emulsificación con GPAM con la unidad de emulsificación con homogeneizador de alto cizallamiento. Como se mencionó previamente, el rendimiento del encolado está determinado por el valor de Cobb 60. Este valor de Cobb 60 se controla en la máquina para fabricar papel ajustando la dosis de ASA. Se prefiere una dosis de ASA baja, así como una relación baja de emulsionante a ASA. Cada cambio de etapa en la relación de emulsionante a ASA en la Figura 4 se correlaciona con los datos presentados en la Tabla 5. Se produjo una mejora significativa del rendimiento del encolado cuando se utilizó la química de GPAM para emulsionar ASA en lugar del emulsionante convencional. Esto se demuestra mediante la reducción de la dosis de encolado para cumplir el valor de Cobb 60 objetivo. No se observó ninguna pérdida de rendimiento al reducir la relación de emulsificación de GPAM a ASA hasta 0,7:1,0 en términos de volumen.

35 Tabla 5

Unidad de ASA con homogeneizador				
Relación en volumen de emulsionante:ASA	% de GPAM en el circuito de turbina	Tamaño de partícula D50	Tamaño de partícula D90	Cobb 60 de bobinadora objetivo - 80
		micrómetros	micrómetros	gramos
1,00:1,00	0,52	0,82	1,28	101
0,95:1,00	0,40	0,89	1,33	42
0,90:1,00	0,40	0,98	1,69	60
0,85:1,0	0,38	1,0	2,1	48
0,80:1,00	0,35	1,05	1,96	67
0,80:1,00	0,38	1,04	1,93	48
0,80:1,00	0,42	1,01	1,88	58
0,80:1,00	0,46	0,97	1,75	59
0,80:1,00	0,52	0,93	1,69	45
0,75:1,00	0,45	0,90	1,87	44
0,70:1,00	0,42	0,89	2,33	68

60 Los resultados de la Tabla 5 y la Figura 4 a continuación demuestran lo siguiente: Al emulsionar ASA con GPAM, el rendimiento del encolado disminuye cuando el tamaño de partícula mediano de la emulsión aumenta o la distribución del tamaño de partícula se amplía; a medida que se reduce la relación en volumen de emulsionante a ASA, el porcentaje de GPAM presente en el circuito de turbina disminuye, lo que aumenta el tamaño de partícula mediano de la emulsión, que da como resultado una disminución de la eficiencia del encolado; a una relación fija de emulsionante a ASA, el tamaño de partícula mediano de la emulsión mejora a medida que aumenta el porcentaje de GPAM en el circuito de turbina. Esto mejora el rendimiento del encolado en la máquina; y a un porcentaje fijo de GPAM en el circuito de turbina, el tamaño de partícula mediano aumenta a medida que disminuye la relación en volumen de emulsionante a ASA.

Con base en estos datos de rendimiento y los resultados de pruebas adicionales, se determinó que la mejor práctica para emulsionar ASA con GPAM usando una unidad de emulsificación con homogeneizador de alto cizallamiento es una relación en volumen de emulsionante a ASA de 0,6 - 1,0:1,0 con un porcentaje de GPAM en el circuito de turbina del 0,3 - 0,9 % (basándose en sólidos).

#### Ejemplo 10

##### Proceso de alta presión para emulsificación de ASA

Se realizaron pruebas de emulsificación de encolado con GPAM en máquinas de grado de tableros y de embalaje, que demostraron cómo la calidad de la emulsión de ASA emulsionada con GPAM afectó el rendimiento del encolado.

La Tabla 6 muestra la distribución del tamaño de partícula y los parámetros de emulsificación de una unidad de emulsificación con turbina de alta presión. Esta prueba de emulsificación se llevó a cabo en una fábrica de paneles de yeso. Como se ha mencionado anteriormente, la distribución del tamaño de partícula se presenta como D<sub>50</sub> (tamaño de partícula mediano) y D<sub>90</sub> (tamaño de partícula en el que el 90 % de la población es menor). La información vital en la Tabla 6 es la relación en volumen de emulsionante a ASA y el % de GPAM en el circuito de turbina. Estos parámetros se ajustan en consecuencia para controlar el tamaño de partícula de la emulsión. El tamaño de partícula óptimo se obtiene con una relación de emulsionante a ASA de 0,65 - 1,0:1,0. Independientemente de la relación en volumen de emulsionante a ASA, el tamaño de partícula es mejor con un porcentaje de GPAM en el circuito del 1,0 %. Estos datos sugieren que la unidad de emulsificación con bomba de turbina de alta presión tiene una ventana operativa más ajustada para el % de GPAM en el circuito de turbina en comparación con la unidad de emulsificación con homogeneizador de alto cizallamiento.

