

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 572 896**

51 Int. Cl.:

**C08F 220/06** (2006.01)

**C08F 220/56** (2006.01)

**C08F 2/00** (2006.01)

**C08L 33/26** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.09.2009 E 09792711 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.02.2016 EP 2331593**

54 Título: **Composiciones de combinaciones de copolímeros para uso en incremento de contenido en relleno de papel**

30 Prioridad:

**22.09.2008 US 192891 P**

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

**02.06.2016**

73 Titular/es:

**SOLENIS TECHNOLOGIES CAYMAN, L.P. (50.0%)  
Mühlentalstrasse 38  
8200 Schaffhausen, CH y  
SPECIALTY MINERALS (MICHIGAN) INC. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**SUTMAN, FRANK, J.;  
MAHONEY, JOSEPH, M.;  
GILL, ROBERT, ANTHONY y  
EVANS, DANIEL, BRUCE**

74 Agente/Representante:

**ARIAS SANZ, Juan**

**ES 2 572 896 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

Composiciones de combinaciones de copolímeros para uso en incremento de contenido en relleno de papel

**Antecedentes de la invención**

5 En la industria de fabricación de papel, la sustitución de relleno inorgánico por fibra de madera en papel y cartón es ventajosa debido a que el relleno inorgánico, en general, es menos caro que la fibra de madera y la sustitución reduce los costes. El carbonato de calcio precipitado se usa comúnmente como relleno en la industria. Aunque los rellenos inorgánicos reducen el coste total de fabricación de papel, las concentraciones crecientes pueden reducir el volumen total, la resistencia y la rigidez del papel (de las que todas son propiedades de rendimiento de uso final importantes).

10 Esta disminución en la resistencia y la rigidez en el producto de papel final es un resultado de la estructura de la pulpa de madera y el relleno inorgánico. Durante el procedimiento de fabricación, las fibras de pulpa de madera largas se enredan, creando así una red fuerte de fibra. El relleno inorgánico no tiene estas cadenas de fibra largas, de modo que el incremento en el contenido de relleno inorgánico puede debilitar la red de fibra en el producto acabado. Además, a medida que se incrementa el contenido en relleno inorgánico, disminuye la resistencia nunca  
15 seca de la red húmeda que sale de la sección de prensa de una máquina de papel. Esta disminución en la resistencia afecta a la operabilidad de la máquina y puede forzar que la máquina de papel funcione a rendimientos menores debido a una producción menor o a un tiempo de inactividad mayor debido a roturas de red en la red húmeda.

20 Aunque la técnica anterior enseña los tratamientos, como parte del procedimiento de fabricación, para incrementar la retención de rellenos inorgánicos finos en el producto de papel o cartón final, la técnica anterior no divulga procedimientos para incrementar el contenido en relleno inorgánico de papel mientras se mantiene simultáneamente el peso, la resistencia y la operabilidad del producto final.

25 Por ejemplo, las resinas de resistencia en seco son conocidas en la técnica anterior y pueden incrementar la resistencia del producto de papel acabado cuando se mezclan en la suspensión de la pulpa de papel inicial (también denominada una pasta de papel). Las resinas de resistencia en seco solubles en agua anfóteras son conocidas en la técnica anterior. Típicamente, las resinas anfóteras se fabrican haciendo reaccionar acrilamida con monómeros catiónicos y aniónicos (por ejemplo, cloruro de dialildimetilamonio ("DADMAC") y ácido acrílico) en una reacción de copolimerización de radicales libres. Estas resinas, en general, se limitan a un 10 – 15 % mol de cada componente iónico (20 – 30 % mol de polímero cargado total). Si la concentración de polímero iónico es mayor, la solución se vuelve inestable.  
30

Adicionalmente, las resinas de resistencia en seco poliméricas aniónicas y catiónicas separadas también son conocidas en la técnica anterior. Típicamente, estas resinas se añadirán secuencialmente (es decir, se añade toda la resina de una carga, a continuación se añade toda la resina de la carga opuesta). Cuando se añaden resinas aniónicas y catiónicas como resinas separadas, típicamente la resina aniónica es un copolímero de acrilamida/ácido  
35 acrílico. Típicamente, la catiónica contiene DADMAC, cloruro de acrilóiletiltrimetilamonio ("AETAC"), o bien una forma hidrolizada de vinilformamida.

