

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 386 360**

51 Int. Cl.:
D21H 21/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05855499 .9**
96 Fecha de presentación: **22.12.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1910618**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.04.2008**

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

30 Prioridad:
24.06.2005 US 693852 P
21.12.2005 US 313505

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
17.08.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
17.08.2012

73 Titular/es:
HERCULES INCORPORATED
LAW. DEPT., HERCULES PLAZA, 1313 N.
MARKET STREET
WILMINGTON, DELAWARE 19894-0001, US

72 Inventor/es:
GELMAN, Robert A. y
DOHERTY, Erin A. S.

74 Agente/Representante:
de Elizaburu Márquez, Alberto

ES 2 386 360 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

Retención y drenaje mejorados en la fabricación de papel

Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

5 Esta solicitud reivindica los beneficios de la solicitud provisional de Estados Unidos número 60/693.852 presentada el 24 de junio de 2005.

Campo de la invención

Esta invención se refiere al proceso de fabricar papel y cartón a partir de una suspensión de pasta celulósica empleando un sistema floculante.

Antecedentes

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

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

Las operaciones antes mencionadas van seguidas de prensado y secado de la hoja continua para eliminar más agua. Con frecuencia se añaden a la suspensión productos químicos orgánicos e inorgánicos antes de la etapa de formación de la hoja continua para hacer el proceso menos costoso y más rápido y/u obtener propiedades específicas en el papel final producido.

20 La industria papelera se esfuerza continuamente para mejorar la calidad del papel, incrementar la productividad y reducir los costes de fabricación. Con frecuencia se añaden productos químicos a la suspensión de fibras antes de que ésta llegue a la malla o tela de fabricación para mejorar el drenaje/desgote y la retención de sólidos; estos productos químicos se denominan adyuvantes de retención y/o drenaje.

25 Con frecuencia el drenaje o desgote de la suspensión de fibras en la malla o tela de fabricación es la etapa limitante para conseguir velocidades mayores de la máquina de fabricación de papel. Un desgote mejorado puede originar también una hoja continua más seca en las secciones de prensado y secado, originando un consumo menor de energía. Además, como ésta es la etapa del método de fabricación de papel que determina muchas de las propiedades finales del papel, los adyuvantes de retención y drenaje pueden influir en las características funcionales del papel final.

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

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

45 El desarrollo reciente de micropartículas inorgánicas, cuando se usan como adyuvantes de retención y drenaje junto con polímeros solubles en agua de peso molecular elevado, ha conseguido un comportamiento superior de retención y drenaje en comparación con polímeros convencionales solubles en agua de peso molecular elevado. Las patentes de Estados Unidos números 4.294.885 y 4.388.150 describen el uso de polímeros de almidón con sílice coloidal. Las patentes de Estados Unidos números 4.643.801 y 4.750.974 describen el uso de un aglutinante coacervado de almidón catiónico, sílice coloidal y polímero aniónico. La patente de Estados Unidos número 4.753.710 describe flocular la suspensión de pasta con un floculante catiónico de peso molecular elevado, inducir cizallamiento en la suspensión de pasta floculada e introducir después bentonita en la suspensión de pasta.

50 Recientemente se ha encontrado que copolímeros solubles en agua, preparados bajo ciertas condiciones, exhiben características físicas excepcionales. Estos polímeros se preparan sin agentes químicos de reticulación. Adicionalmente, los copolímeros proporcionan una actividad inesperada en ciertas aplicaciones, incluidas aplicaciones de fabricación de papel, como adyuvantes de retención y drenaje. Los copolímeros aniónicos que exhiben las características excepcionales se describen en la solicitud de patente WO 03/050152 A1. Los

copolímeros catiónicos y anfóteros que exhiben las características excepcionales se describen en la publicación de la solicitud de patente de Estados Unidos 2004/0143039 A1.

5 En la técnica se conoce el uso de partículas inorgánicas con copolímeros lineales de acrilamida. Patentes recientes describen el uso de estas partículas inorgánicas con polímeros aniónicos solubles en agua (patente de Estados Unidos número 6.454.902) o materiales reticulados específicos (patentes de Estados Unidos números 6.454.902, 6.524.439 y 6.616.806). Sin embargo, aún subsiste la necesidad de mejorar las características de retención y drenaje.

Resumen de la invención

10 Se describe un método de mejorar la retención y drenaje en un proceso de fabricación de papel. El método proporciona la adición de un polímero asociativo mejorado a una suspensión de pasta, en el que la mejora del polímero la proporcionan varias adiciones discretas del iniciador de radicales libres.

Adicionalmente, se describe un proceso para preparar un polímero asociativo mejorado.

15 Adicionalmente, se describe una composición que comprende un polímero asociativo mejorado y otros materiales y que comprende opcionalmente fibras de celulosa, útil para proporcionar retención y drenaje mejorados en un proceso de fabricación de papel.