Tabla 6

Unidad de ASA con turbina			
Relación en volumen de emulsionante: ASA	% de GPAM en el circuito de turbina	Tamaño de partícula D <sub>50</sub>	Tamaño de partícula D <sub>90</sub>
		micrómetros	micrómetros
1,00	0,94	1,03	3,60
1,00	0,94	1,00	3,55
1,00	1,42	1,17	5,24
0,80	1,14	2,57	6,19
0,80	1,44	1,87	5,81
0,70	1,22	2,29	6,32
0,70	0,95	1,20	4,35
0,65	0,95	1,17	4,76
0,65	0,95	1,22	3,79
0,65	0,95	1,16	4,88
0,65	0,95	1,10	4,37

La Figura 5 muestra los resultados del rendimiento del encolado de la prueba de emulsificación utilizando las emulsiones mostradas en la Tabla 6. En la Figura 5, el rendimiento del encolado se muestra mediante la prueba del barco en ebullición. Un aumento del valor del barco en ebullición se correlaciona con una mejora del rendimiento del encolado. Los datos muestran que se lograron valores del barco en ebullición más altos con la tecnología de emulsificación con GPAM (DVP6P007) en comparación con el emulsionante convencional (7541) en dosis más bajas de ASA. Los datos también muestran que cuando se utiliza la tecnología de emulsificación con GPAM, los valores del bote en ebullición disminuyeron a medida que aumentaba el tamaño de partícula mediano de la emulsión.

Cuando se utiliza una unidad de emulsificación con turbina de alta presión, la mejor práctica para emulsionar ASA con GPAM es una relación en volumen de emulsionante a ASA de 0,6-1,3:1,0, más preferiblemente 0,6 - 0,95:1,0, con un porcentaje de GPAM en el circuito de turbina de 0,6 - 1,8 % (basándose en sólidos).

#### Ejemplo 11

##### Eficiencia del encolado con tamaño de partícula grande

La Tabla 7 muestra datos de pruebas de máquinas para fabricar papel donde el ASA emulsionado con GPAM produjo un tamaño de partícula muy grande, pero el rendimiento en la máquina fue excelente, como lo ilustra la Figura 6 asociada, donde la dosis de ASA se redujo significativamente. Esto no era de esperar con un tamaño de partícula superior a 50 micrómetros. El diámetro medio en la Tabla 7 es el diámetro promedio de las partículas de emulsión medidas. El diámetro mediano es el valor en el que el 50 % de las partículas de emulsión medidas están por encima y el 50 % por debajo de este diámetro. Estos valores dan una idea de la distribución del tamaño de partícula en la emulsión. Es común que quienes trabajan en la industria papelera informen el valor del diámetro mediano. Los flujos de emulsionante y ASA son los volúmenes que se alimentan a la unidad de emulsificación para preparar la emulsión primaria. Estos flujos se utilizan para calcular la relación en volumen de emulsionante a ASA. Los datos de la Tabla 7 se correlacionan con los resultados del rendimiento del encolado mostrados en la Figura 6 y muestran que se logró una mejora en la eficiencia del encolado de ASA en la máquina para fabricar papel incluso con tamaños de partícula de emulsión grandes. Este resultado no se esperaba y no se podría predecir basándose en el conocimiento actual de la industria.

Tabla 7

Distribución del tamaño de partícula					
	D[4,3] (diámetro medio)	D[v,0,5] (diámetro mediano)	Emulsionante:ASA	Flujo de emulsionante	Flujo de ASA
	micrómetros	micrómetros	relación en volumen	ml/min	ml/min
Día 1	279,7	307,93	0,55:1,0	940	1700
Día 1	193,4	188,25	1,33:1,0	2270	1700
Día 1	231	229,71	1,33:1,0	2270	1700
Día 1	127,34	122,96	1,33:1,0	2270	1700
Día 1	442,22	490,46	1,33:1,0	2270	1700
Día 1	61,27	56,39	1,33:1,0	2270	1700
Día 1	57,55	37,56	1,33:1,0	2270	1700
Día 1	114,48	95,04	1,33:1,0	2270	1700
Día 1	70,26	64,19	1,20:1,0	2033	1700
Día 2	183,52	164,5	1,20:1,0	2033	1700
Día 2	100,43	99,18	1,20:1,0	2033	1700
Día 2	88,99	84,28	1,20:1,0	2033	1700
Día 2	103,12	88,53	1,12:1,0	1900	1700
Día 3	51,78	44,1	1,12:1,0	1900	1700
Día 3	212,47	208,85	1,12:1,0	1900	1700
Día 3	114,08	103,58	1,12:1,0	1900	1700

#### Ejemplo Comparativo 12

##### Eficiencia del encolado sin emulsificación con ASA

Las Figuras 7-10 demuestran que la introducción de GPAM, como para proporcionar resistencia en húmedo o en seco, y ASA en el proceso de fabricación de papel sin emulsificación da como resultado un aumento del valor de Cobb y un aumento del flujo de ASA requerido y, por lo tanto, una pérdida de eficiencia del encolado.

La Figura 7 muestra datos de la máquina de una prueba que muestra que la adición de la resina de resistencia e GPAM provocó una pérdida del rendimiento del encolado, como lo indica un aumento de los valores de Cobb en la parte superior y parte inferior. Durante el ensayo, se redujo la dosis de GPAM en un esfuerzo por cumplir los objetivos de encolado.