40 Por ejemplo, el contenido en relleno inorgánico de papel se puede incrementar tratando la suspensión de pulpa y el relleno inorgánico por separado con un polímero cargado, a continuación tratando el relleno con uno iónico con carga opuesta, y mezclando el relleno tratado y la suspensión de pulpa conjuntamente. De forma alternativa, se puede tratar solo el relleno inorgánico con un polímero cargado, y a continuación combinar el relleno tratado con la suspensión de pulpa para el procesamiento en papel.

Otro procedimiento para mantener el volumen de papel a medida que se incrementa el contenido en relleno inorgánico de papel es el de incrementar el promedio de tamaño de partícula del relleno inorgánico. Un incremento  
45 en la concentración del relleno y/o el tamaño de partícula del relleno puede dar lugar a una abrasión adicional sobre las superficies de procesamiento de suspensión de papel. Esta abrasividad, en general, se manifiesta en sí como un desgaste adicional en el extremo húmedo del procedimiento de fabricación de papel, en especial en las telas de formación de papel y elementos de drenaje estáticos. Adicionalmente, el incremento en el desgaste en estas partes, cuchillas cortadoras y otras superficies pueden degradar la calidad del producto de papel final e incrementar los costes de mantenimiento y servicio para el equipo. Los esfuerzos previos para mitigar estos problemas han incluido  
50 la adición de tensioactivos y TEFLON (politetrafluoroetileno) a la suspensión de papel.

El documento US 2007/0208143 A1 divulga un procedimiento para preparar un polímero soluble en agua a partir de una mezcla de monómeros, de este modo se suprime un incremento rápido de la viscosidad durante la polimerización para obtener un polímero que tiene un peso molecular alto y una viscosidad baja.

**Breve resumen de la invención**

55 La invención se refiere, en general, al sorprendente descubrimiento de que se pueden usar combinaciones poliméricas heterogéneas que contienen polímeros compuestos de al menos un monómero aniónico, uno catiónico y

uno no iónico para incrementar el contenido en relleno inorgánico de papel sin afectar negativamente a la resistencia, peso u operabilidad del papel. Este descubrimiento permite la producción económica de papel o cartón. La presente invención también se refiere en un aspecto a un procedimiento novedoso de creación de combinaciones poliméricas heterogéneas novedosas. Finalmente, la presente invención también se refiere en otro aspecto a procedimientos de uso de combinaciones poliméricas heterogéneas con un relleno de carbonato de calcio precipitado para mantener la resistencia, el peso y la operabilidad de papel o cartón.

5

Un modo de realización de la presente invención es un procedimiento de fabricación de una combinación polimérica heterogénea para incrementar el contenido en relleno de papel o cartón como se define en la reivindicación 5.

10

El/Los monómero(s) aniónico(s) puede(n) ser: (1) ácido acrílico, (2) ácido metacrílico, (3) ácido estirenosulfónico, (4) ácido vinilsulfónico, (5) ácido acrilamidometilpropanosulfónico, o (6) mezclas de los mismos.

15

El/Los monómero(s) catiónico(s) puede(n) ser: (1) cloruro de dialildimetilamonio, (2) cloruro de acriloletiltrimetilamonio, (3) cloruro de metacriloletiltrimetilamonio, (4) sulfato de acriloletiltrimetilamonio, (5) sulfato de metacriloletiltrimetilamonio, (6) cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio, (7) cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio, (8) formas no cuaternarias de (2)-(7), (9) vinilformamida (posteriormente hidrolizada a vinilamina), o (10) mezclas de los mismos.

El/Los monómero(s) no iónico(s) puede(n) ser: (1) acrilamida, (2) metacrilamida, (3) N-alquilacrilamida, (4) vinilformamida, o (5) mezclas de los mismos.

Otro modo de realización de la invención es una combinación polimérica heterogénea como se define en la reivindicación 1.

20

La combinación polimérica heterogénea también puede contener (a) uno o más copolímeros que comprenden al menos un monómero aniónico y al menos un monómero no iónico; (b) uno o más copolímeros que comprenden al menos un monómero catiónico y al menos un monómero no iónico.

La combinación polimérica heterogénea también puede contener uno o más terpolímeros que comprenden al menos un monómero aniónico, al menos un monómero catiónico y al menos un monómero no iónico.

25

Aún otro modo de realización de la invención es un procedimiento como se define en la reivindicación 8.

Otro modo de realización de la invención es un procedimiento como se define en la reivindicación 11.

Otro modo de realización de la invención es un procedimiento de incremento del contenido en relleno de una hoja de papel o cartón como se define en la reivindicación 12.

