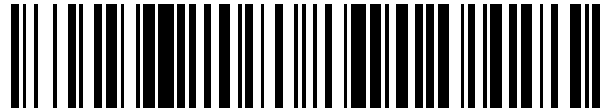


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 538 031**

51 Int. Cl.:

D21H 21/10 (2006.01)

D21H 17/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.12.2005 E 05854076 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.04.2015 EP 1825057**

54 Título: **Coadyuvantes de retención y drenaje**

30 Prioridad:

14.12.2004 US 636448 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.06.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HARRINGTON, JOHN C. y
HOLLOMON, MARTHA G.**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 538 031 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

Coadyuvantes de retención y drenaje**5 Referencia cruzada a solicitudes relacionadas**

[0001]Esta solicitud reivindica el beneficio de la Solicitud Provisional de los Estados Unidos Núm. 60/636.448, presentada el 14 de Diciembre de 2004.

10 Campo de la invención

[0002]La presente invención se refiere en general a composiciones de fibras celulósicas, y en particular a coadyuvantes de retención y drenaje poliméricos.

15 Antecedentes de la invención

[0003]La elaboración de láminas de fibras celulósicas, particularmente papel y cartón, incluye producir una suspensión acuosa de fibra celulósica, depositar esta suspensión sobre un alambre o tela de fabricación de papel en movimiento, y formar una lámina a partir de los componentes sólidos de la suspensión mediante el drenaje del agua. La suspensión también puede contener expansores minerales inorgánicos o pigmentos. Del mismo modo, a menudo se añaden productos químicos orgánicos e inorgánicos a la suspensión antes de la etapa de formación de la lámina para hacer el método de fabricación de papel menos costoso, más rápido, y/o para lograr propiedades específicas en el producto de papel final. Después del drenaje, la lámina se presiona y se seca para eliminar adicionalmente agua.

[0004]La industria del papel se esfuerza continuamente por mejorar la calidad del papel, aumentar la productividad y reducir los costes de fabricación. Los productos químicos se añaden a menudo a la suspensión fibrosa antes de que alcance el alambre o tela de fabricación de papel, para mejorar el método de drenaje/deshidratación y la retención sólidos. Estos productos químicos se denominan coadyuvantes de retención y/o drenaje. El drenaje o la deshidratación de la suspensión fibrosa sobre el alambre o la tela de fabricación de papel es a menudo la etapa limitante en la consecución de velocidades del método más rápidas. La mejora de la deshidratación también puede dar como resultado en una lámina más seca en la prensa y secciones más secas, por lo que requiere menos energía. Además, esta etapa en el método de fabricación de papel determina muchas propiedades finales de la lámina.

[0005]En cuanto a la retención de sólidos, se utilizan coadyuvantes de retención para la fabricación de papel para aumentar la retención de sólidos finos constituyentes en la red durante el método turbulento de drenaje y formación de la banda de papel. Sin una adecuada retención de los sólidos finos, estos o bien se pierden con el efluente del método o bien se acumulan a niveles altos en el bucle de recirculación de agua blanca, que puede causar la acumulación de depósitos. Además, la retención insuficiente aumenta el coste de los fabricantes de papel debido a la pérdida de aditivos destinados a ser adsorbidos sobre la fibra para proporcionar las respectivas opacidad, fuerza, o propiedad de encolado del papel.

[0006]El documento US 5.185.062 describe un procedimiento de fabricación de papel que incluye las etapas de añadir a la suspensión celulósica de fabricación de papel en primer lugar un polímero catiónico de alto peso molecular y a continuación un polímero aniónico de peso molecular medio, para mejorar el drenaje y la retención. El polímero aniónico incluye sulfonato ionizable.

[0007]El documento US 3.790.514 se refiere a coacervados de polisales insolubles en agua normalmente líquidos, en donde uno de los polímeros componentes es solo débilmente iónico, que son solubles en agua cuando contienen una cantidad suficiente de un supresor de ionización.

[0008]El documento US 2004/0206467 describe un procedimiento para encolar papel que comprende añadir a una suspensión acuosa que contiene fibras celulósicas, y cargas opcionales, una dispersión de encolado que comprende un polímero que tiene un grupo aromático, y un promotor del encolado que comprende un polímero que tiene un grupo aromático, en donde la dispersión de encolado y el promotor de encolado se añaden por separado a la suspensión acuosa.

[0009]El documento US 3.902.958 se refiere a la mejora del papel y de los productos de papel que se producen mediante la adición a una suspensión acuosa de fibras de pasta de papel de 0,01 a 10% en peso, basándose en el peso seco de la pasta, de una dispersión líquida de un polímero de adición de vinilo aniónico soluble en agua y un polímero catiónico soluble en agua.

[0010]Es deseable desarrollar nuevos coadyuvantes de retención y drenaje. La presente invención se refiere a

estos, así como a otros fines importantes.

Breve compendio de la invención

5 **[0011]**En una realización, la presente invención incluye polímeros compatible con el agua (solubles en agua o dispersables en agua) aniónicos que comprenden i) un segmento polimérico formado a partir de al menos un monómero etilénicamente insaturado (A) sustituido con al menos un grupo arilo y al menos un radical $-S(=O)_2OR_1$ o $-OS(=O)_2(O)_pR_1$, en donde p es 0 o 1, R_1 es, independientemente en cada aparición, H, alquilo, arilo, o un catión, ii) un segmento polimérico formado a partir de al menos un monómero aniónico o no iónico etilénicamente insaturado (B), en donde el polímero tiene un peso molecular medio ponderal de más de 5 millones. Tales polímeros son aniónicos.

10 **[0012]**Tales polímeros compatibles con el agua aniónicos proporcionan notable actividad de retención y de drenaje en composiciones de fibras celulósicas.

15 **[0013]**En otra realización, la presente invención incluye tales polímeros compatibles con agua aniónicos y fibra de celulosa.

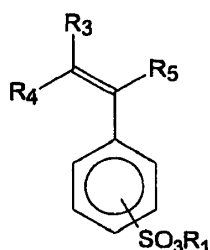
Descripción detallada de la invención

20 **[0014]**En una realización, la presente invención incluye un polímero compatible con agua aniónico, que comprende i) un segmento polimérico formado a partir de al menos un monómero etilénicamente insaturado (A) sustituido con al menos un grupo arilo y al menos un radical $-S(=O)_2OR_1$ o $-OS(=O)_2(O)_pR_1$, en donde p es 0 o 1, R_1 es, independientemente en cada aparición, H, alquilo, arilo, o un catión, ii) un segmento polimérico formado a partir de al menos un monómero aniónico o no iónico etilénicamente insaturado (B), en donde el polímero tiene un peso molecular medio ponderal de más de 5 millones. El polímero compatible con el agua es aniónico. Los ejemplos de los cationes aceptables incluyen Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+ , o alquil- NH_3^+ , pero preferiblemente el catión es sodio o amonio.

25 **[0015]**Se entiende que el requisito de que A está sustituido con al menos un grupo arilo y al menos un radical $-S(=O)_2OR_1$ o $-OS(=O)_2(O)_pR_1$ no pretende significar que el radical etileno debe ser sustituido directamente tanto con el radical arilo y $-S(=O)_2OR_1$ o $-OS(=O)_2(O)_pR_1$ (véase, p. ej., la Fórmula IA a continuación). Tal disposición es una parte de la presente invención, sin embargo también se pretende que A incluya realizaciones en las que el arilo está anclado al radical etileno, y el radical $-S(=O)_2OR_1$ o $-OS(=O)_2(O)_pR_1$ está anclado al arilo (véase, p. ej., la Fórmula I a continuación). Del mismo modo, el requisito de la presencia de un grupo arilo puede ser satisfecha por realizaciones en las que R_1 es arilo (véase, p. ej., la Fórmula 1B a continuación).