La Figura 8 muestra datos de la máquina de una prueba que muestra que la adición de la resina de resistencia de GPAM provocó una pérdida del rendimiento del encolado, como lo indica un aumento de los valores de Cobb en la

parte superior y parte inferior. Durante la prueba, se tuvo que aumentar la dosis de ASA alimentada a las capas superior e inferior para cumplir con el objetivo de encolado. Este aumento de la dosis de tamaño se correlaciona con una disminución de la dosis de resina de resistencia de GPAM. La línea de tiempo de la Figura 8 coincide con la de la Figura 7 y muestra la dosis (flujos) de ASA durante la prueba con GPAM.

5

La Figura 9 muestra datos de rendimiento del encolado de laboratorio que muestran que cuando se añaden 3 lb/T de una resina de resistencia (Metrix®) al papel, el rendimiento del encolado disminuyó como lo indican los valores de Cobb más altos en comparación con el papel que no contenía 3 lb/T de DSR.

10

La Figura 10 muestra datos de rendimiento del encolado de laboratorio que muestran que cuando se añaden 3 lb/T de una resina de resistencia (Metrix®) al papel, el rendimiento del encolado disminuyó como lo indican los valores de Cobb más altos en comparación con el papel que no contenía 3 lb/T de DSR. Los valores de Cobb son similares en dosis de mayor tamaño, lo que puede ser algo común dependiendo de los parámetros del método de prueba de Cobb.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