Descripción detallada de la invención

20 La presente invención proporciona un copolímero mejorado soluble en agua, preparado bajo ciertas condiciones (denominado en lo sucesivo "polímero asociativo"). Sorprendentemente se ha encontrado que usando una secuencia de adiciones discretas de un iniciador durante el proceso de polimerización se origina un polímero asociativo (como el polímero descrito en las solicitudes de patentes WO 03/050152 A1 y US 2004/0143039 A1) que tiene propiedades mejoradas, como unas características mejoradas de retención y drenaje, con respecto al polímero asociativo descrito en las solicitudes de patentes WO 03/050152 A1 y US 2004/0143039.

25 Para los fines de esta invención, "adición discreta de un iniciador" significa adiciones de iniciador que se producen después de añadir una parte alícuota inicial de iniciador al inicio de la reacción de polimerización y antes de la adición de partes alícuotas finales de iniciador usadas para reducir los niveles residuales de monómero a niveles aceptables comercialmente. Partes alícuotas finales son las que se añaden después de que la reacción se haya completado en un porcentaje mayor que aproximadamente 95%.

La presente invención proporciona también una nueva composición que comprende el polímero asociativo y otros materiales.

30 La presente invención proporciona también una composición que comprende un polímero asociativo, otros materiales y fibras de celulosa.

35 También se ha observado que el uso del polímero asociativo como adyuvante de retención y drenaje tiene influencia sobre el rendimiento de otros aditivos en el sistema de fabricación de papel. La retención y/o drenaje mejorados pueden tener un efecto directo e indirecto. El efecto directo se refiere a que el adyuvante de retención y drenaje actúa reteniendo el aditivo. El efecto indirecto se refiere a la eficacia del adyuvante de retención y drenaje para retener cargas y finos a los que el aditivo se une por medios físicos o químicos. Así, incrementando la cantidad de cargas o finos retenidos en la hoja continua de papel, la cantidad de aditivo retenido se incrementa de una manera concomitante. El término "carga" se refiere a materiales en partículas, típicamente de naturaleza inorgánica, que se añaden a la suspensión de pasta celulósica para proporcionar ciertas propiedades o ser un sustitutivo de menor coste de una porción de las fibras de celulosa. Su tamaño relativamente pequeño, del orden de 0,2 a 10 micrómetros, su baja relación L/D (longitud a diámetro) y su naturaleza química originan que no sean adsorbidas sobre las fibras grandes, aunque demasiado pequeñas para ser atrapadas en la red de fibras que constituye la hoja continua de papel. El término "finos" se refiere a pequeñas fibras o fibrillas de celulosa, típicamente de longitud menor que 0,2 mm y/o capaces de pasar a través de un tamiz de malla 200.

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

55 El término "aditivo", usado en el párrafo anterior, se refiere a materiales añadidos a la suspensión de pasta para proporcionar al papel propiedades específicas y/o mejorar la eficiencia del proceso de fabricación del papel. Estos materiales incluyen, pero sin carácter limitativo, agentes de encolado, resinas de resistencia en húmedo, resinas de

resistencia en seco, almidón y derivados de almidón, colorantes, agentes de control de contaminantes, antiespumantes y biocidas.

Como se realiza en la técnica, la polimerización de una emulsión inversa se inicia usando uno de varios tipos de iniciadores. Convencionalmente, se añade el iniciador y la reacción transcurre, frecuentemente con exotermia, durante un período de horas. Esta introducción única de iniciador inicia la reacción, que continúa hasta que se hayan consumidos todos los radicales. En el momento en que cesa la reacción, la mayoría del monómero (más del 95%) se ha incorporado en el polímero. Sin embargo, puede haber monómero residual presente a niveles de decenas de miles de ppm, sobre base molar. Se añade una segunda parte alícuota de iniciador, frecuentemente mayor, para polimerizar el monómero residual remanente, denominada frecuentemente adición "final". Esta etapa crea material de peso molecular más bajo. Se pueden añadir partes alícuotas adicionales para reducir el nivel de monómero a un nivel de varios cientos de ppm, sobre base molar; esto también se considera como adición "final".

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

El proceso de la presente invención se diferencia de la práctica estándar en que se añaden partes alícuotas discretas de iniciador a intervalos durante el período inicial de la reacción. Para los fines de esta invención, la mezcla del iniciador se añade a la mezcla de polimerización sin ningún material adicional. La mezcla del iniciador es una mezcla del iniciador con un disolvente portador. No se añade monómero adicional con el iniciador ni una vez iniciada la polimerización. Por ejemplo, una reacción típica estándar de polimerización puede implicar la introducción de la parte alícuota inicial de iniciador, seguida de un tiempo de reacción de 4 horas, sin añadir iniciador adicional durante el período de reacción de 4 horas, durante el cual ha reaccionado más del 90% del monómero. En general, se añade a la mezcla de reacción una parte alícuota final de iniciador después de este período de reacción de 4 horas, cuando se considera que la reacción se ha completado (ha reaccionado más del 95%) para eliminar monómero residual. En la presente invención, se puede añadir más de una parte alícuota de iniciador durante el período de reacción antes de la adición de una parte alícuota final. Estas son adiciones distintas no relacionadas con la eliminación final del monómero. Por ejemplo, se puede añadir una primera parte alícuota de iniciador para iniciar la polimerización, una segunda parte alícuota de iniciador después de 1 hora y una tercera parte alícuota de iniciador después de 2 horas. La etapa de la invención es el uso de hasta 5, preferiblemente de hasta 3 y más preferiblemente de hasta 2 partes alícuotas adicionales de iniciador durante las dos primeras horas de la reacción para crear nuevos radicales cuando todavía hay presente monómero significativo en el reactor, asegurando así que la mayor parte del monómero reacciona formando un producto de masa molecular alta utilizable en la aplicación.