30 **[0016]**Los ejemplos de monómero A incluyen, pero no se limitan a, los ácidos libres o sales de: ácido estirenosulfónico, ácido viniltoluenosulfónico, ácido α -metilestirenosulfónico, ácido anetolsulfónico, ácido vinilfenilsulfónico, 4-sulfonato N-bencilacrilamida, 4-sulfonato-N-fenilacrilamida, ácido vinilpirenosulfónico, ácido vinilantracenosulfónico, o sulfonato de vinilpiridiniopropano, y mezclas de los mismos.

35 **[0017]**En una realización preferida, el monómero A es un ácido libre o de sal de los compuestos anteriores. En una realización adicional, A tiene la Fórmula I:



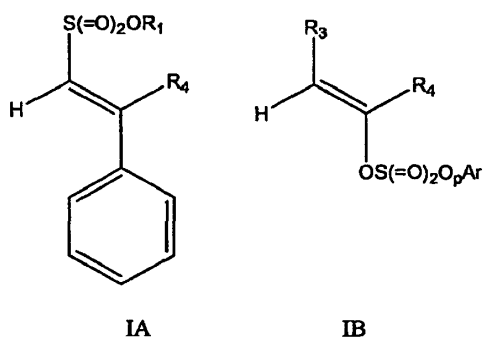
45 en donde:

R_1 es un catión tal como Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+ o $R_5NH_3^+$; y

R_3 , R_4 y R_5 son, independientemente, H o alquilo. En la fórmula I, los grupos $-SO_3R_1$ pueden estar en la posición orto, meta o para.

50 **[0018]**En algunas realizaciones, el monómero A comprende una sal de ácido estirenosulfónico. Preferiblemente, la sal es la sal de sodio o de amonio

[0019]Alternativamente, una realización adicional, A tiene la Fórmula IA o IB:



en donde:

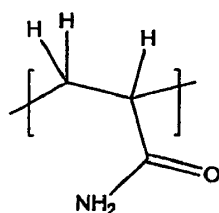
- 5 R_1 es un catión tal como Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+ o $R_5NH_3^+$; y
 R_3 y R_4 , son, independientemente, H o alquilo, y Ar es arilo.

[0020]En algunas realizaciones preferidas, R_1 es Na^+ . En otra realización, la presente invención abarca copolímeros incluyendo segmentos poliméricos de monómeros A diferentes, como se describe en la presente memoria.

- 10 **[0021]**La presente invención abarca copolímeros incluyendo segmentos poliméricos de monómero A y un segmento polimérico formado a partir de al menos un monómero aniónico o no iónico etilénicamente insaturado (B). Se entiende que no se pretende que el término copolímero sea limitante, e incluye todas las posibles secuencias monoméricas que implican A y B, incluyendo secuencias al azar, de bloques, y alternas.

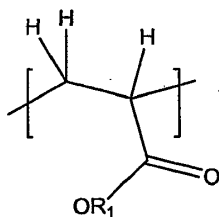
- 15 **[0022]**Los ejemplos del monómero B incluyen, pero no se limitan a, acrilamida, metacrilamida, *N*-alquilacrilamida, *N*-metilacrilamida, *N,N*-dialquilacrilamida, *N,N*-dimetilacrilamida, acrilonitrilo, *N*-vinilacetamida, *N*-vinilformamida, *N*-vinilmetilformamida, *N*-vinilpirrolidona, estireno, acetato de butadienvinilo, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de alquilo, metacrilato de alquilo, alquilacrilamida, alquilmetacrilamida, acrilato alcoxilado, metacrilato, acrilato de alquilo y polietilenglicol, metacrilato de alquilo y polietilenglicol; el ácido libre de la sal de: ácido (met)acrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido acrilamidoglicólico, o mezclas de los mismos. Si bien se contempla cualquier monómero aniónico o no iónico que permita que el polímero permanezca compatible con el agua, preferiblemente, el monómero B es acrilamida, ácido acrílico o una sal de ácido acrílico. Los ejemplos de las sales aceptables incluyen aquellas que tienen Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+ o $R_5NH_3^+$, Pero preferiblemente la sal es una sal de sodio o de amonio.

- 25 **[0023]**Una realización preferida incluye copolímeros en donde el monómero A comprende una sal de sodio o de amonio de ácido estirenosulfónico y el monómero B es la acrilamida. Un polímero preferido de tales realizaciones incluye segmentos poliméricos que tienen la Fórmula II y Fórmula III, respectivamente:



30 **Fórmula III**

- 35 **[0024]**En algunas realizaciones preferidas, R_1 es Na^+ . Otra realización preferida incluye copolímeros donde el monómero A comprende una sal de sodio o de amonio de ácido estirenosulfónico y el monómero B es una sal de ácido acrílico. Un polímero preferido de tales realizaciones incluye segmentos poliméricos que tienen la Fórmula II y la Fórmula IV, respectivamente:



Fórmula IV

en donde R_1 es un catión tal como Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+ o $R_5NH_3^+$.

[0025] En una realización preferida R_1 es Na^+ . En otra realización de la presente invención, se proporciona una composición de fibra celulósica que comprende fibra de celulosa y uno o más de cualquiera de los polímeros descritos anteriormente. En algunas realizaciones, la fibra de celulosa comprende una suspensión de pasta, y en otras realizaciones, la fibra de celulosa comprende papel o cartón. Las composiciones de fibras celulósicas son típicamente suspensiones acuosas, y por lo tanto, en esas realizaciones, las composiciones de fibras celulósicas comprenden adicionalmente agua. Opcionalmente, la composición de fibra celulósica puede comprender adicionalmente al menos uno de expansores minerales inorgánicos, pigmentos, agentes de encolado, almidones, agentes de control de depósito, cargas, agentes opacificantes, abrillantadores ópticos, agentes de resistencia, coagulantes orgánicos o inorgánicos, y floculantes convencionales.

[0026] En otra realización de la presente invención, se proporciona un método para preparar una composición de fibra celulósica, comprendiendo el procedimiento la adición de uno o más de cualquiera de los polímeros descritos anteriormente a una suspensión acuosa de fibras celulósicas.

[0027] En otra realización de la presente invención, se proporciona un método para mejorar el drenaje y la retención de sólidos en una composición de fibra celulósica, comprendiendo el método la adición de uno o más de cualquiera de los polímeros descritos anteriormente a la composición de fibra celulósica.

[0028] Según se utiliza en la presente memoria, el término "alquilo" incluye grupos hidrocarbonados alifáticos saturados tanto ramificados como de cadena lineal que tienen el número especificado de átomos de carbono, p. ej. metilo (Me), etilo (Et), propilo (Pr), isopropilo (i-Pr), isobutilo (i-Bu), sec-butilo (s-Bu), terc-butilo (t-Bu), isopentilo, isohexilo y similares. Cuando cualquiera de los sustituyentes anteriores representa o contiene un grupo sustituyente alquilo, éste puede ser lineal o ramificado y puede contener hasta 12 átomos de carbono, preferiblemente hasta 6 átomos de carbono, más preferiblemente 1 o 2 átomos de carbono.

[0029] El término "arilo" significa un radical carbocíclico aromático de hasta 20 átomos de carbono, que puede ser un anillo monocíclico sencillo o anillos policíclicos múltiples, hasta tres anillos fusionados entre sí o conectados covalentemente. Cualquier posición adecuada del anillo del radical arilo puede estar conectada covalentemente a la estructura química definida. Los ejemplos de radicales arilo incluyen, pero no se limitan a, grupos químicos tales como fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, dihidronaftilo, tetrahidronaftilo, bifenilo, pirenilo, antrilo, fenantrilo, fluorenilo, indanilo, bifenilenilo, acenaftenilo, acenaftenileno, y similares.