### Descripción detallada de la invención

30

Como se usa en el presente documento, los términos singulares "un" y "el" son sinónimos y se usa de manera intercambiable con "uno o más" o "al menos uno" a menos que el contexto indique claramente un significado contrario. En consecuencia, por ejemplo, la referencia a "un compuesto" en el presente documento, o en las reivindicaciones adjuntas, se puede referir a un compuesto individual o más de un compuesto. Adicionalmente, todos los valores numéricos, a menos que se indique específicamente de otro modo, se entiende que se modifican por el término "aproximadamente". Para todas las composiciones y procedimientos incluidos en el presente documento, se debe entender que habrá al menos cantidades mínimas de los componentes constituyentes sin reaccionar, incluyendo cualquier monómero e iniciador de la reacción polimérica usados. A menos que se indique de otro modo, "% en peso" se refiere al % en peso de los sólidos en una combinación particular y excluye el peso del agua contenida en la solución acuosa.

35

40

Las composiciones y procedimientos de acuerdo con los diversos modos de realización de la presente invención son adecuados para su uso para incrementar el contenido en relleno inorgánico de papel y cartón. La presente invención también incrementa la operabilidad de la pasta de papel de red húmeda. La presente invención incluye una combinación polimérica heterogénea novedosa de polímeros formados a partir de monómeros aniónicos, catiónicos y no iónicos. La presente invención también incluye un procedimiento *in situ* de fabricación de la combinación polimérica heterogénea novedosa. También se incluye en la presente invención un procedimiento de incremento del contenido en relleno inorgánico de papel o cartón tratando la suspensión de pulpa con la combinación polimérica heterogénea y un relleno de carbonato de calcio precipitado. Finalmente, se incluye en la presente invención un procedimiento de incremento del contenido en relleno inorgánico de papel tratando una suspensión de pulpa con una mezcla de copolímero de poli(cloruro de dialildimetilamonio / acrilamida / acrilato y un relleno de carbonato de calcio precipitado.

50

Las composiciones de la combinación polimérica heterogénea acuosas y estables se pueden preparar *in situ* por medio de un procedimiento de reacción por etapas en una solución de no neutra. Antes de, y durante, la reacción, la solución es no neutra para reducir al mínimo la reacción entre los monómeros aniónicos y catiónicos. El procedimiento comprende las etapas de (a) polimerizar uno o más monómeros aniónicos usando un iniciador de