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

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

En otra realización de la invención el iniciador inicial se añade al inicio de la reacción de polimerización. Cuando la reacción de polimerización se haya completado en un porcentaje de aproximadamente 30 a aproximadamente 75% se añade una segunda parte alícuota de iniciador a la mezcla de reacción y cuando la reacción de polimerización se haya completado en un porcentaje de aproximadamente 50 a aproximadamente 90% se añade una tercera parte alícuota de iniciador a la mezcla de reacción. Se pueden añadir partes alícuotas adicionales de iniciador durante el período de reacción y al término del período de reacción.

En otra realización de la invención hay tanto como 5 o más adiciones de partes alícuotas distintas de iniciador a la mezcla de reacción durante el transcurso de la reacción distintas de la parte alícuota inicial que inicia la reacción de polimerización. Puede haber tan pocas como 1 o más adiciones de partes alícuotas de iniciador, preferiblemente tan pocas como dos adiciones de partes alícuotas de iniciador a la mezcla de reacción después de la adición de la parte

alícuota inicial que inicia la reacción. Puede haber hasta 6 adiciones de partes alícuotas de iniciador a la mezcla de reacción además de la adición de la parte alícuota inicial que inicia la reacción.

Varias adiciones discretas de iniciador de radicales libres tienen una influencia significativa sobre las propiedades funcionales del polímero. Para los fines de esta invención, el término "adiciones discretas de iniciador" no incluye la adición inicial de iniciador usado para iniciar la reacción de polimerización ni la adición de la parte alícuota final de iniciador. El iniciador influirá en la velocidad a la que se forman radicales libres y/o en la concentración relativa de radicales. Sin desear estar ligado por teoría alguna, se cree que esto, a su vez, puede influir en la masa molecular, composición del copolímero y otras características físicas del polímero. Además, la velocidad a la que se forman radicales libres, concentración relativa de radicales y/o reactividad del iniciador pueden influir en la cantidad de iniciador usado, que, a su vez, puede afectar a la masa molecular y a otras características físicas del polímero.

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

Para los fines de esta invención, el iniciador seleccionado puede ser un iniciador o una combinación de dos o más iniciadores térmicos.

El polímero asociativo preparado por el proceso de la presente invención puede ser descrito como sigue:

Una composición de copolímero soluble en agua que comprende la fórmula



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

En una realización ventajosa de la invención los iniciadores son iniciadores térmicos.

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

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

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

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

radicales libres, y opcionalmente (4) añadir un tensioactivo rompedor para aumentar la inversión de la emulsión cuando ésta se añada a agua.

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

Los monómeros no iónicos típicos incluyen, pero sin carácter limitativo, acrilamida, metacrilamida, N-alquilacrilamidas (como N-metilacrilamida), N,N-dialquilacrilamidas (como N,N-dimetilacrilamida), acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilonitrilo, N-vinilacetamida, N-vinilformamida, N-vinilmetilformamida, acetato de vinilo, N-vinilpirrolidona, hidroxialquil(met)acrilatos [como hidroxietil(met)acrilatos o hidroxipropil(met)acrilatos)], etc. y mezclas de los mismos.

Ejemplos de monómeros aniónicos incluyen, pero sin carácter limitativo, los ácidos libres y sales de: ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido acrilamidoglicólico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropano-1-sulfónico, ácido 3-aliloxi-2-hidroxiopropano-1-sulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilsulfónico, ácido vinilfosfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, etc., y mezclas de los mismos.

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

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

El polímero asociativo puede ser un copolímero aniónico con una relación molar de monómero no iónico a monómero aniónico (B:F de fórmula 1) en el intervalo de 95:5 a 5:95, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 75:25 a aproximadamente 25:75 y aún más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 65:35 a aproximadamente 35:65 y lo más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 60:40 a aproximadamente 40:60. A este respecto, los porcentajes molares de B y F deben sumar 100%. Se debe entender que, en la fórmula 1, puede estar presente más de un tipo de monómero no iónico. También se debe entender que, en la fórmula 1, puede estar presente más de un tipo de monómero aniónico.

En una realización preferida de la invención, el polímero asociativo es un copolímero aniónico definido por la fórmula 1 en la que B, el segmento de polímero no iónico, es la unidad repetitiva formada después de la polimerización de acrilamida y F, el segmento de polímero aniónico, es la unidad repetitiva formada después de la polimerización de una sal o ácido libre de ácido acrílico, y la relación molar B:F es de aproximadamente 75:25 a aproximadamente 25:75.