[0030] Se entiende que las reivindicaciones abarcan todos los posibles estereoisómeros, tautómeros, sales y preformas. Además, a menos que se indique lo contrario, se contempla que cada uno de alquilo y arilo están sustituidos opcionalmente.

[0031] Un radical opcionalmente sustituido puede estar sustituido con uno o más sustituyentes. Los grupos sustituyentes que están opcionalmente presentes pueden ser uno o más de los empleados habitualmente. Los ejemplos específicos de tales sustituyentes incluyen grupos halógeno, nitro, ciano, tiocianato, cianato, hidroxilo, alquilo, haloalquilo, alcoxi, haloalcoxi, amino, alquilamino, dialquilamino, formilo, alcóxicarbonilo, carboxilo, alcanilo, alquiltio, alquilsulfonilo, alquilsulfonilo, carbamoilo, alquilamido, fenilo, fenoxi, bencilo, benciloxi, heterociclilo o cicloalquilo, preferiblemente átomos de halógeno o grupos alquilo inferior o alcoxi inferior. Típicamente, pueden estar presentes de 0 a 4 sustituyentes.

[0032] Los polímeros (copolímeros) de la presente invención son preferiblemente polímeros no ramificados o entrecruzados. Por ejemplo, preferiblemente no se utilizan en la preparación agentes de ramificación o entrecruzamiento.

[0033] La fabricación de láminas de fibras celulósicas, particularmente papel y cartón, incluye producir una suspensión acuosa de fibra celulósica, que también puede contener expansores minerales inorgánicos o pigmentos; depositar esta suspensión sobre un alambre o tela de fabricación de papel en movimiento; y formar una lámina a partir de los componentes sólidos de la suspensión mediante el drenaje del agua. La presente invención proporciona una composición de fibra celulósica que comprende fibra celulósica y los polímeros de la presente invención. La presente invención también proporciona un método de fabricación de la composición de fibra celulósica que comprende la etapa de añadir los polímeros de la presente invención a una suspensión celulósica o suspensión de pasta celulósica.

[0034] Los polímeros de la invención se pueden usar en los sistemas y procedimientos de fabricación de papel, y particularmente son útiles como coadyuvantes de drenaje y retención. Como se señaló anteriormente, en la fabricación de papel comercial, una suspensión de fibras o pasta celulósicas se deposita en un alambre o tela de fabricación de papel en movimiento. La suspensión puede contener otros productos químicos, tales como agentes de encolado, almidones, agentes de control de depósito, expansores minerales, pigmentos, cargas, agentes

opacificantes, abrillantadores ópticos, coagulantes orgánicos o inorgánicos, floculantes convencionales, u otros aditivos comunes a la pasta de papel. A medida que se elimina el agua de la suspensión depositada, se forma una lámina. Por lo general, las láminas se prensan y se secan a continuación para formar papel o cartón. Los polímeros de la invención se añaden preferiblemente a la suspensión antes de que alcance el alambre para mejorar el drenaje o la deshidratación y la retención de los finos de fibra y cargas en la suspensión.

[0035]Las pastas de fibras celulósicas adecuadas que se pueden emplear para los métodos de la invención incluyen provisión de partida para la fabricación de papel convencional tal como la pasta química tradicional. Por ejemplo, se pueden utilizar pasta al sulfato y pasta al sulfito blanqueadas y sin blanquear, pasta mecánica tal como madera triturada, pasta termomecánica, pasta químico-termomecánica, pasta reciclada tal como envases corrugados viejos, papel de periódico, desechos de oficina, papel de revista y otros residuos no desentintados, residuos desentintados, y mezclas de los mismos.

[0036]El polímero ahora descrito se diluye típicamente en el sitio de aplicación para producir una disolución acuosa de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1% de polímero activo y después se añade al procedimiento de elaboración de papel para influir en la retención y el drenaje. El polímero actualmente descrito se puede añadir a la pasta espesa o la pasta fina, preferiblemente a la pasta fina. El polímero se puede añadir en un punto de alimentación, o se puede dividir la alimentación de manera que el polímero se alimenta simultáneamente en dos o más puntos de alimentación separados. Los puntos de adición de la provisión de partida típicos incluyen el punto o los puntos de alimentación antes de la bomba del ventilador, después de la bomba de ventilador y antes de la pantalla de la presión, o después de la pantalla de presión.

[0037]El polímero ahora descrito se emplea preferiblemente en una proporción de aproximadamente 4,54 g (0,01 lbs) a aproximadamente 4,54 kg (10 lbs) de polímero activo por tonelada de pasta celulósica, basándose en el peso seco de la pasta. La concentración de polímero es preferiblemente más de aproximadamente 22,7 g (0,05 lbs) a aproximadamente 2,27 kg (5 lbs) de polímero activo por tonelada de pasta de celulosa seca.

[0038]La polimerización de los polímeros sulfonados aromáticos, de alto peso molecular, aniónicos solubles en agua o dispersables en agua puede llevarse a cabo de cualquier manera conocida por los expertos en la técnica, por ejemplo véase Allcock y Lampe, Contemporary Polymer Chemical, (Englewood Cliffs, Nueva Jersey, PRENTICE - HALL, 1981), Capítulos 3-5. Los polímeros pueden ser producidos mediante polimerización en emulsión inversa, polimerización en disolución, polimerización en suspensión, polimerización por precipitación, etc. Los polímeros pueden ser también producidos mediante sulfonación de una matriz de poliestireno, donde un polímero de poliestireno no iónico insoluble en agua es sulfonado a un poliestireno sulfonato. Los ejemplos de estas reacciones incluyen el uso de diversos reactivos de sulfonación, incluyendo pero no limitados a trióxido de azufre (SO₃), trióxido de azufre con fosfato de trietilo, sulfato de acetilo (producido in situ mezclando ácido sulfúrico concentrado con anhídrido acético), ácido clorosulfónico, y similares.

[0039]Cualquiera de los agentes de transferencia de cadena conocidos por los expertos en la técnica también puede usarse para controlar el peso molecular. Estos incluyen, pero no se limitan a, alcoholes de alquilo inferior tales como isopropanol, aminas, mercaptanos tales como mercaptoetanol, fosfitos, tioácidos, alcohol alílico, y similares. Se debe entender que los métodos de polimerización antes mencionados no limitan en modo alguno la síntesis de polímeros de acuerdo con la invención.

[0040]En otra realización, un método para la fabricación de los polímeros descritos anteriormente se describe en la Solicitud de Patente Copendiente de los Estados Unidos con el Núm. de Serie 11/012.010, presentada el 14 de Diciembre de 2004.

[0041]Los presentes compuestos se describen adicionalmente en los siguientes ejemplos.

Ejemplos

Ejemplo 1

[0042]En un matraz de reacción adecuado equipado con un agitador mecánico superior, termómetro, tubo de burbujeo de nitrógeno, y condensador se cargó una fase oleosa de aceite de parafina (139,0 g, aceite ESCAID® 110, ExxonMobil - Houston, TX) y tensioactivos (3,75 g de CIRRASOL® G-1086 y 11,25 g de SPAN® 80, ambos de Uniqema - New Castle, DE).

[0043]Se preparó por separado una fase acuosa que comprendía 50% en peso de disolución de acrilamida en agua (51,1 g, 50% molar basándose en el monómero total), ácido estireno sulfónico, sal de sodio en polvo (74,44 g, 50% molar basándose en el monómero total), agua desionizada (218,47 g), y disolución quelante VERSENEX® 80 (Dow Chemical, Midland, MI) (0,27 g). La fase acuosa se calentó a aproximadamente 35-45°C para disolver los monómeros. El pH de la disolución acuosa oscila entre 9 y 11.