- polimerización térmico en una solución no neutra; (b) añadir uno o más monómeros no iónicos y un iniciador de polimerización térmico a la solución; (c) añadir uno o más monómeros catiónicos y un iniciador de polimerización térmico a la solución; (d) hacer reaccionar cualquiera monómero residual con el iniciador de polimerización térmico; y (e) neutralizar la combinación polimérica heterogénea acuosa resultante. La composición polimérica heterogénea resultante contiene, como máximo, homopolímero no iónico, homopolímero catiónico, homopolímero aniónico, copolímero aniónico/no iónico, copolímero catiónico/no iónico, y, opcionalmente, terpolímero aniónico/no iónico/catiónico. Se entiende en la técnica que la composición anterior contendrá cantidades mínimas tanto del iniciador de polimerización térmico como de los componentes monoméricos constituyentes.
- 5 Como se ilustra en los ejemplos expuestos a continuación, el orden de adición de los componentes monoméricos se puede invertir, de modo que el monómero catiónico se hace reaccionar en primer lugar y el monómero aniónico se hace reaccionar el último. De forma alternativa, se pueden formar combinaciones poliméricas heterogéneas polimerizando los monómeros aniónicos, catiónicos y no iónicos por separado, y a continuación combinando los polímeros resultantes en una combinación. Preferentemente, las combinaciones poliméricas heterogéneas se crean por medio de reacción *in situ*.
- 10 El iniciador de polimerización puede ser cualquier técnica de iniciación de polimerización conocida, incluyendo, pero sin limitarse a reducción oxidativa y polimerización térmica. Preferentemente, el iniciador de polimerización es un iniciador de polimerización térmico. Más preferentemente, el iniciador de polimerización es un iniciador azo soluble en agua. Lo más preferentemente, el iniciador de polimerización es diclorhidrato de azodiisobutiramidina (V50), disponible de Wako, Richmond, Virginia.
- 15 Los monómeros pueden ser cualquier monómero usado ampliamente en la industria de fabricación de papel. Preferentemente, el monómero aniónico es ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilsulfónico o ácido acrilamidometilpropanosulfónico. Más preferentemente, el monómero aniónico es ácido acrílico. Preferentemente, el monómero catiónico es cloruro dialildimetilamonio; cloruro de acriloletiltrimetilamonio; cloruro de metacriloletiltrimetilamonio; sulfato de acriloletiltrimetilamonio; sulfato de metacriloletiltrimetilamonio; cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio; cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio; formas no cuaternarias de cloruro de acriloletiltrimetilamonio, cloruro de metacriloletiltrimetilamonio, sulfato de acriloletiltrimetilamonio, sulfato de metacriloletiltrimetilamonio, cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio, cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio; y vinilformamida (posteriormente hidrolizada a vinilamina). Más preferentemente, el monómero catiónico es cloruro de dialildimetilamonio.
- 20 Preferentemente, el monómero no iónico es acrilamida, metacrilamida, N-alquilacrilamida o vinilformamida. Más preferentemente, el monómero no iónico es acrilamida.
- 25 La proporción molar de cada componente de la combinación polimérica heterogénea puede variar de aproximadamente un 1 % mol a aproximadamente 50 % mol de cada monómero. Preferentemente, la proporción molar de reactivo está en el intervalo de desde aproximadamente un 10 a aproximadamente un 30 % mol de monómero aniónico, de aproximadamente un 40 a aproximadamente un 80 % mol de monómero no iónico, y de aproximadamente un 10 a aproximadamente un 30 % mol de monómero catiónico.
- 30 Dependiendo de la proporción molar de cada componente monomérico presente, la combinación polimérica heterogénea final puede llevar una carga positiva o negativa, o puede ser esencialmente isoelectrónico. Preferentemente, las proporciones molares de los componentes aniónicos y catiónicos se seleccionan de modo que la combinación polimérica heterogénea sea esencialmente isoelectrónica a un pH neutro. Sin embargo, también pueden existir aplicaciones en las que una carga aniónica o catiónica neta sea ventajosa.
- 35 Los monómeros se polimerizan de forma lineal a menos que estén en presencia de compuestos bifuncionales. Si son necesarios polímeros ramificados para una aplicación particular, se pueden añadir concentraciones pequeñas de compuesto(s) bi- o multifuncional(es) a una o más etapas de la reacción de polimerización. Preferentemente, la reacción no contiene compuestos bi- o multifuncionales y los polímeros resultantes son sustancialmente lineales.
- 40 La combinación polimérica heterogénea se puede usar en cualquier forma usada convencionalmente en la industria de fabricación de papel, incluyendo, pero sin limitarse a, suspensiones acuosas; emulsiones y microemulsiones inversas; dispersiones de salmuera; y combinaciones poliméricas secas o precipitadas que se han molido o están en polvo. Preferentemente, la combinación polimérica heterogénea se usa en una suspensión acuosa estable.
- 45 Las combinaciones poliméricas heterogéneas se pueden usar para incrementar sustancialmente el contenido en relleno inorgánico de papel o cartón mientras se mantienen las propiedades físicas (incluyendo volumen (peso), operabilidad y resistencia) del producto resultante. El incremento en el contenido de relleno es ventajoso en la fabricación de papel debido a que el relleno inorgánico es económico con relación a la fibra de madera virgen o reciclada.
- 50 Las combinaciones poliméricas heterogéneas pueden incrementar el contenido en relleno inorgánico de papel o cartón en un 10 % (en base al peso seco) sin disminuir otras propiedades físicas del producto de papel final. La presente invención se puede usar con cualquier relleno inorgánico, incluyendo, pero sin limitarse a, carbonato de
- 55

calcio precipitado, carbonato de calcio molido, arcilla de caolín, arcilla de caolín calcinada, talco, sulfato de calcio, fosfato de calcio y dióxido de titanio. Preferentemente, el relleno inorgánico es carbonato de calcio precipitado, carbonato de calcio molido o arcilla de caolín. Más preferentemente, el relleno inorgánico es carbonato de calcio precipitado. Lo más preferentemente, el relleno inorgánico es carbonato de calcio precipitado en aragonito acicular o carbonato de calcio precipitado en calcita escalenohédrica agrupada. Los modos de realización preferentes de la presente invención proporcionaron mayores niveles de rigidez de hoja acabada que otros rellenos inorgánicos.

Las combinaciones poliméricas heterogéneas de la presente invención se pueden mezclar con el relleno inorgánico como un pretratamiento de relleno antes de la mezcla final con la suspensión de pulpa o las combinaciones poliméricas heterogéneas y los rellenos inorgánicos se pueden añadir por etapas con la suspensión de pulpa. Preferentemente, la combinación polimérica heterogénea y el relleno inorgánico se mezclan antes de la adición a la suspensión de pulpa. Los compuestos de la presente invención también se pueden aplicar en el extremo húmedo de la máquina de papel.