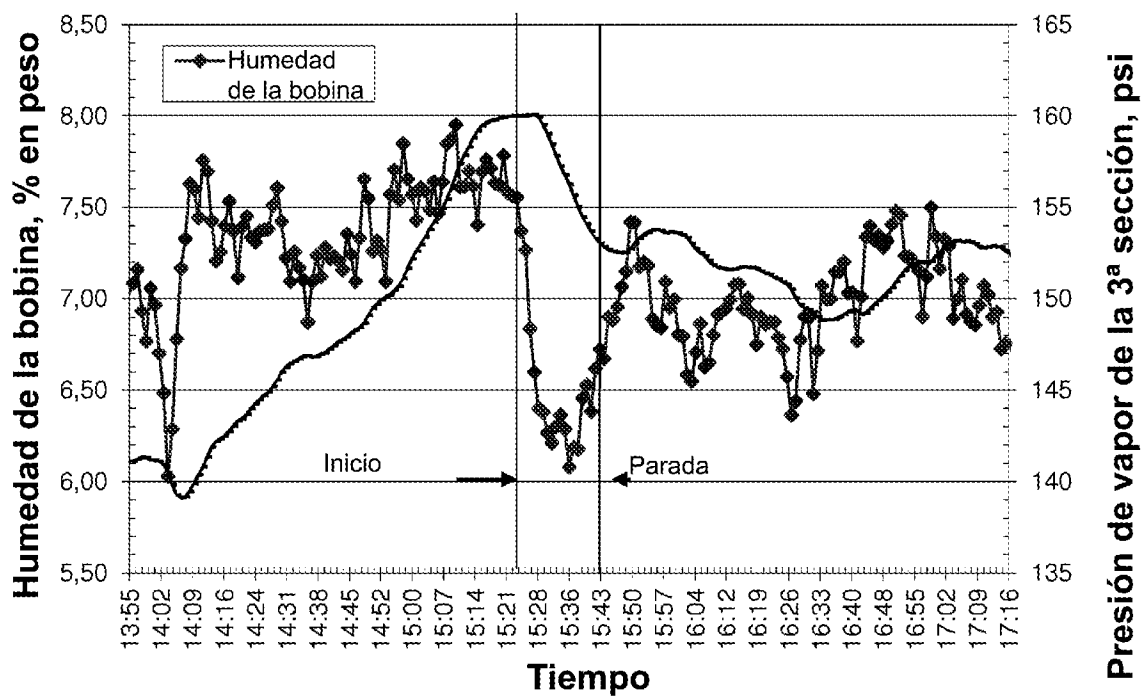
65

## REIVINDICACIONES

1. Un método para mejorar el encolado, comprendiendo el método añadir una cantidad eficaz de una emulsión de encolado a una máquina para fabricar papel en un proceso de fabricación de papel, en donde la emulsión de encolado comprende:
- 5
- a) anhídrido alquencil succínico (ASA) como agente de encolado;
- b) un emulsionante seleccionado del grupo que consiste en:
- 10
- polímero de poli(DADMAC)/AcAm glioxalado que tiene un contenido de monómero DADMAC del 5 % en moles;
- polímero de poli(DADMAC)/AcAm glioxalado que tiene un contenido de monómero DADMAC del 5 % en moles y que comprende además  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ;
- 15
- polímero de poli(DADMAC)/AcAm glioxalado que tiene un contenido de monómero DADMAC del 12 % en moles; y
- 20
- polímero de poli(DADMAC)/AcAm glioxalado que tiene un contenido de monómero DADMAC del 12 % en moles y que comprende además  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ; y
- c) un componente acuoso,
- 25
- en donde la emulsión de encolado se prepara en una unidad de emulsificación con homogeneizador de alto cizallamiento y la relación en volumen de emulsionante a ASA varía de 0,6:1,0 a 1,0:1,0, en donde la unidad de emulsificación con homogeneizador de alto cizallamiento comprende un circuito de turbina, y el porcentaje del emulsionante en el circuito de turbina varía del 0,25 % al 1,2 %, basándose en sólidos.
- 30
2. El método de la reivindicación 1, en donde el porcentaje del emulsionante en el circuito de turbina varía del 0,3 % al 0,9 %, basándose en sólidos.
3. El método de la reivindicación 1 o 2, en donde la emulsión de encolado tiene un tamaño de partícula mediano ( $D_{50}$ ) de 1,1 micrómetros o menor.
- 35
4. Un método para mejorar el encolado, comprendiendo el método añadir una cantidad eficaz de una emulsión de encolado a una máquina para fabricar papel en un proceso de fabricación de papel, en donde la emulsión de encolado comprende:
- 40
- a) anhídrido alquencil succínico (ASA) como agente de encolado;
- b) un emulsionante seleccionado del grupo que consiste en:
- 45
- polímero de poli(DADMAC)/AcAm glioxalado que tiene un contenido de monómero DADMAC del 5 % en moles;
- polímero de poli(DADMAC)/AcAm glioxalado que tiene un contenido de monómero DADMAC del 5 % en moles y que comprende además  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ;
- 50
- polímero de poli(DADMAC)/AcAm glioxalado que tiene un contenido de monómero DADMAC del 12 % en moles; y
- polímero de poli(DADMAC)/AcAm glioxalado que tiene un contenido de monómero DADMAC del 12 % en moles y que comprende además  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ; y
- 55
- c) un componente acuoso,
- en donde la emulsión de encolado se prepara en una unidad de emulsificación con turbina de alta presión y la relación en volumen de emulsionante a ASA varía de 0,6:1,0 a 1,3:1,0, en donde la unidad de emulsificación con turbina de alta presión comprende un circuito de turbina, y el porcentaje del emulsionante en el circuito de turbina varía del 0,5 % al 1,8 %, basándose en sólidos.
- 60
5. El método de la reivindicación 4, en donde la relación en volumen de emulsionante a ASA varía de 0,6:1,0 a 1,25:1,0.
- 65

6. El método de la reivindicación 5, en donde el emulsionante en el circuito de turbina varía del 0,6 % al 1,8 %, basándose en sólidos.
- 5 7. El método de la reivindicación 6, en donde la emulsión de encolado tiene un tamaño de partícula mediano ( $D_{50}$ ) de 1,3 micrómetros o menor.
8. El método de la reivindicación 1 o 4, en donde la emulsión de encolado se diluye con una solución de soporte secundaria antes de entrar en una caja de entrada de la máquina para fabricar papel.
- 10 9. El método de la reivindicación 8, en donde la solución de soporte secundaria es una solución acuosa que comprende un emulsionante seleccionado del grupo que consiste en:
- 15 polímero de poli(DADMAC)/AcAm glioxalado que tiene un contenido de monómero DADMAC del 5 % en moles;
- 20 polímero de poli(DADMAC)/AcAm glioxalado que tiene un contenido de monómero DADMAC del 5 % en moles y que comprende además  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ;
- polímero de poli(DADMAC)/AcAm glioxalado que tiene un contenido de monómero DADMAC del 12 % en moles; y
- 25 10. El método de la reivindicación 9, en donde la solución de soporte secundaria comprende de aproximadamente el 2 % en peso a aproximadamente el 10 % en peso del emulsionante.
- 30 11. El método de la reivindicación 8, en donde la solución de soporte secundaria es una solución acuosa libre de emulsionantes.
- 35 12. El método de la reivindicación 8, en donde la relación de solución de soporte secundaria añadida a la emulsión de encolado varía de 2:1 a 20:1.
- 40
- 45
- 50
- 55
- 60
- 65