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

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

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

Las características físicas del polímero asociativo, cuando éste es un copolímero catiónico o anfótero, son excepcionales porque su constante de Huggins (k') determinada en NaCl 0,01M es mayor que 0,5. Se supone que el módulo de almacenamiento (g') de una solución de 1,5% en peso de polímero activo a 6,3 Hz para el copolímero catiónico o anfótero es mayor que 30 Pa, preferiblemente mayor que 50 Pa. La constante de Huggins es mayor que 0,5, preferiblemente mayor que 0,6 o mayor que 0,75 o mayor que 0,9 o mayor que 1,0.

El tensioactivo o mezcla de tensioactivos de emulsificación usados en un sistema de polimerización en emulsión inversa puede tener un efecto importante en el proceso de fabricación y en el producto resultante. Los tensioactivos usados en sistemas de polimerización en emulsión son conocidos por los expertos en la técnica. Estos tensioactivos tienen típicamente un intervalo de valores del índice HLB (relación hidrófila/lipófila) que depende de la composición global del tensioactivo. Se pueden usar uno o más tensioactivos de emulsificación. Los tensioactivos de emulsificación de los productos de polimerización que se usan para producir el polímero asociativo incluyen por lo menos un tensioactivo polimérico dibloque o tribloque. Se sabe que estos tensioactivos son estabilizadores muy eficaces de la emulsión. La elección y cantidad de los tensioactivos de emulsificación se seleccionan para dar una emulsión inversa de monómeros para la polimerización.

Se usan tensioactivos de emulsificación poliméricos dibloques o tribloques para proporcionar materiales excepcionales. Cuando los tensioactivos de emulsificación poliméricos dibloques o tribloques se usan en la cantidad necesaria, se producen polímeros excepcionales que exhiben características excepcionales, como se describe en las solicitudes de patentes WO 03/050152 A1 y US 2004/0143039 A1, cuyos contenidos se incorporan en su totalidad como referencia en la presente memoria. Ejemplos de tensioactivos poliméricos dibloques o tribloques incluyen, pero sin carácter limitativo, copolímeros dibloques y tribloques basados en derivados de poliésteres de ácidos grasos y poli(óxido de etileno), como Hypermer[®] B24SF (un producto de Uniquema, New Castle, DE); copolímeros dibloques y tribloques basados en poli(anhídrido isobutilensuccínico) y poli(óxido de etileno); productos de la reacción de óxido de etileno y óxido de propileno con etilendiamina; mezclas de cualquiera de los copolímeros anteriores, etc. Preferiblemente los copolímeros dibloques y tribloques se basan en derivados de poliésteres de ácidos grasos y poli(óxido de etileno). Cuando se use un tensioactivo polimérico tribloque, es preferible que el tribloque contenga dos regiones hidrófobas y una región hidrófila, esto es, hidrófoba-hidrófila-hidrófoba. Preferiblemente, se seleccionan uno o más tensioactivos para obtener un índice HLB específico.

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

Se puede añadir un tensioactivo secundario de emulsificación para facilitar el manejo y procesamiento, mejorar la estabilidad de la emulsión o alterar la viscosidad de la emulsión. Ejemplos de tensioactivos secundarios de emulsificación incluyen, pero sin carácter limitativo, ésteres de ácidos grasos y sorbitol, como monooleato de sorbitol, como Atlas G-946 (un producto de Uniquema, New Castle, DE), ésteres etoxilados de ácidos grasos y sorbitol, ésteres polietoxilados de ácidos grasos y sorbitol, los aductos de óxido de etileno y/u óxido de propileno de alquifenoles, los aductos de óxido de etileno y/u óxido de propileno de alcoholes o ácidos grasos de cadena larga, copolímeros de bloques mixtos de óxido de etileno/óxido de propileno, alcanolamidas, sulfosuccinatos, mezclas de los tensioactivos anteriores, etc.

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

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

El polímero asociativo de la presente invención se puede añadir en una cantidad eficaz para conseguir el nivel deseado de floculación. Preferiblemente, el polímero asociativo se emplea en una cantidad de por lo menos de aproximadamente 0,03 a aproximadamente 0,5 kg de copolímero activo por tonelada métrica de pasta celulósica seca. La cantidad de copolímero usado en la aplicación puede ser mayor que 1,0 kg/tonelada métrica de pasta seca. La cantidad de copolímero es preferiblemente de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 0,5 kg de copolímero activo por tonelada métrica de pasta celulósica seca. Más preferiblemente, el copolímero se añade en una cantidad de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 0,4 kg por tonelada métrica de pasta celulósica seca y lo más

preferiblemente en una cantidad de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,3 kg por tonelada métrica de pasta celulósica seca.

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

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

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

Otro tipo de partículas inorgánicas son las arcillas. El término "arcilla" se aplica a una serie de grupos de minerales considerados como filosilicatos, una subclase de silicatos. Por lo tanto, las arcillas incluyen cloritas, illitas, caolinitas, montmorillonitas y esmectitas.

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

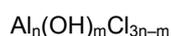
Se puede usar cualquier partícula inorgánica, incluidos, pero sin carácter limitativo, hidróxido de aluminio y perlita.