La combinación polimérica heterogénea es eficaz para un amplio intervalo de niveles de tratamiento. Preferentemente, la suspensión de pulpa se trata con de aproximadamente un 0,05 a aproximadamente un 1 % en peso de la combinación polimérica heterogénea con respecto al peso seco total de la pasta papelera (suspensión de pulpa más aditivos). Más preferentemente, la suspensión de pulpa se trata con de aproximadamente un 0,1 a aproximadamente un 0,5 % en peso de la combinación polimérica heterogénea con respecto al peso seco total de la pasta papelera.

Las combinaciones poliméricas heterogéneas se pueden usar en un amplio intervalo de calidades de papel y productos de papel final, incluyendo, pero sin limitarse a, papel de copia no estucado, papel fino estucado, papel mecánico estucado, papel mecánico no estucado, y papel de embalaje.

Además de mantener las calidades de papel acabado deseables mientras se incrementa la cantidad de relleno inorgánico total en el papel o cartón acabado, la presente invención tiene los beneficios inesperados de incrementar la operabilidad de las suspensiones de pulpa con contenido en relleno alto y proporcionar lubricación para las telas en formación y elementos de deshidratación estacionarios de la máquina de papel. Las combinaciones poliméricas incrementan la cohesión de las redes húmedas nunca secas que contienen cargas de relleno altas; esta cohesión mejora la operabilidad de la máquina en cargas de relleno altas. Adicionalmente, a medida que se incrementa el contenido en relleno inorgánico de la suspensión de pulpa, las partes mecánicas de la máquina de papel presentan una mayor abrasión del relleno inorgánico. Esta abrasión incrementa los costes de mantenimiento y el tiempo de inactividad de la máquina, reduciendo así la productividad. El incremento en la vida de la tela y las partes puede reducir el coste general de la producción de papel e incrementar el tiempo en funcionamiento de la máquina.

Se pueden usar agentes deslizantes, tales como TEFLÓN, para disminuir la fricción experimentada por la máquina de papel, pero estos agentes puede tener impactos negativos sobre la calidad del producto de papel acabado y a menudo son caros. La combinación polimérica heterogénea de la presente invención mejoró la vida de la tela en máquinas de papel bajo pruebas de laboratorio. El tratamiento de la suspensión de pulpa con el compuesto de la presente invención reducirá la abrasión con niveles de tratamiento de aproximadamente un 0,01 a aproximadamente un 10 % en peso en base al peso seco total del relleno. Es preferente una dosificación de aproximadamente un 1,5 % en peso en base al peso seco total del relleno. La combinación polimérica heterogénea se puede aplicar para reducir la abrasión de la misma manera que para incrementar el contenido en relleno inorgánico del papel o cartón acabado.

## Ejemplos

Los siguientes ejemplos ayudan a ilustrar los modos de realización de la presente invención.

Para cada uno de los siguientes ejemplos, % en peso se refiere al % en peso de los sólidos poliméricos activos y excluye la solución acuosa. Para los ejemplos 7-14, que describen procedimientos de uso de la combinación polimérica heterogénea novedosa para incrementar el contenido en relleno de la suspensión de pulpa, todas las dosificaciones de producto se expresan como material activo (sólidos) como un porcentaje del material seco total que se está tratando (fibra de madera más relleno y otros aditivos); se excluye el agua del cálculo.

### Ejemplo 1: Síntesis de una combinación polimérica heterogénea *in situ*

Se prepararon muestras de la combinación polimérica heterogénea por el siguiente procedimiento. Se dispusieron acrilamida, disponible de SNF, Riceboro, GA, y DADMAC, disponible de Kemira, Kennesaw, GA, en matraces separados y se burbujeó nitrógeno sin oxígeno durante treinta (30) minutos. Se añadieron 1,10 gramos de sulfato de cobre (II) al 10 %, disponible de Sigma Aldrich, Saint Louis, MO, al matraz que contenía la solución de acrilamida burbujeada y se monitorizó el matraz para evitar una reacción exotérmica descontrolada.

Por separado, se equipó un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 3000 ml con un condensador, un agitador mecánico, un termopar unido a un regulador, una entrada de nitrógeno para burbujeo, una salida de nitrógeno y una manta calefactora. Se añadieron 35,51 g de ácido acrílico, disponible de Rohm & Haas, Filadelfia, PA, al matraz. Se cargó el matraz con 1432,53 g de agua desionizada y se burbujeó nitrógeno sin oxígeno durante treinta (30) minutos.