[0044] Después, la fase acuosa se cargó en la fase oleosa mientras se mezclaba simultáneamente con un homogeneizador para obtener una emulsión estable de agua en aceite. Esta emulsión se mezcló a continuación con un agitador de vidrio de 4 cuchillas mientras se hacía burbujear nitrógeno durante 60 minutos. Durante el burbujeo con nitrógeno la temperatura de la emulsión se ajustó a $57 \pm 1^\circ\text{C}$. Posteriormente, el burbujeo se suspendió y se aplicó un manto de nitrógeno.

[0045] La polimerización se inició mediante la alimentación de una disolución de AIBN al 3% en peso en tolueno correspondiente a una carga inicial AIBN de 75 ppm sobre una base molar total de monómero. Cuatro horas después de la carga inicial de AIBN, se cargó en el reactor una disolución de AIBN al 3% en peso en tolueno correspondiente a una segunda carga de AIBN de 75 ppm sobre una base molar total de monómero, a lo largo de ~ 30 segundos. A continuación, el lote se mantuvo a $57 \pm 1^\circ\text{C}$ durante 1,5 horas. La carga final de AIBN, una disolución de AIBN al 3% en peso en tolueno correspondiente a una carga final de AIBN de 100 ppm sobre una base molar total de monómero, se cargó en el reactor a lo largo de ~ 30 segundos y se calentó a $65 \pm 1^\circ\text{C}$ y se mantuvo durante aproximadamente 0,5 horas. A continuación, el lote se enfrió a temperatura ambiente y el producto se recogió.

[0046] Opcionalmente, se añade un agente tensioactivo de rotura a la emulsión inversa polimérica para mejorar la inversión de la emulsión cuando se añade a agua.

Ejemplos 2-7

[0047] La preparación del polímero se llevó a cabo de acuerdo con el método del Ejemplo 1, excepto por los cambios proporcionados en la Tabla 1.

TABLA 1

Ejemplo	Composición Molar	M_w , g/mol (10^6)
1	5% NASS/50% AM	10
2	30% NASS/70% AM	8,7
3	50% NASS/50% AM	25,9
4	70% NASS/30% AM	10
5	70% NASS/30% AM	11,8
6 (ejemplo de referencia)	100% NaSS	7,0
7 (ejemplo de referencia)	100% NaSS	5,4

[0048] El peso molecular medio ponderal M_w se determinó mediante dispersión de luz láser a múltiples ángulos por lotes de (MALLS), utilizando un sistema Dawn DSP Laser Photometer Optilab DSP Interferometric Refractometer (Wyatt Technology, Santa Barbara, CA). En el modo por lotes MALLS, se analizaron varias concentraciones de disolución de polímero en NaNO_3 1 M con el fin de extrapolar los datos de dispersión de luz y del índice de refracción a ángulos de dispersión y concentraciones muy bajos. A continuación se construyeron gráficas Zimm, utilizando los datos de dispersión de luz de varias concentraciones de polímero y ángulos de detección, para obtener el peso molecular medio ponderal M_w .

[0049] El método para determinar el peso molecular medio ponderal M_w absoluto es la dispersión de luz. Si bien la cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) o la cromatografía de penetración en gel (GPC) también pueden proporcionar un peso molecular promedio M_w , ésta es una determinación relativa del M_w sobre la base de la comparación del polímero sometido a ensayo con los patrones de peso molecular del polímero. La dispersión de luz es el único método descrito en este documento para determinar el peso molecular medio ponderal M_w .

[0050] El peso molecular medio ponderal M_w se determinó como antes también para diversos polímeros comparativos, que se enumeran en la Tabla 2.

TABLA 2

Polímero	Composición Molar	M_w , g/mol (10^6)
Versa® TL-501	100% NaSS	1,7
SP2 - Núm. 625	100% NaSS	0,26 *
SP2 - Núm. 626	100% NaSS	0,51 *

Polímero	Composición Molar	M _w , g/mol (10 ⁶)
EM 1030 Na	100% NaAc	6,4
AN 132	32% AMPS/68% AM	3,7
EM 1010	100% AMPS	9,4

* M_w referido por el proveedor determinado a partir de dispersión de luz.

Abreviaturas

5 VERS® TL-501 es un poli(estirenosulfonato, sal de sodio), disponible comercialmente de Alco Chemicals (Chattanooga, TN) en forma de una disolución acuosa
 Los números de producto SP2 625 y 626 son patrones de peso molecular de poli(estirenosulfonato, sal de sodio), disponibles de Scientific Polymer Products (Ontario, NY) en forma de polvos secos
 EM 1030 Na es un poli(acrilato de sodio), disponible comercialmente de SNF Floerger (Riceboro, GA) en forma de una emulsión inversa de auto-inversión,
 10 AN 132 es una poli(acrilamida-co-ácido 2-acrilamido-2-metil-propanosulfónico, sal de sodio) 32:68% en moles disponible de SNF Floerger en forma de un polvo seco
 EM 1010 es un poli(ácido 2-acrilamido-2-metil-propanosulfónico, sal de sodio) disponible de SNF Floerger en forma de una emulsión inversa de auto-inversión,
 NaSS - estirenosulfonato de sodio
 15 AM - acrilamida
 NaAc - acrilato de sodio
 AMPS - ácido 2-acrilamido-2-metil-propanosulfónico, sal de sodio
 M_w - Peso molecular medio ponderal determinado por dispersión de luz láser a múltiples ángulos (MALLS)

20 **[0052]** Los mecanismos de formación de la lámina de papel y la química de la retención son bien conocidos en la técnica. Por ejemplo véanse Handbook for Pulp and Paper Technologist, ed. G.A. Smook, (Atlanta GA, TAPPI Press, 1989), y PULP AND PAPER, Chemistry and Chemical Technology, 3^a edición, ed. J. P. Casey, (New York, Wiley-Interscience, 1981). Para evaluar el funcionamiento de los ejemplos de la presente invención, se llevó a cabo una serie de experimentos de drenaje utilizando un Dynamic Drainage Analyzer (DDA). Los polímeros ahora descritos y comparativos se compararon con NP 780 (Eka Chemicals, Marietta, GA), un coadyuvante de drenaje de sílice inorgánico comúnmente conocido en la industria como una "micropartícula". A menos que se indique lo contrario, todos los porcentajes, partes, etc., son en peso.

30 **[0053]** El DDA (AB Akribi Kemikonsulter, Sundsvall, Suecia) es conocido en la técnica. La unidad consiste en una vasija de mezcla con placas deflectoras, un recipiente de vacío, y una caja de control equipada con controles electrónicos y neumáticos. El DDA medirá el tiempo de drenaje, retención, y la permeabilidad de la lámina húmeda de una pasta de papel. En el manejo del DDA, se añade una suspensión de pasta a la cámara de mezclado. Al iniciar la prueba, un agitador mecánico comenzará el mezclado a una velocidad especificada. Se añaden diversos aditivos a la cámara de mezclado a intervalos de tiempo especificados. Al finalizar el mezclado, se aplica un vacío de 35 $3 \cdot 10^4$ Pa (300 mbar) al depósito bajo la cámara de mezclado, drenando la suspensión, y recogiendo el producto filtrado en el recipiente de vacío. La pasta de papel se continuará drenando hasta que el vacío penetre a través de la pasta de papel, y una se forma un papel estucado mate, de forma análoga a una línea húmeda en una máquina de papel. El vacío continuará operando a continuación a un tiempo especificado después de que se forme el papel estucado mate. El tiempo de drenaje DDA se asigna como el tiempo de penetración del vacío, donde el vacío disminuye desde el nivel de $3 \cdot 10^4$ Pa (300 mbar) aplicado. La permeabilidad de la lámina es el vacío de equilibrio del papel estucado mate húmedo al final de la prueba. Un tiempo de drenaje menor en cuestión de segundos es una respuesta más deseada, puesto que la pasta se deshidratará más fácilmente. Se desea una permeabilidad de la lámina superior, ya que esto es una indicación del grado de floculación del papel estucado mate formado en húmedo. Una baja permeabilidad indica un alto grado indeseable de floculación, lo que da como resultado grandes flóculos que no liberan fácilmente el agua intersticial. Este tipo de flóculo no se deshidrataría fácilmente en una máquina de papel en las secciones de prensa y de secado. Una baja permeabilidad también podría dar como resultado mala capacidad de impresión y de recubrimiento de la lámina formada resultante. En la comparación de los diferentes sistemas, un tiempo de drenaje inferior combinado con una permeabilidad de lámina superior es la respuesta deseada.