Un segundo componente o componente adicional alternativo del sistema de retención y drenaje puede ser un micropolímero o micropelota orgánica. Los micropolímeros orgánicos son materiales poliméricos orgánicos iónicos reticulados. Son copolímeros de un monómero no iónico, un monómero iónico y un agente de reticulación. Además, el monómero iónico puede ser aniónico o catiónico. El uso de monómeros aniónicos y catiónicos origina materiales anfóteros. Típicamente los micropolímeros se forman por la polimerización de monómeros etilénicamente mono- o diinsaturados, que pueden ser aniónicos, catiónicos o no iónicos. Para preparar estos materiales se usa típicamente una polimerización en emulsión inversa. Un ejemplo de micropolímero es Polyflex[®] CP3 (Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY).

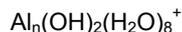
Otro segundo componente o componente adicional alternativo del sistema de retención y drenaje puede ser uno de una serie de materiales poliméricos iónicos o polielectrolitos. Estos materiales los denominan frecuentemente los expertos en la técnica coagulantes o floculantes, espesantes, resinas de resistencia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

Otro segundo componente o componente adicional alternativo del sistema de retención y drenaje puede ser uno de varios compuestos de aluminio. Particularmente preferido es el alumbre (sulfato de aluminio).

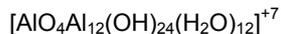
Los compuestos de aluminio incluyen, pero sin carácter limitativo, cloruro de aluminio, clorhidrato de aluminio (ACH), sulfato-silicato de polialuminio (PASS) y cloruro de polialuminio (PAC). PAC es el nombre dado a un complejo de polihidroxiclorigenato de aluminio que tiene la fórmula general



El PAC más simple es un dímero, que tiene la fórmula química



aunque la fórmula aceptada de los polímeros es



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

Otros segundos componentes o componentes adicionales alternativos del sistema de retención y drenaje son almidón y derivados de almidón. Almidón es el nombre común de un polímero de glucosa que contiene enlaces α -1,4. El almidón es un material que existe en la naturaleza; este hidrato de carbono se puede encontrar en las hojas, tallos, raíces y frutos de la mayoría de los vegetales. Las fuentes comerciales de almidón incluyen, pero sin carácter
15 limitativo, las semillas de cereales (maíz, trigo, arroz, etc.) y ciertas raíces (patata, tapioca, etc.). El almidón se describe por el vegetal del que procede. Así, por ejemplo, se denomina almidón de maíz, almidón de patata, almidón de tapioca, almidón de arroz y almidón de trigo.

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

La mayoría de los almidones consisten en una mezcla de dos tipos de polisacáridos: amilosa, un polímero esencialmente lineal, y amilopectina, un polímero muy ramificado. Las cantidades relativas de amilosa y amilopectina pueden variar dependiendo del origen del almidón, siendo típicamente la proporción de amilosa a amilopectina 17:83 en el almidón de tapioca, 21:79 en el almidón de patata, 28:72 en el almidón de maíz y 0:100 en el almidón de maíz céreo. Aunque estas son las proporciones encontradas en los almidones típicos, la presente
25 invención contempla que, en la presente invención, puede ser útil cualquier otra proporción de amilosa a amilopectina.

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

30 La amilopectina es una estructura muy ramificada de cadenas cortas de amilosa que tienen un peso molecular de aproximadamente 2.000 a aproximadamente 10.000 unidades entre sí mediante enlaces α -1,6 formando un polímero muy complejo de elevado peso molecular (10.000.000 a 100.000.000).

El almidón lo sintetizan los vegetales y se acumula en gránulos que son característicos para cada vegetal. Los gránulos de almidón se separan del vegetal mediante un proceso de trituración y molienda. Los gránulos son
35 insolubles en agua fría y se deben calentar por encima de una temperatura crítica para que se hinchen y rompan permitiendo que el polímero se disuelva formando una solución.

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

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

Otro segundo componente o componente adicional alternativo del sistema de retención y drenaje es un material inorgánico, denominado frecuentemente, aunque no necesariamente, minerales. Estos materiales incluyen, pero sin carácter limitativo, carbonato cálcico, talco, dióxido de titanio, sílice de diatomeas, sulfato cálcico, óxido de cinc y zeolitas. Estos materiales pueden existir en la naturaleza o se pueden sintetizar mediante un proceso químico. Además, estos materiales se pueden modificar mediante tratamiento químico o físico; estos tratamientos químicos y físicos se pueden realizar secuencial o simultáneamente. El carbonato cálcico puede ser molido o precipitado.
55

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

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

10 El término "soluble en agua" indica que el polímero se disuelve en el disolvente, sin material sólido visible remanente en el disolvente. La solubilidad de un polímero en un disolvente se produce cuando la energía libre de mezclado es negativa. Ejemplos de materiales solubles en agua incluyen, pero sin carácter limitativo, exudados o gomas, extractos, materiales naturales, materiales naturales modificados o materiales sintéticos. Un ejemplo de exudado o goma es goma de tragacanto. Un ejemplo de extracto es pectina. Un ejemplo de material natural es guar. Un ejemplo de material natural modificado es poli(ácido acrílico). Los polímeros sintéticos pueden estar compuestos de uno o más monómeros seleccionados para proporcionar al polímero final propiedades específicas.