En un matraz de fondo redondo de 100 ml separado, se añadieron 46,87 g de solución al 10 % de diclorhidrato de a,a'-azodiisobutiramidina (V50), disponible de Wako, Richmond, Virginia, y se agitó a 275 rpm mientras se burbujeaba con nitrógeno sin oxígeno durante treinta (30) minutos. Se añadió el veinte por ciento (20 %) (9,37 g) del V50 burbujeado al ácido acrílico. Se calentó el matraz de 3000 ml a 55 °C durante treinta (30) minutos mientras se agitaba a 275 rpm. Se monitorizó la temperatura para garantizar que no se produjera una reacción exotérmica descontrolada. Se mantuvo disponible un baño de hielo para controlar la temperatura.

Se añadieron 323,63 g de la solución de acrilamida burbujeada al matraz de 3000 ml, a continuación se añadió un 20 % adicional (9,37 g) del V50 burbujeado. Se calentó el matraz de 3000 ml a 55 °C durante treinta (30) minutos mientras se agitaba a 275 rpm. Después de treinta (30) minutos, se ajustó la temperatura a 65 °C y se añadieron 121,33 g de la solución de DADMAC burbujeada. Se cargó una bomba de jeringa con la solución de V50 restante (28,12 g). Se añadió gota a gota el cuarenta por ciento (40 %) de la solución de V50 (11,25 g) durante los siguientes 270 minutos mientras se calentaba y se agitaba la solución a 275 rpm.

Después de 270 minutos, se incrementó la temperatura del matraz de 3000 ml a 75 °C y se añadió gota a gota la solución de V50 restante (16,87 g) durante los siguientes treinta (30) minutos. Después de treinta (30) minutos, se incrementó la temperatura del matraz de 3000 ml a 80 °C y se calentó a 80 °C durante sesenta (60) minutos adicionales. Se enfrió la solución resultante a temperatura ambiente. Se midió el pH de la solución y se ajustó a 7 usando hidróxido de sodio.

La reacción dio como resultado una suspensión opaca estable de una combinación polimérica heterogénea que contenía poli(acrilamida), poli(acrilato de sodio), copolímero de poli(acrilamida/acrilato), poli(DADMAC), copolímero de poli(DADMAC/acrilamida), y un terpolímero de poli(acrilamida/acrilato/DADMAC) con una concentración de polímero activo de un 10 % y una viscosidad Brookfield de 3000 cps (3 Pa·s) (medido usando un husillo LVT #3, 30 rpm a 22 °C). Se calcularon las fracciones de combinación usando muestreo cinético y muestreo de RMN de 1H de la composición durante el proceso. También se analizó el producto posreacción usando RMN de 13C. La combinación polimérica heterogénea final contenía lo siguiente (como porcentaje en peso de los sólidos poliméricos): poli(acrilato) al 13 %, copolímero de poli(acrilamida/acrilato) al 4 %, poli(acrilamida) al 64 %, copolímero de poli(DADMAC/acrilamida) al 6 %, poli-DADMAC al 12 % y terpolímero de poli(acrilato/acrilamida/DADMAC) al 1 %. La combinación polimérica heterogénea no precipitó, gelificó, ni se separó cuando se almacenó a temperatura ambiente durante treinta (30) días.

#### Ejemplo 2: Síntesis de una combinación polimérica heterogénea *in situ*

Se prepararon muestras de la combinación polimérica heterogénea por el siguiente procedimiento. Se dispusieron acrilamida, disponible de Kemira, Kennesaw, GA, y DADMAC, disponible de Sigma Aldrich, Saint Louis, MO, en matraces separados y se burbujeó nitrógeno sin oxígeno durante treinta (30) minutos.

Por separado, se equipó un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 500 ml con un condensador, un agitador mecánico, un termopar unido a un regulador, una entrada de nitrógeno para burbujeo, una salida de nitrógeno y una manta calefactora. Se añadieron 14,06 g de ácido acrílico, disponible de Sigma Aldrich, Saint Louis, MO, al matraz. Se cargó el matraz con 205 g de agua desionizada y se burbujeó nitrógeno sin oxígeno durante treinta (30) minutos. Se añadieron 0,24 g de isopropanol, disponible de VWR, West Chester, PA, al matraz de 500 ml.