**Humedad de la bobina y presión del vapor de la 3ª sección en función del tiempo**



**Figura 1**

**Tamaño de partícula de Malvern para la emulsificación de ASA con diferentes polímeros**

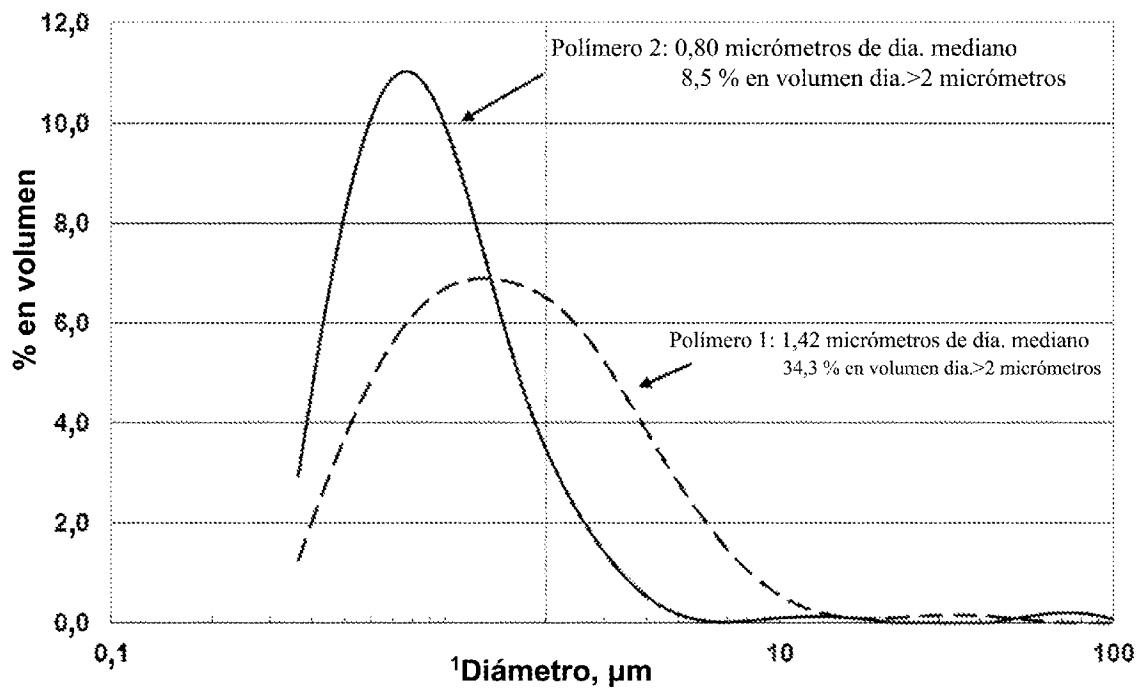


Figura 2

Encolado medido por HST en función de la dosis de ASA emulsionada con emulsionantes convencionales de Polímero 2 y Polímero 1