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

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

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

30 Los materiales solubles pueden interactuar con otros materiales iónicos en solución modificando sus propiedades y actividad en aplicaciones específicas. Estas especies pueden mediar la actividad de otros materiales actuando de muchas maneras incluidas, pero sin carácter limitativo, enlazando y neutralizando. La influencia de estas especies puede ser particularmente significativa en polielectrolitos porque la presencia de iones de las sales puede afectar notablemente a la estructura del polímero en solución y a su densidad de carga. Un ejemplo de sal soluble modificadora es producir un silicato metálico soluble como se describe en las patentes de Estados Unidos números 35 6.379.501 y 6.358.365. Estas patentes describen la combinación de un silicato de catión monovalente y iones metálicos divalentes en un medio acuoso para formar un complejo de silicato metálico soluble en agua. El complejo contiene por lo menos un compuesto de aluminio y por lo menos un silicato soluble en agua. El complejo soluble en agua puede ser un silicato de catión monovalente o un complejo de silicato metálico soluble en agua. El complejo de silicato metálico soluble en agua puede ser un producto de la reacción de un silicato de catión monovalente y iones metálicos divalentes. La relación molar de compuesto de aluminio a silicato soluble en agua, basada en Al_2O_3 y SiO_2 es de aproximadamente 0,1 a 10, preferiblemente de aproximadamente 0,2 a 5 y más preferiblemente de aproximadamente 0,5 a 2.

45 Ejemplos de sales metálicas útiles en la presente invención incluyen, pero sin carácter limitativo, silicatos metálicos, cloruro ferroso, cloruro férrico anhidro, sulfato de cinc tetrahidrato, cloruro magnésico y combinaciones de los mismos.

50 Otros segundos componentes o componentes adicionales alternativos del sistema de retención y drenaje son materiales orgánicos cíclicos. Uno de los aspectos excepcionales de estos materiales es su capacidad de formar un complejo con otras moléculas o iones, típicamente de peso molecular bajo. Estas interacciones se han denominado química de "hospedante-huésped", siendo los materiales cíclicos el hospedante y siendo el huésped la moléculas más pequeñas que forman un complejo en el que asume una posición dentro del hospedante cíclico. Ejemplos de estos compuestos, denominados también compuestos macrocíclicos, incluyen, pero sin carácter limitativo, éteres corona, ciclodextrinas y antibióticos macrocíclicos.

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

Las ciclodextrinas son derivados cíclicos de almidón que existen en la naturaleza o se pueden sintetizar usando enzimas como ciclomaltodextrina glucosiltransferasa. Las ciclodextrinas naturales se denominan ciclodextrina α , β y γ . Las ciclodextrinas forman complejos estables con otros compuestos.

5 Antibiótico macrocíclico es un término dado a una serie de compuestos cíclicos con actividad antibiótica. Debido a su estructura, pueden formar complejos selectivamente con moléculas. Ejemplos de antibióticos macrocíclicos incluyen, pero sin carácter limitativo, rifamicina, vancomicina y ristocetina A.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

50 Opcionalmente, un componente adicional del sistema de retención y drenaje puede ser un floculante convencional. Este puede ser un tercer o cuarto componente. El floculante convencional es en general un copolímero lineal catiónico o aniónico de acrilamida. El componente adicional del sistema de retención y drenaje se añade junto con el compuesto de aluminio y el polímero asociativo para proporcionar un sistema multicomponente que mejora la retención y drenaje.

55 El floculante convencional puede ser un polímero aniónico, catiónico o no iónico. Lo más frecuentemente se usan monómeros iónicos para preparar copolímeros con un monómero no iónico, como acrilamida. Se pueden proporcionar estos polímeros por una diversidad de procesos incluidos, pero sin carácter limitativo, polimerización en suspensión, dispersión y emulsión inversa. En este último proceso, también se puede usar una microemulsión.

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

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

10 Los componentes de un sistema de retención y drenaje se pueden añadir de modo sustancialmente secuencial a la suspensión de pasta celulósica. El término "sistema de retención y drenaje" comprende dos o más materiales distintos añadidos a la suspensión de pasta papelera para proporcionar retención y drenaje mejorados. Por ejemplo, se pueden añadir a la suspensión de pasta celulósica los componentes por separado, en un único punto de dosificación o en diferentes puntos de dosificación. Cuando se añaden simultáneamente los componentes del sistema de la invención, dos cualesquiera o más de los materiales se pueden añadir en forma de mezcla. La mezcla se puede formar in situ combinando los materiales en el punto de dosificación o en la tubería de alimentación al punto de dosificación. Alternativamente, el sistema de la invención comprende una mezcla preformada de los materiales. En una forma alternativa de la invención, los componentes del sistema de la invención se añaden secuencialmente. Puede o no haber un punto de cizallamiento entre los puntos de adición de los componentes. Los componentes se pueden añadir en cualquier orden.