En un matraz de fondo redondo de 50 ml separado, se añadieron 11,13 g de solución al 20 % de diclorhidrato de a,a'-azodiisobutiramidina (V50), disponible de Wako, Richmond, VA, y se agitó a 275 rpm mientras se burbujeaba con nitrógeno sin oxígeno durante treinta (30) minutos. Se añadió el veinte por ciento (20 %) (2,23 g) del V50 burbujeado al ácido acrílico. Se calentó el matraz de 500 ml a 45 °C durante 45 minutos mientras se agitaba a 275 rpm. Se monitorizó la temperatura para garantizar que no se produjera una reacción exotérmica descontrolada. Estuvo disponible un baño de hielo para controlar la temperatura.

Se añadieron 54,92 g de la solución de acrilamida burbujeada al matraz de 500 ml, seguido rápidamente de un 40 % (4,46 g) del V50 burbujeado. Se calentó el matraz de 500 ml a 45 °C durante 45 minutos mientras se agitaba a 275 rpm. Después de 45 minutos, se añadieron 48,04 g de la solución de DADMAC burbujeada y un 20 % (2,23 g) del V50 burbujeado. Se calentó el matraz de 500 ml a 45 °C durante 45 minutos mientras se agitaba a 275 rpm.

Después de 45 minutos, se incrementó la temperatura del matraz de 500 ml a 75 °C y se añadió gota a gota la solución de V50 restante (2,23 g). Se calentó la mezcla a 75 °C durante una (1) hora. Se enfrió la solución resultante a temperatura ambiente. Se midió el pH de la solución y se ajustó a 7 usando hidróxido de sodio.

La reacción dio como resultado una suspensión opaca estable de una combinación polimérica heterogénea que contenía poli(acrilamida), poli(acrilato de sodio), copolímero de poli(acrilamida/acrilato), poli(DADMAC), copolímero de poli(DADMAC/acrilamida), y un terpolímero de poli(acrilamida/acrilato/DADMAC) con una concentración de polímero activo de un 10,2 % y una viscosidad Brookfield de 580 cps (3 Pa·s) (medido usando un husillo LVT #3, 30 rpm a 22 °C). Se calcularon las fracciones de combinación usando muestreo cinético y muestreo de RMN de 1H de la composición durante el proceso. La combinación polimérica heterogénea no precipitó, gelificó, ni se separó cuando se almacenó a temperatura ambiente durante treinta (30) días.

Ejemplo 3: Síntesis de la combinación polimérica heterogénea *in situ*

Se prepararon muestras de la combinación polimérica heterogénea por el siguiente procedimiento. Se dispusieron acrilamida y DADMAC, ambos disponibles con SNF, Riceboro, GA, en matraces separados y se burbujeó nitrógeno sin oxígeno durante treinta (30) minutos.

5 Por separado, se equipó un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 500 ml con un condensador, un agitador mecánico, un termopar unido a un regulador, una entrada de nitrógeno para burbujeo, una salida de nitrógeno y una manta calefactora. Se añadieron 14,06 g de ácido acrílico, disponible de SNF, Riceboro, GA, y 205,49 g de agua desionizada al matraz y se agitó a 275 rpm durante 30 minutos mientras se burbujeaba nitrógeno sin oxígeno.

10 En un matraz de fondo redondo de 50 ml separado, se añadieron 11,13 g de solución al 20 % de diclorhidrato de a,a'-azodiisobutiramidina (V50), disponible de Wako, Richmond, VA, y se agitó a 275 rpm mientras se burbujeaba con nitrógeno sin oxígeno durante treinta (30) minutos. Se añadió el veinte por ciento (20 %) (2,23 g) del V50 burbujeado al ácido acrílico. Se calentó el matraz de 500 ml a 45 °C durante 45 minutos mientras se agitaba a 275 rpm. Se monitorizó la temperatura para garantizar que no se produjera una reacción exotérmica descontrolada.

15 Se añadieron 54,92 g de la solución de acrilamida burbujeada al matraz de 500 ml, seguido rápidamente de un 40 % (4,46 g) del V50 burbujeado. Se calentó el matraz de 500 ml a 45 °C durante 45 minutos mientras se agitaba a 275 rpm. Después de 45 minutos, se añadieron 48,04 g de la solución de DADMAC burbujeada y un 20 % (2,23 g) del V50 burbujeado. Se calentó el matraz de 500 ml a 45 °C durante 45 minutos mientras se agitaba a 275 rpm.