50 **[0054]** La pasta de papel empleada en esta serie de pruebas era una pasta de papel mecánica, de pH ácido, sintética. Esta pasta de papel se prepara a partir de recortes estucados y no estucados obtenidos de una fábrica de papel del sur de los Estados Unidos. El papel de recortes estucados y no estucados se dispersan en agua utilizando un disgregador TAPPI (Testing Machines Inc., Amityville, Nueva York). El agua utilizada en la preparación de la pasta de papel comprende una mezcla de 3 partes de agua desionizada a 1 parte de agua dura local, modificada adicionalmente con sulfato de sodio al 0,075% y goma de pectina Slendid® 100 al 0,0025% (CP Kelco, Atlanta, GA).

ES 2 538 031 T3

El pH de la pasta de papel se ajusta a 4,5.

5 **[0055]** Las pruebas de drenaje del DDA se llevan a cabo con 500 ml de la pasta de papel sintética, que tiene una concentración total de sólidos de 0,5%. La prueba se lleva a cabo a 1600 rpm con la adición sucesiva de un almidón catiónico, seguido de un coagulante catiónico, seguido de polímero floculante, seguido de un coadyuvante de drenaje; se mezclan todos los materiales a intervalos de tiempo especificados. Después de haber introducido y mezclado el coadyuvante de drenaje, se lleva a cabo la prueba de drenaje. El almidón catiónico se añade a un nivel de 4,54 kg (10 lbs.) de almidón por tonelada de pasta de papel seca. El coagulante catiónico se añade a un nivel de 453,59 kg (1 lb.) de coagulante activo por tonelada de materia prima seca. El floculante polimérico se añade a un nivel de 0,23 kg (0,5 libras) de floculante activo por tonelada de materia prima seca. Las dosificaciones de los coadyuvantes de drenaje son en kg (libras (lbs)) de coadyuvante de drenaje activo por tonelada de materia prima seca, con las dosificaciones específicas indicadas en las tablas de datos.

15 **[0056]** En las pruebas de drenaje del DDA, el almidón catiónico utilizado es fécula de patata STALOK® 400 (AE Staley, Decatur, IL). El coagulante catiónico es un polímero de condensación de epiclorhidrina-dimetilamina ramificado, comercializado bajo la marca PERFORM®PC 1279 (Hercules, Wilmington, DE). El floculante catiónico utilizado es una acrilamida/cloruro de acrililoxiethyltrimetilamonio a 90/10% en moles, que se comercializa bajo la marca PERFORM®PC 8715 (Hercules, Wilmington, DE), disponible en el mercado en forma de un polvo seco. Los resultados de las pruebas de drenaje del DDA se exponen en la Tabla 3 a continuación.

20

Tabla 3

Núm. de Ronda	Descripción	Coadyuvante de drenaje/Polímero	Núm./T (activo)	Tiempo de drenaje (s)	Permeabilidad de la lámina [(mbar)]
3-1	--	ninguno	0	22,5	228
3-2	Estándar	NP 780	0,5	21,1	230
3-3	Estándar	NP 780	1	19,1	232
3-4	Estándar	NP 780	1,5	18,1	237
3-5	Ejemplo 2	33618-52	0,3	24,6	232
3-6	Ejemplo 2	33618-52	0,6	22,9	230
3-7	Ejemplo 2	33618-52	0,9	21,4	229
3-8	Ejemplo 1	33651-7	0,3	22,9	232
3-9	Ejemplo 1	33651-7	0,6	19,9	229
3-10	Ejemplo 1	33651-7	0,9	17,7	229
3-11	Ejemplo 4	33651-37	0,3	22,1	230
3-12	Ejemplo 4	33651-37	0,6	18,7	227
3-13	Ejemplo 4	33651-37	0,9	15,5	222
Ejemplo Referencia 3-14	de Ejemplo 6	33632-10	0,3	20,5	233
Ejemplo Referencia 3-15	de Ejemplo 6	33632-10	0,6	17,6	236
Ejemplo Referencia 3-16	de Ejemplo 6	33632-10	0,9	15,9	243
3-17	Comparativo	EM 1030 Na	0,3	24,7	237
3-18	Comparativo	EM 1030 Na	0,6	23,6	242
3-19	Comparativo	EM 1030 Na	0,9	23,0	248
3-20	Comparativo	AN 132	0,3	24,4	230
3-21	Comparativo	AN 132	0,6	24,8	237
3-22	Comparativo	AN 132	0,9	24	245
3-23	Comparativo	EM 1010	0,3	23,6	237

ES 2 538 031 T3

Núm. de Ronda	Descripción	Coadyuvante de drenaje/Polímero	Núm./T (activo)	Tiempo de drenaje (s)	Permeabilidad de la lámina [(mbar)]
3-24	Comparativo	EM 1010	0,6	21,6	243
3-25	Comparativo	EM 1010	0,9	20,7	251

5 **[0057]** Los datos expuestos en la Tabla 3 ilustran la actividad de drenaje de los polímeros sulfonados aromáticos, aniónicos de la presente invención en comparación con los resultados obtenidos con polímeros sulfonados carboxilados y alifáticos. Los polímeros en las rondas 8 a 16 con los polímeros NaSS al 50%, 70% y 100% mejoran el tiempo de drenaje en comparación con el floculante catiónico solo, sin efecto sobre la permeabilidad de la lámina.

[0058] El EM 1030 Na, EM 1010 y AN 132 no mejoraron de drenaje sobre el programa de control del floculante catiónico solo.

10 **[0059]** Contrariamente a lo esperado, los datos en este documento demuestran que los polímeros sulfonados, aniónicos, aromáticos, de alto peso molecular de la presente invención son muy superiores para influir en la retención y el drenaje, puesto que los polímeros sulfonados alifáticos y los polímeros carboxilados no proporcionan ninguna mejora en el drenaje en comparación con el control sin tratar.

15 **[0060]** Se llevó a cabo una segunda serie de pruebas de drenaje con la pasta de papel mecánica, de pH ácido, sintética utilizando el DDA.