20 Típicamente el sistema de la invención se añade al proceso de fabricación de papel para afectar a la retención y drenaje. El sistema de la invención se puede añadir a pasta densa o a pasta diluida, preferiblemente a pasta densa. El sistema se puede añadir en un solo punto de alimentación o puede ser una alimentación dividida de modo que el sistema de la invención se alimenta simultáneamente a dos o más puntos distintos de alimentación. Puntos típicos de adición a la suspensión de pasta incluyen puntos antes de la bomba de cabeza de máquina, después de la bomba de cabeza de máquina y antes del depurador a presión o después del depurador a presión.

25 El copolímero asociativo de la invención proporciona propiedades mejoradas de retención y drenaje con respecto a polímeros similares preparados sin usar varias adiciones discretas de iniciador durante el proceso de polimerización. El copolímero asociativo de la invención proporciona una mejora de la retención de por lo menos 2 por ciento, preferiblemente de por lo menos 3 por ciento, más preferiblemente de por lo menos 4 por ciento. El copolímero asociativo de la invención proporciona una mejora del tiempo de drenaje de por lo menos 6 por ciento, preferiblemente de por lo menos 7 por ciento y más preferiblemente de por lo menos 10 por ciento.

Ejemplos

30 Ejemplo 1 (ejemplo comparativo)

En un reactor adecuado equipado con un agitador mecánico vertical, termómetro, tubo de burbujeo de nitrógeno y condensador se cargó una fase oleosa de aceite de parafina (139,72 g; aceite Escaid 110, Exxon Mobil, Houston, TX) que contenía tensioactivo (10,00g; Hypermer[®] B246SF, Uniquema, New Castle, DE) y 5,00 g de monooleato de sorbitol.

35 Se preparó por separado una fase acuosa que comprendía solución del 50% en peso de acrilamida (AAm) en agua (129,13 g; 50% molar sobre el peso total de monómero), ácido acrílico glacial (66,11 g; 50% molar sobre el peso total de monómero), agua desionizada (106,91 g) y solución quelante (0,69 g; Versenex 80, Dow Chemical). Se ajustó el pH de la solución acuosa a aproximadamente 5-6 con solución de NaOH del 50%.

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

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

La preparación del copolímero de los ejemplos 2-4 se realizó de acuerdo con el método del ejemplo 1, excepto en los cambios indicados a continuación.

Ejemplo 2

Se realizó el ejemplo 2 como el ejemplo 1, excepto que las inyecciones de iniciador para iniciar la polimerización, después de media hora de polimerización, después de una hora de polimerización y después de 1,5 horas de polimerización comprendían soluciones de 3% en peso de AIBN en tolueno correspondientes a 75, 25, 25 y 25 ppm de AIBN, respectivamente. Todos los valores de ppm son sobre base molar de monómero total.

5 Ejemplo 3

Se realizó el ejemplo 3 como el ejemplo 1, excepto que las inyecciones de iniciador para iniciar la polimerización, después de una hora de polimerización, después de 1,5 horas de polimerización y después de cuatro horas de polimerización comprendían soluciones de 3% en peso de AIBN en tolueno correspondientes a 75, 25, 25 y 25 ppm de AIBN, respectivamente. Todos los valores de ppm son sobre base molar de monómero total.

10 Ejemplo 4

Se realizó el ejemplo 4 como el ejemplo 1, excepto que las inyecciones de iniciador para iniciar la polimerización, después de una hora de polimerización y después de cuatro horas de polimerización comprendían soluciones de 3% en peso de AIBN en tolueno correspondientes a 50, 50 y 50 ppm de AIBN, respectivamente. Todos los valores de ppm son sobre base molar de monómero total.

15 Para evaluar el comportamiento de la presente invención se realizó una serie de ensayos de drenaje utilizando una suspensión de pasta alcalina sintética. Esta suspensión se preparó a partir de pastas comerciales de coníferas y frondosas, agua y otros materiales. Primero, se refinaron por separado las pastas comerciales de coníferas y frondosas. Después se combinaron estas pastas en un medio acuoso, en una proporción de aproximadamente 70 por ciento en peso de pasta de frondosas y aproximadamente 30 por ciento en peso de pasta de coníferas. El medio acuoso utilizado para preparar la suspensión de pasta comprendía una mezcla de agua dura local y agua desionizada para conseguir una dureza representativa. Se añadieron sales inorgánicas para proporcionar a este medio una alcalinidad total de 75 ppm (como CaCO_3) y una dureza de 100 ppm (como CaCO_3). Se introdujo en la suspensión de pasta carbonato cálcico precipitado (PCC) en un porcentaje en peso representativo para proporcionar una suspensión final de pasta que contenía 80% de fibras y 20% de PCC.

25 La actividad de retención de la invención se determinó usando un recipiente Britt. Los resultados de este ensayo demuestran la capacidad del ensayo de retención de finos con el recipiente Britt para diferenciar adyuvantes de retención por la cantidad de finos retenidos. El método de retención de finos con el recipiente Britt consiste en un recipiente con paletas, un tamiz con un tamaño de orificios de 76 micrómetros, una placa de soporte y un rotor fijado 3,2 mm por encima de la malla y mantenido en su sitio con un espaciador apropiado. El rotor se usa a una velocidad de 1.000 rpm. Los ensayos de retención se realizaron mezclando la suspensión de pasta y dejando que los componentes individuales se mezclaran durante un tiempo especificado antes de la adición del siguiente componente. Se recogió un volumen conocido de filtrado y se midió la turbiedad del filtrado. Después el filtrado se filtró una segunda vez a través de un tamiz con un tamaño de orificios menor para determinar el porcentaje de finos que pasa con respecto al tamiz con un tamaño de orificios de 76 micrómetros.