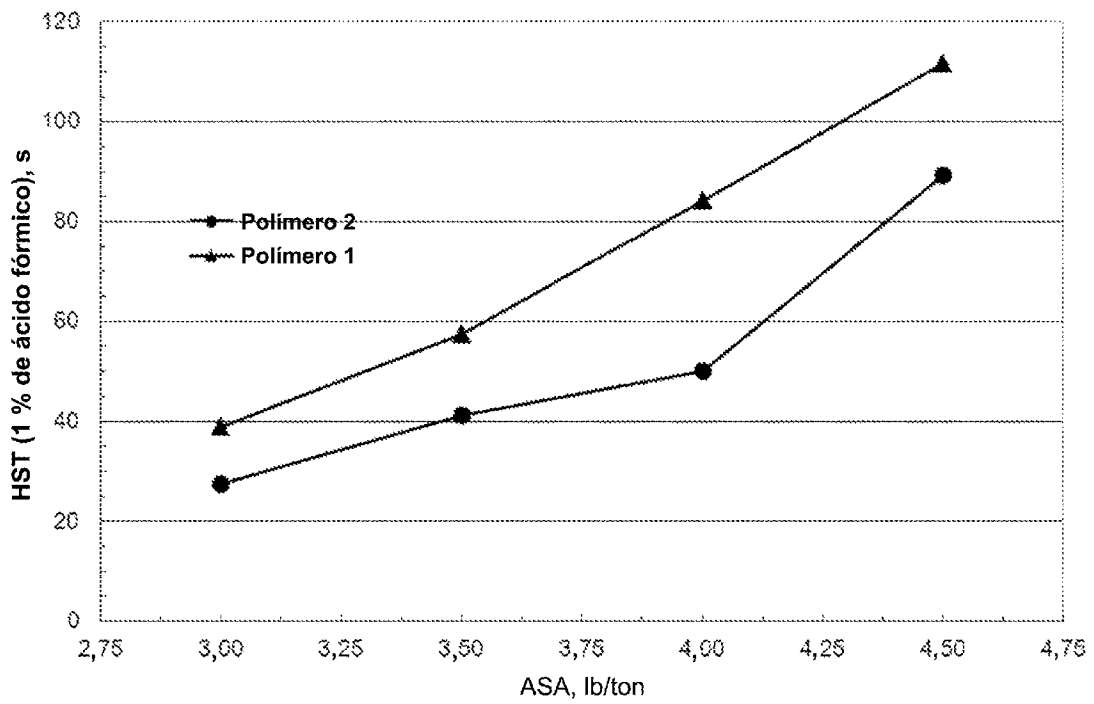
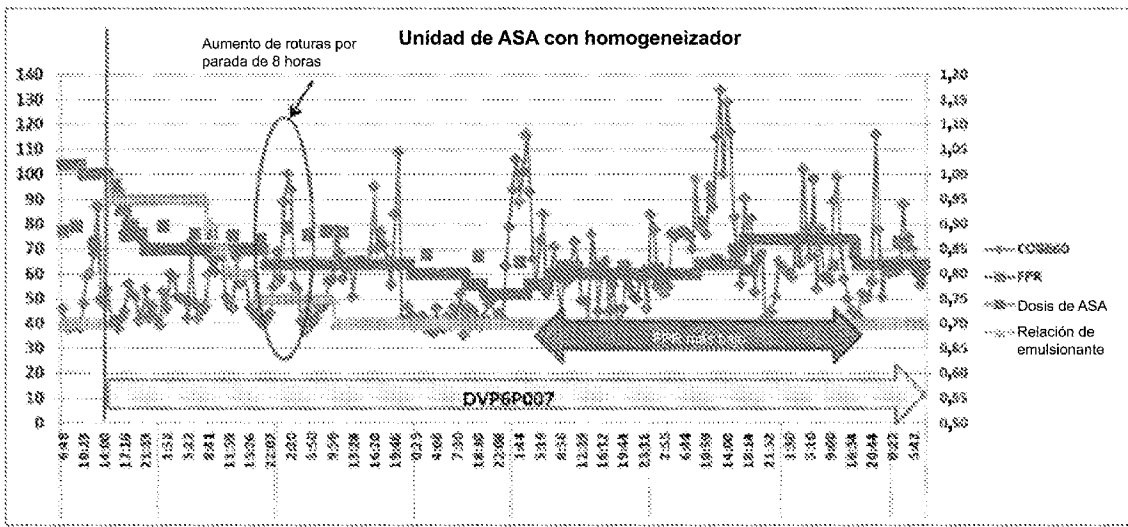
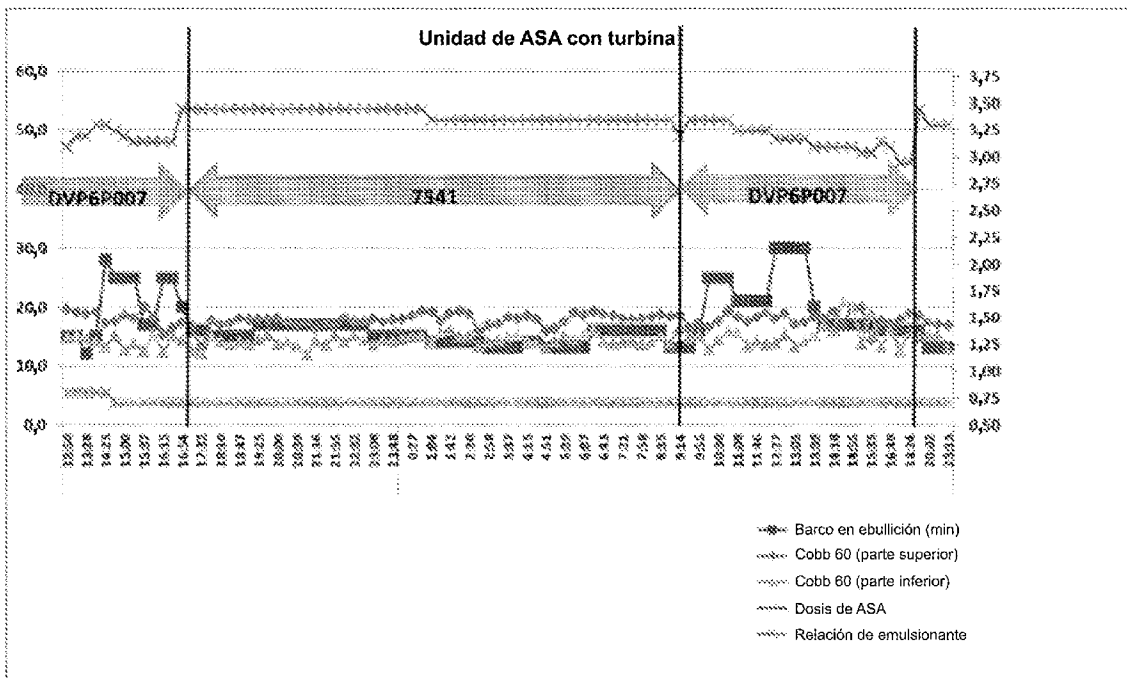