Tabla 4

Núm. de Ronda	Descripción	Coadyuvante de drenaje	Núm./T (activo)	Ecurrir Tiempo (s)	Hoja de Permeabilidad [(mbar)]
4-1	-	ninguno	0	24,1	237
4-2	Estándar	NP 780	0,5	23,2	237
4-3	Estándar	NP 780	1	20,2	237
4-4	Estándar	NP 780	1,5	18,5	236
4-5	Comparativo	SP2 - Núm. 625	0,3	23,8	240
4-6	Comparativo	SP2 - Núm. 625	0,6	21,3	248
4-7	Comparativo	SP2 - Núm. 625	0,9	20,8	257
4-8	Comparativo	SP2 - Núm. 626	0,3	23,3	241
4-9	Comparativo	SP2 - Núm. 626	0,6	20,6	249
4-10	Comparativo	SP2 - Núm. 626	0,9	20,1	256
4-11	7 Referencia	33562-88	0,3	23,0	240
4-12	7 Referencia	33562-88	0,6	19,6	241
4-13	7 Referencia	33562-88	0,9	17,1	242
4-14	4	33651-37	0,3	23,4	240
4-15	4	33651-37	0,6	19,3	233
4-16	4	33651-37	0,9	16,4	231

20 **[0061]** Los datos de la Tabla 4 demuestran que los polímeros de M_w superior a 5.000.000 proporcionan una buena actividad drenaje, superior a la proporcionada por el NP 780 a dosis de producto inferiores. Los homopolímeros PSS que poseen M_w de 220.000 y 510.000 proporcionan la actividad de drenaje mínima en comparación con los polímeros ahora descritos con M_w mayor de 5 millones, y demuestran el requerimiento de M_w superior a 5 millones para influir en la capacidad de drenaje. Este resultado es inesperado.

25 **[0062]** También se llevaron a cabo una serie de pruebas de drenaje utilizando un ensayo de drenaje a vacío (VDT) con una pasta de papel libre de madera, de pH ácido, sintética; los datos se muestran en la Tabla 4. La configuración del dispositivo es similar al ensayo con embudo Buchner como se describe en diversos libros de referencia de filtración, por ejemplo véase Perry's Chemical Engineers' Handbook, 7^a edición, (McGraw-Hill, New York, 1999) págs.18-78. El VDT consiste en un embudo de filtro Gelman magnético de 300 ml, un cilindro graduado

30

de 250-ml, una desconexión rápida, una trampa de agua, y una bomba de vacío con un manómetro de vacío y un regulador. El ensayo VDT se lleva a cabo ajustando en primer lugar el vacío al nivel deseado, típicamente 25,4 cm (10 pulgadas) de Hg, y colocando el embudo apropiadamente sobre el cilindro. A continuación, se cargan 250 g de provisión de partida de papel al 0,5% en peso en un vaso de precipitados y después se añaden los aditivos requeridos de acuerdo con el programa de tratamiento (p. ej., almidón, alumbre, y floculantes de ensayo) a la provisión de partida bajo la agitación proporcionada por un mezclador superior. La provisión de partida se vierte a continuación en el embudo del filtro y la bomba de vacío se conecta al mismo tiempo que se inicia un cronómetro. La eficacia de drenaje es referida como el tiempo necesario para obtener 230 ml de producto filtrado. El principio del VDT se basa en la teoría de filtración de la torta, como referencia véase Solid-Liquid Separation, 3^a edición, ed. L. Svarovsky, (Londres, Butterworths, 1990) capítulo 9. Inicialmente, los sólidos en la suspensión se depositan sobre un medio de filtro fino que sirve para soportar la torta del filtro. El depósito sucesivo de la capa de sólidos para formar la torta de filtro, o el papel estucado mate, es dependiente de la densidad de flóculos, la distribución del tamaño de flóculos en el papel estucado mate, y los niveles de materiales poliméricos residuales en la fase acuosa. Un floculante que forma flóculos densos y de tamaño uniforme y tiene bajo nivel residual en agua (es decir, las buenas características de formación) demostrará un buen drenaje en el ensayo VDT, y viceversa.

[0063]La pasta de papel ácida libre de madera sintética se prepara a partir de hojas plegadas de pasta húmeda de mercado secas de madera dura y de madera blanda, y a partir de agua y otros materiales. En primer lugar las hojas plegadas de pasta húmeda de mercado secas de madera dura y de madera blanda son refinadas por separado en un laboratorio Valle Beater (Voith, Appleton, WI). Estas pastas se añaden a continuación a un medio acuoso.

[0064]El agua utilizada en la preparación de la pasta de papel comprende una mezcla de 3 partes de agua desionizada con 1 parte de agua dura local, modificada adicionalmente con sulfato de sodio al 0,075% y goma de pectina Slendid® 100 (CP Kelco, Atlanta, GA) al 0,0025%. El pH de la pasta de papel se ajusta a 4,5.

[0065]Para preparar la pasta de papel, la madera dura y de madera blanda se dispersan en el medio acuoso a una razón de 70:30 en peso de madera dura:madera blanda. La carga de arcilla se introduce en la pasta de papel a 25 por ciento en peso, basándose en el peso seco combinado de las pastas, para proporcionar una pasta de papel final que comprende 80% de fibra y 20% de carga de arcilla. El pH de la pasta se ajusta a 4,5. El almidón, el coagulante y los aditivos floculantes, las dosificaciones, y la secuencia de adición son los utilizados en los ejemplos anteriores.

TABLA 5

Ronda Núm.	Descripción	Coadyuvante de Drenaje/polímero	Núm./T (activo)	Tiempo de Drenaje (s)
5-1	--	ninguno	0	31,4
5-2	Estándar	NP 780	0,3	19,0
5-3	Estándar	NP 780	0,6	17,4
5-4	Estándar	NP 780	0,9	17,5
5-5	Comparativo	EM 1030 Na	0,3	21,5
5-6	Comparativo	EM 1030 Na	0,6	21,8
5-7	Comparativo	EM 1030 Na	0,9	23,1
5-8	Ejemplo 4	33651-37	0,3	22,1
5-9	Ejemplo 4	33651-37	0,6	19,9
5-10	Ejemplo 4	33651-37	0,9	18,0
Ejemplo de Referencia 5-11	Ejemplo 6	33632-10	0,3	20,9
Ejemplo de Referencia 5-12	Ejemplo 6	33632-10	0,6	19,7
Ejemplo de Referencia 5-13	Ejemplo 6	33632-10	0,9	19,5
5-14	Comparativo	EM 1010	0,3	29,8
5-15	Comparativo	EM 1010	0,6	28,7
5-16	Comparativo	EM 1010	0,9	29,9
5-17	Comparativo	SP2 - Núm. 625	0,3	22,0
5-18	Comparativo	SP2 - Núm. 625	0,6	23,2

Ronda Núm.	Descripción	Coadyuvante de Drenaje/polímero	Núm./T (activo)	Tiempo de Drenaje (s)
5-19	Comparativo	SP2 - Núm. 625	0,9	25,0
5-20	Comparativo	SP2 - Núm. 626	0,3	20,9
5-21	Comparativo	SP2 - Núm. 626	0,6	22,8
5-22	Comparativo	SP2 - Núm. 626	0,9	22,9

5 **[0066]** Los datos de la Tabla 5 demuestran la buena actividad de los polímeros ahora descritos en comparación con, EM 1010 que no afecta al drenaje, y los polímeros PSS de M_w inferior, que no aumentan adicionalmente el drenaje a medida que aumenta la dosis. Los polímeros PSS de M_w inferior proporcionan drenaje más lento a medida que aumenta la dosis, una respuesta no deseada. Los polímeros ahora descritos que poseen M_w superior a 5 millones demuestran drenaje notablemente mejor que el polímero sulfonado alifático EM 1010 y los homopolímeros PSS de bajo M_w . Este resultado es inesperado.

10 **[0067]** Se llevó a cabo otra serie de experimentos de drenaje DDA con los polímeros ahora descritos que utilizan pasta de papel de una fábrica de papel del sur de Estados Unidos que produce grados recubiertos ligeros. El molino estaba ejecutando un programa de sílice NP 780 combinado con coagulante catiónico y floculante catiónico. La pasta de papel se preparó mezclando la provisión de partida del depósito de agitación de la máquina de molienda con agua blanca hasta obtener una consistencia representativa. Para el ensayo DDA, la pasta se trató con un coagulante catiónico a un nivel de 0,45 kg (1 lb) de coagulante activo por tonelada de pasta de papel seca, un floculante polimérico a un nivel de 0,23 kg (0,5 lbs) de floculante activo por tonelada del pasta de papel seca, y los coadyuvantes de drenaje están en forma de kg (lbs.) de coadyuvante de drenaje activo por tonelada de pasta de papel seca, con las dosificaciones específicas anotadas en la tabla de datos. El coagulante catiónico es PERFORM® PC 1279, y el floculante catiónico utilizado es floculante PERFORM® PC 8715.