35 Los ensayos de drenaje se realizaron mezclando la suspensión de pasta con un mezclador mecánico a velocidad especificada del mezclador e introduciendo en la suspensión de pasta diversos componentes químicos y dejando que los componentes individuales se mezclaron durante un período de tiempo especificado antes de la adición del siguiente componente. Los componentes químicos específicos y los niveles de dosificación se describen en las tablas de datos. La actividad de drenaje de la invención se determinó utilizando un ensayo de drenaje en vacío (VDT). Los resultados de estos ensayos demuestran la capacidad del ensayo VDT de diferenciar adyuvantes de drenaje por la magnitud del tiempo de drenaje. El sistema del dispositivo es similar al ensayo con embudo Buchner descrito en diversos libros de filtración de referencia (véase, por ejemplo, Perry, Chemical Engineers Handbook, 7ª edición, McGraw-Hill, New York, 1999, páginas 18-78).

45 El VDT consiste en un embudo de filtración Gelman de 300 ml, una probeta graduada de 250 ml, una desconexión rápida, un colector de agua y una bomba de vacío con un manómetro y un regulador. El ensayo VDT se realiza fijando el vacío al nivel deseado, típicamente 250 mm de Hg, y colocando el embudo apropiadamente sobre la probeta. A continuación, se cargan en un vaso 250 g de suspensión de pasta de pasta de 0,5% en peso y se añaden los aditivos requeridos de acuerdo con el programa de tratamiento (por ejemplo, almidón, alumbre y floculantes a ensayar), agitando con un mezclador vertical. Después se vierte la suspensión de pasta en el embudo de filtración y se ponen en marcha simultáneamente la bomba de vacío y un cronómetro. La eficacia de drenaje se expresa como el tiempo, en segundos, necesario para obtener 230 ml de filtrado. Valores cuantitativos menores del tiempo de drenaje representan niveles mayores de drenaje o desgote, que es la respuesta deseada.

55 La tabla 1 ilustra la utilidad de la invención. Las muestras de ensayo se prepararon como sigue. Se añaden a la suspensión de pasta preparada como se ha descrito antes: primero, 5 kg de almidón catiónico (Stalok 400, AE, Staley, Decatur, IL) por tonelada métrica de pasta seca y después 2,5 kg de alumbre (sulfato de aluminio octadecahidrato obtenido de Delta Chemical Corporation, Baltimore, MD, en forma de solución del 50% en peso) por tonelada métrica de pasta seca y después 0,25 kg de PerForm PC8138 (Hercules Incorporated, Wilmington, DE) por

ES 2 386 360 T3

tonelada métrica de pasta seca, seguido del material de la invención. Estos datos indican que la adición de partes alícuotas adicionales de iniciador durante los primeros 90 minutos de reacción origina un producto con unas características inesperadamente mejores de retención y drenaje.

5 En la tabla 1, el módulo de almacenamiento (G') se midió de acuerdo con el método usado en la publicación de la solicitud de patente de Estados Unidos número 2004/0143039 A1. El módulo G' se midió a una concentración de polímero del 1,5% en peso y a una frecuencia de 6,3 Hz.

Tabla 1

Resultados de los ensayos de retención y drenaje

Ejemplo	Retención 0,2 kg/t (%)	Mejora con respecto al ejemplo 1 (%)	Tiempo de drenaje 0,4 kg/t (segundos)	Mejora con respecto al ejemplo 1 (%)	G' (Pa)
1	76,3	-	16,4	-	256
2	79,4	4,06	13,9	15,2	146
3	79,7	4,46	14,4	12,2	136
4	80,5	5,50	13,5	17,7	151

REIVINDICACIONES

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



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

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

(a) preparar una solución acuosa de monómeros,

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

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

en el que el iniciador se añade por más de una adición discreta de una parte alícuota de iniciador, después de la adición inicial de iniciador y antes de la adición de una parte alícuota final de iniciador.

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

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

4. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que una o más de las más que una adición discreta de iniciador se realizan cuando la reacción se ha completado en un porcentaje de aproximadamente 1 a 90 por ciento.

30 5. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que una o más de las más que una adición discreta de iniciador se realizan cuando la reacción se ha completado en un porcentaje de aproximadamente 5 a 60 por ciento.

6. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que una o más de las más que una adición discreta de iniciador se realizan cuando la reacción se ha completado en un porcentaje de aproximadamente 10 a 60 por ciento.

7. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el monómero aniónico comprende ácido acrílico.

35 8. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el monómero no iónico comprende acrilamida.

9. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el monómero aniónico comprende ácido acrílico y el monómero no iónico comprende acrilamida.

10. Uso del polímero asociativo obtenible de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 como adyuvante de retención y/o drenaje en un proceso de fabricación de papel.