Figura 3





**Figura 5**

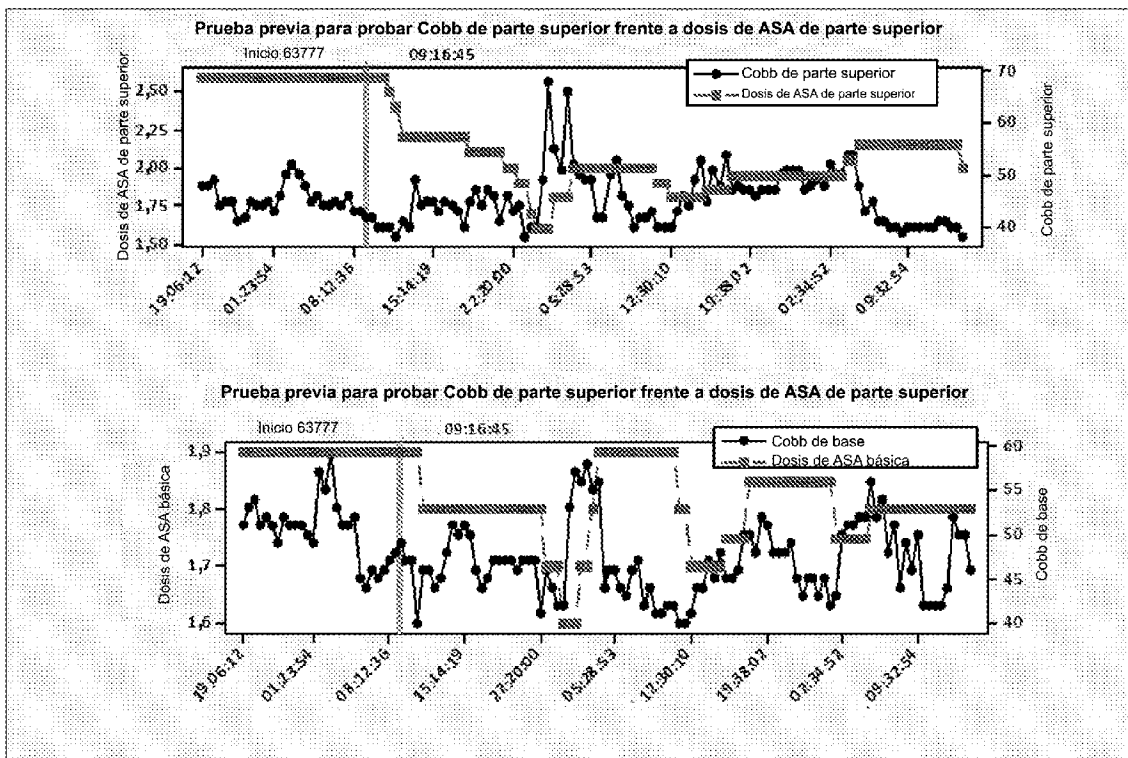


Figura 6

GPAM frente a Cobb

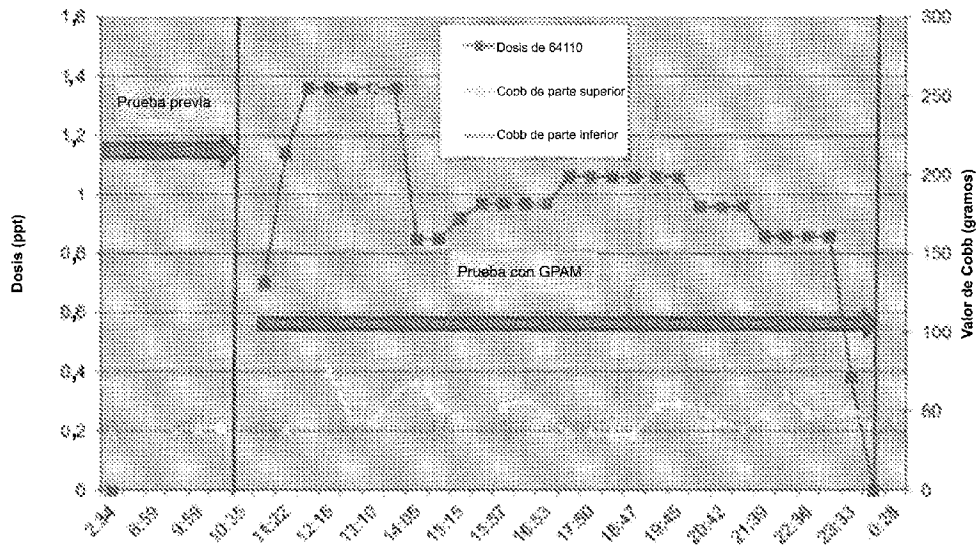


Figura 7

Flujo de ASA frente a valor de Cobb