20 Tabla 6

Núm. de Ronda	Descripción	Coadyuvante de Drenaje/Polímero	Núm./T (activo)	Tiempo de Drenaje (s)	Permeabilidad de la Lámina [(mbar)]
6-1	-	ninguno	0	32,6	249
6-2	Estándar	NP 780	0,25	24,6	236
6-3	Estándar	NP 780	0,5	25,0	240
6-4	Estándar	NP 780	1	24,0	237
6-5	Comparativo	EM 1030 Na	0,25	30,2	242
6-6	Comparativo	EM 1030 Na	0,5	31,5	246
6-7	Ejemplo 3	33562-30	0,25	24,7	235
6-8	Ejemplo 3	33562-30	0,5	20,7	232
6-9	Comparativo	Versa® TL-501	0,25	25,3	242
6-10	Comparativo	Versa® TL-501	0,5	25,0	247

25 **[0068]** Se llevó a cabo otra serie de experimentos de drenaje DDA con los polímeros ahora descritos utilizando pasta de papel de una fábrica de papel del sur de los Estados Unidos que produce papel de periódico. El molino estaba ejecutando un programa de sílice NP 780 combinado con alumbre y floculante catiónico. La pasta de papel se preparó mezclando la provisión de partida del depósito de agitación de la máquina de molienda con agua blanca hasta obtener una consistencia representativa. Para el ensayo DDA, la pasta se trató con sulfato de aluminio octadecahidratado a un nivel de 1,81 kg (4 lb.) de alumbre por tonelada de pasta de papel, un floculante polimérico a un nivel de 0,11 kg (0,25 lbs) de floculante activo por tonelada de pasta de papel seca, y los coadyuvantes de drenaje están en forma de kg (lbs) de coadyuvante de drenaje activo por tonelada de pasta de papel seca, con las dosificaciones específicas señaladas en la tabla de datos. El floculante catiónico utilizado es floculante PERFORM® PC 8715.

30

Tabla 7

Núm. de Ronda	Descripción	Coadyuvante de drenaje	Núm./T (activo)	Tiempo de Drenaje (s)	Permeabilidad de la Lámina [(mbar)]
7-1	-	ninguno	0	36,8	262
7-2	Estándar	NP 780	0,25	28,5	260
7-3	Estándar	NP 780	0,5	27,6	260
7-4	Estándar	NP 780	0,75	27,1	264
7-5	Estándar	NP 780	1	28	264
7-6	Comparativo	EM 1030 Na	0,25	36,3	261
7-7	Comparativo	EM 1030 Na	0,5	36,3	262
7-8	Ejemplo 5	33618-18	0,25	27,8	261
7-9	Ejemplo 5	33618-18	0,5	25,3	255
7-10	Ejemplo 5	33618-18	1	24,6	247
7-11	Comparativo	Versa® TL-501	0,25	31,8	278
7-12	Comparativo	Versa® TL-501	0,5	33,2	282

5 **[0069]** Los datos de las Tablas 6 y 7 ilustran el buen drenaje de los polímeros ahora descritos en la pasta de papel del molino real, superando el drenaje proporcionado por NP 780, EM 1030 Na, y el homopolímero PSS de bajo M_w Versa® TL-501. Los polímeros ahora descritos que poseen M_w superior a 5 millones demuestran notablemente mejor drenaje que el homopolímero PSS de bajo M_w . Este resultado es inesperado.

10 **[0070]** Se llevaron a cabo otra serie de experimentos de drenaje VDT utilizando una pasta de papel alcalina sintética; Los datos se muestran en la Tabla 8. La pasta de papel alcalina sintética se prepara a partir de hojas plegadas de pasta húmeda de mercado secas de madera dura y de madera blanda, y a partir de agua y otros materiales. En primer lugar las hojas plegadas de pasta húmeda de mercado secas de madera dura y de madera blanda son refinadas por separado en un laboratorio Valle Beater (Voith, Appleton, WI). Estas pastas se añaden a continuación a un medio acuoso.

15 **[0071]** El agua utilizada en la preparación de la pasta comprende una mezcla de 3 partes de agua desionizada con 1 parte de agua dura local, modificada adicionalmente con bicarbonato de sodio al 0,01% y cloruro de sodio al 0,03%.

20 **[0072]** Para preparar la composición de fabricación, la madera dura y de madera blanda se dispersan en el medio acuoso a una razón de madera dura:madera blanda de 70:30 en peso. Se introduce carga de carbonato de calcio precipitado (PCC) en la pasta de papel a 25 por ciento en peso, basándose en el peso seco combinado de las pastas, para proporcionar una composición de fabricación final que comprende 80% de fibra y 20% de carga de PCC. El pH resultante es 8,3.

25 **[0073]** El ensayo VDT se realizó a 1.200 rpm con la adición sucesiva de un almidón catiónico, seguido de alumbre, seguido de floculante polimérico, seguido del coadyuvante de drenaje; los materiales se mezclan todos a intervalos de tiempo especificados. Después de haber introducido y mezclado el coadyuvante de drenaje, se lleva a cabo el ensayo de drenaje. El almidón catiónico se añade a un nivel de 4,54 kg (10 libras) de almidón por tonelada de pasta de papel seca. El alumbre (sulfato de aluminio octadecahidratado) se añade a un nivel de 2,27 kg (5 lbs) de alumbre por tonelada de pasta de papel seca. El floculante polimérico se añade a un nivel de 0,18 kg (0,4 libras) de floculante activo por tonelada de materia prima seca. Las dosificaciones de los coadyuvantes de drenaje están en forma de kg (lbs.) de coadyuvante de drenaje activo por tonelada de materia prima seca, con las dosificaciones específicas señaladas en las tablas de datos.

35 **[0074]** El almidón catiónico y el alumbre son los descritos en las otras tablas de datos. El floculante catiónico utilizado es una acrilamida/cloruro de acriloloxietiltrimetilamonio al 90/10% en moles, que se comercializa bajo la marca PERFORM®PC 8138 (Hercules, Wilmington, DE), disponible comercialmente como una emulsión de auto-inversión. El coadyuvante de drenaje PERFORM®SP 9232 (Hercules, Wilmington, DE) es un adyuvante de drenaje, disponible comercialmente en forma de una emulsión de auto-inversión.