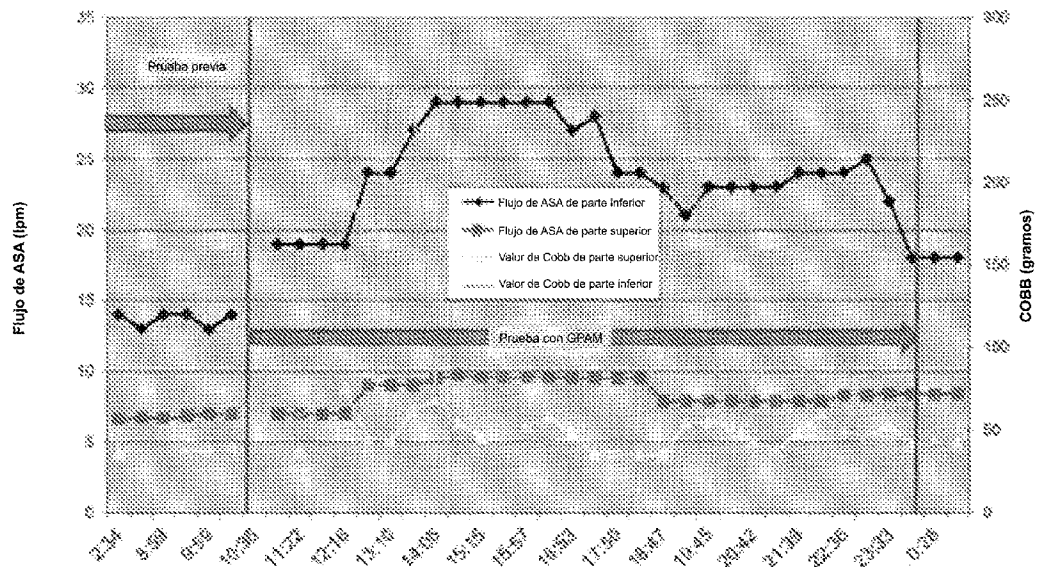
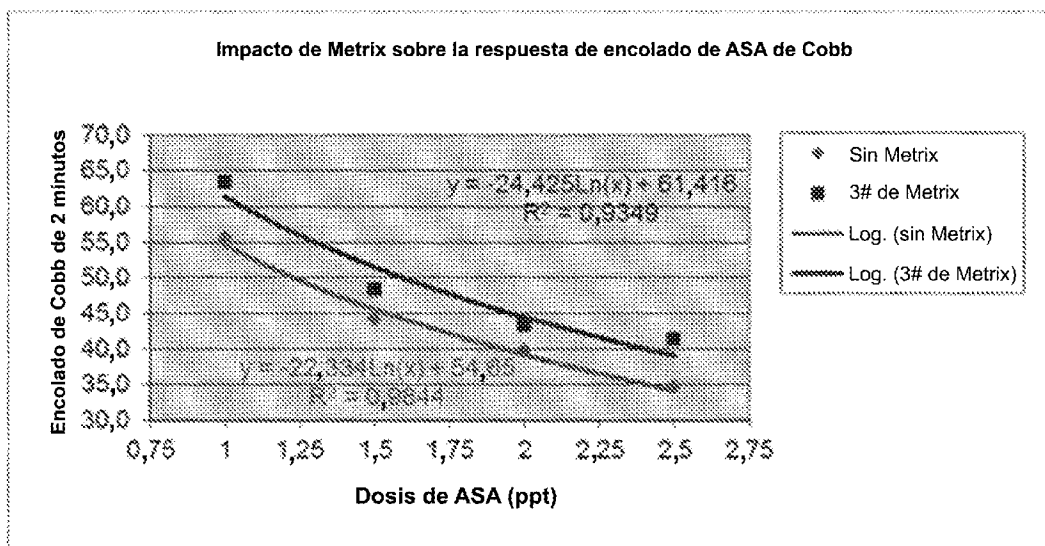
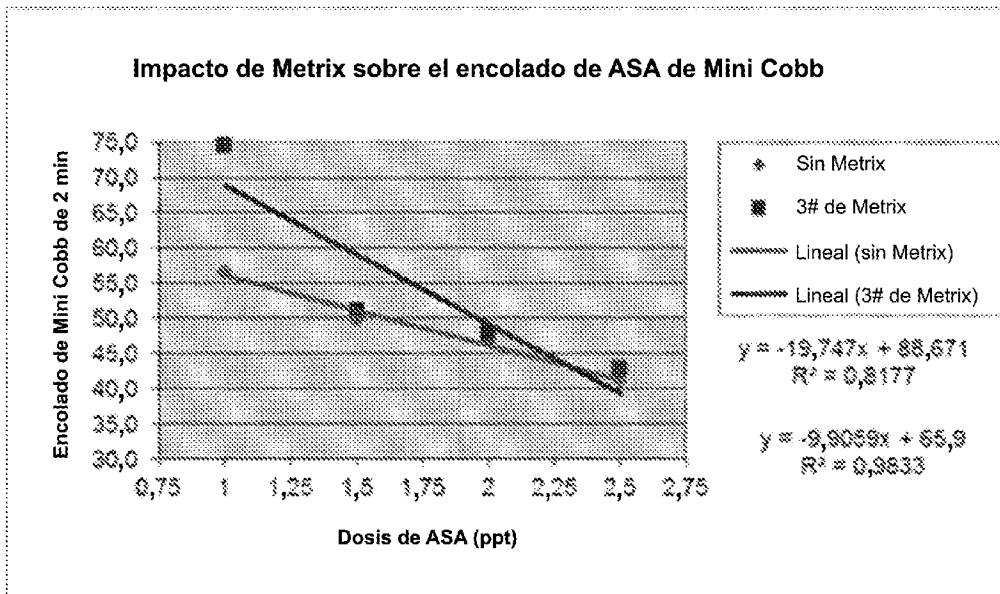


Figura 8



**Figura 9**



**Figura 10**