TABLA 8

Núm. de Ronda	Descripción	Coadyuvante de Drenaje	Núm./T (activo)	Tiempo de Drenaje (s)
8-1	-	ninguno	0	33,8
8-2	Comparativo	PERFORM® SP 9232	0,2	28,4
8-3	Comparativo	PERFORM® SP 9232	0,4	23,8
8-4	Comparativo	PERFORM® SP 9232	0,8	18,1
8-5	Ejemplo 4	33651-37	0,2	24,2
8-6	Ejemplo 4	33651-37	0,4	20,6
8-7	Ejemplo 4	33651-37	0,8	17,1
8-8	Ejemplo 1	33651-7	0,2	25,0
8-9	Ejemplo 1	33651-7	0,4	22,5
8-10	Ejemplo 1	33651-7	0,8	19,3
Ejemplo de Referencia 8-11	Ejemplo 6	33632-10	0,2	22,5
Ejemplo de Referencia 8-12	Ejemplo 6	33632-10	0,4	19,8
Ejemplo de Referencia 8-13	Ejemplo 6	33632-10	0,8	18,1

[0076] Los datos de drenaje en la Tabla 8 demuestran la actividad comparable de los polímeros ahora descritos en comparación con un coadyuvante de drenaje comercial en una pasta de papel alcalina.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de fibra celulósica que comprende:

fibra de celulosa y un polímero compatible con agua aniónico que comprende

i) un segmento polimérico formado a partir de al menos un monómero etilénicamente insaturado (A) sustituido con al menos un grupo arilo y al menos un radical $-S(=O)_2OR_1$ o $-OS(=O)_2(O)_pR_1$, en donde p es 0 o 1, R_1 es, independientemente en cada aparición, H, alquilo, arilo, o un catión,

ii) un segmento polimérico formado a partir de al menos un monómero aniónico o no iónico etilénicamente insaturado (B),

en donde

el polímero tiene un peso molecular medio ponderal de más de 5 millones; y

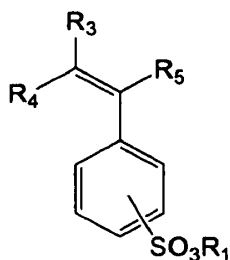
el término "arilo" significa un radical aromático carbocíclico de hasta 20 átomos de carbono, que puede ser un solo anillo monocíclico o anillos policíclicos múltiples, hasta tres anillos fusionados juntos o conectados covalentemente, en donde cualquier posición en el anillo adecuada del radical arilo puede estar conectada covalentemente a la estructura química definida; y

se contempla que cada alquilo y arilo está opcionalmente sustituido.

2. La composición de fibra celulósica de la reivindicación 1, en donde el monómero A se selecciona del grupo que consiste en el ácido libre o la sal de: ácido estirenosulfónico, ácido viniltoluenosulfónico, ácido α -metilestirenosulfónico, ácido anetolsulfónico, ácido vinilfenilsulfúrico, 4-sulfonato-N-bencilacrilamida, 4-sulfonato-N-fenilacrilamida, ácido vinilpirenosulfónico, ácido vinilantracenosulfónico, o sulfonato de vinilpiridiniopropano, y mezclas de los mismos.

3. La composición de fibra celulósica de la reivindicación 1, en donde el monómero A comprende un ácido libre o una sal de ácido estirenosulfónico.

4. La composición de fibra celulósica de la reivindicación 1, en donde el monómero A tiene la Fórmula I:



I

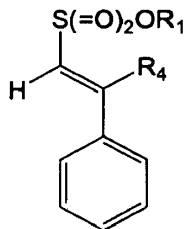
en donde:

R_1 es Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+ o $R_5NH_3^+$; y

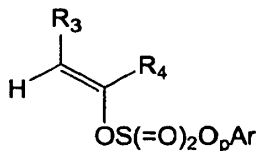
R_3 , R_4 y R_5 son, independientemente, H o alquilo, y

El grupo $-SO_3R_1$ está en la posición orto, meta o para;

5. La composición de fibra celulósica de la reivindicación 1, en donde el monómero A tiene la fórmula IA o IB:



IA



IB

en donde: R_1 es un catión

R_3 , R_4 y R_5 son, independientemente, H o alquilo; y

Ar es arilo; y

en donde

el término "arilo" significa un radical aromático carbocíclico de hasta 20 átomos de carbono, que puede ser un solo anillo (monocíclico) o múltiples anillos (policíclico, hasta tres anillos) fusionados entre sí o

conectados covalentemente, en donde cualquier posición en el anillo adecuada del radical arilo puede estar conectada covalentemente a la estructura química definida;

- 5 6. La composición de fibra celulósica de la reivindicación 1, en donde el monómero B se selecciona del grupo que consiste en, acrilamida, metacrilamida, *N*-alquilacrilamida, *N*-metilacrilamida, *N,N*-dialquiloacrilamida, *N,N*-dimetilacrilamida, acrilonitrilo, *N*-vinilmetilacetamida, *N*-vinilformamida, *N*-vinilmetilformamida, *N*-vinilpirrolidona, estireno, butadieno, acetato de vinilo, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de alquilo, metacrilato de alquilo, alquilacrilamida, alquilmetacrilamida, acrilato alcoxilado, metacrilato, acrilato de alquilpolietilenglicol, metacrilato de alquilpolietilenglicol, el ácido libre o de sal de: ácido (met)acrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido acrilamidoglicólico, y mezclas de los mismos.
- 10 7. La composición de fibra celulósica de la reivindicación 1, en donde el monómero B es acrilamida.
- 15 8. La composición de fibra celulósica de la reivindicación 1, en donde el monómero B es una sal de ácido acrílico.
9. La composición de fibra celulósica de la reivindicación 7, en donde el monómero A comprende una sal de sodio o amonio de ácido estirenosulfónico.
- 20 10. La composición de fibra celulósica de la reivindicación 8, en donde el monómero A comprende una sal de sodio o amonio de ácido estirenosulfónico.
11. La composición de fibra celulósica de la reivindicación 1, en donde la fibra de celulosa comprende una suspensión de pasta.
- 25 12. La composición de fibra celulósica de la reivindicación 1, en donde la fibra de celulosa comprende papel o cartón.
- 30 13. La composición de fibra celulósica de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente al menos uno de expansores minerales inorgánicos, pigmentos, agentes de encolado, almidones, agentes de control de depósito, cargas, agentes opacificantes, abrillantadores ópticos, agentes de resistencia, coagulantes orgánicos o inorgánicos, y floculantes convencionales.
- 35 14. Un método para preparar una composición de fibra celulósica, que comprende:
añadir a una suspensión de fibra celulósica acuosa un polímero compatible con agua aniónico que comprende
i) un segmento polimérico formado a partir de al menos un monómero etilénicamente insaturado (A) sustituido con al menos un grupo arilo y al menos un radical $-S(=O)_2OR_1$ o $-OS(=O)_2(O)_pR_1$, en donde p es 0 o 1, R_1 es, independientemente en cada aparición, H, alquilo, arilo, o un catión,
40 ii) un segmento polimérico formado a partir de al menos un monómero aniónico o no iónico etilénicamente insaturado (B),
y el polímero tiene un peso molecular medio ponderal de más de 5 millones; y
en donde
el término "arilo" significa un radical aromático carbocíclico de hasta 20 átomos de carbono, que puede ser un solo anillo monocíclico o anillos policíclicos múltiples, hasta tres anillos fusionados entre sí o conectados covalentemente, en donde cualquier posición en el anillo adecuada del radical arilo puede estar conectada covalentemente a la estructura química definida; y
45 se contempla que cada alquilo y arilo está opcionalmente sustituido.
- 50 15. Un método para mejorar el drenaje y la retención de sólidos en una composición de fibra celulósica, que comprende:
añadir a la composición de fibra celulósica un polímero compatible con agua aniónico que comprende:
i) un segmento polimérico formado a partir de al menos un monómero etilénicamente insaturado (A) sustituido con al menos un grupo arilo y al menos un radical $-S(=O)_2OR_1$ o $-OS(=O)_2(O)_pR_1$, en donde p es 0 o 1, R_1 es, independientemente en cada aparición, H, alquilo, arilo, o un catión,
55 ii) un segmento polimérico formado a partir de al menos un monómero aniónico o no iónico etilénicamente insaturado (B),
y el polímero tiene un peso molecular medio ponderal de más de 5 millones; y
en donde
60 el término "arilo" significa un radical aromático carbocíclico de hasta 20 átomos de carbono, que puede ser un solo anillo monocíclico o anillos policíclicos múltiples, hasta tres anillos fusionados entre sí o conectados covalentemente, en donde cualquier posición en el anillo adecuada del radical arilo puede estar conectada covalentemente a la estructura química definida; y
se contempla que cada alquilo y arilo está opcionalmente sustituido.