20 Después de 45 minutos, se incrementó la temperatura del matraz de 500 ml a 75 °C y se añadió gota a gota la solución de V50 restante (2,23 g). Se calentó la mezcla a 75 °C durante una (1) hora. Se enfrió la solución resultante a temperatura ambiente. Se midió el pH de la solución y se ajustó a 7 usando hidróxido de sodio.

25 La reacción dio como resultado una suspensión opaca estable de una combinación polimérica heterogénea que contenía poli(acrilamida), poli(acrilato de sodio), copolímero de poli(acrilamida/acrilato), poli(DADMAC), copolímero de poli(DADMAC/acrilamida), y un terpolímero de poli(acrilamida/acrilato/DADMAC) con una concentración de polímero activo de un 10,4 % y una viscosidad Brookfield de 774 cps (3 Pa·s) (medido usando un husillo LVT #3, 30 rpm a 22 °C). Se calcularon las fracciones de combinación usando muestreo cinético y muestreo de RMN de 1H de la composición durante el proceso. La combinación polimérica heterogénea no precipitó, gelificó, ni se separó cuando se almacenó a temperatura ambiente durante treinta (30) días.

Ejemplo 4: Síntesis de una combinación polimérica posreacción

30 Se sintetizó una combinación polimérica heterogénea usando polímeros de posreacción. En primer lugar, se fabricaron los tres polímeros. Para fabricar la poli(acrilamida), se añadieron 219,9 g de acrilamida, disponible de SNF, Riceboro, GA, a un matraz de fondo redondo de 2000 ml y se diluyó con 800 g de agua desionizada. Se agitó la mezcla a 275 rpm y se burbujeó nitrógeno sin oxígeno durante treinta (30) minutos. Después de treinta (30) minutos, se añadieron 0,11 g de sulfato de cobre (II). Se calentó el reactor a 45 °C y se añadieron 35,6 g de una solución de V50 al 10 % en agua desionizada al matraz. La reacción fue exotérmica a 50 °C y presentó viscosidad alta. Para reducir la viscosidad, se añadieron 400 g de agua desionizada desoxigenada. Después de 45 minutos, se añadieron 35 17,8 g de solución de V50 al 10 % al matraz y se calentó el matraz a 75 °C durante una (1) hora. No se ajustó el pH del polímero. La reacción proporcionó 1419 g de una solución de sólidos al 8,0 % de poli(acrilamida).

40 Para fabricar el poli(ácido acrílico), se añadieron 28,1 g de ácido acrílico, disponible de SNF, Riceboro, GA, a un matraz de fondo redondo de 1000 ml y se diluyó con 400 g de agua desionizada. Se agitó la mezcla a 275 rpm y se burbujeó nitrógeno sin oxígeno durante treinta (30) minutos. Después de treinta (30) minutos, se calentó el matraz a 45 °C y se añadieron 17,80 g de una solución de V50 al 10 % en agua desionizada al matraz. Se mantuvo la reacción a 45 °C (con una exotermia ligera a 50 °C) durante 45 minutos. No se ajustó el pH del polímero. La reacción proporcionó 420 g de una solución de sólidos al 6,9 % transparente de poli(ácido acrílico).

45 Para fabricar el poli(DADMAC), se añadieron 121,4 g de DADMAC, disponible de SNF, Riceboro, GA, a un matraz de fondo redondo de 1000 ml y se diluyó con 538 g de agua desionizada. Se agitó la mezcla a 275 rpm y se burbujeó nitrógeno sin oxígeno durante treinta (30) minutos. A continuación, se calentó el reactor a 75 °C y se añadieron 13,1 g de una solución de V50 al 10 % en agua desionizada al matraz, por medio de una bomba de jeringa, durante los siguientes 120 minutos. Después de 120 minutos, se añadió una alícuota de 3,3 g adicional de solución de V50 al 10 % en agua desionizada y se incrementó la temperatura a 80 °C y se mantuvo durante 50 30 minutos. No se ajustó el pH del polímero. La reacción proporcionó 664 g de una solución de sólidos al 12,80 % transparente de poli(DADMAC).

Después de que se fabricaran los tres polímeros, se fabricó la combinación polimérica heterogénea posreacción. En primer lugar, se mezclaron lentamente 230 g de poli(acrilato) (7,0 % en peso de sólidos) en 380 g de la solución de poli(acrilamida) (8,5 % en peso de sólidos). Se agitó la mezcla resultante con 420 g de agua desionizada y se agitó vigorosamente a 400 rpm. Mientras se estaba agitando la mezcla, se añadieron lentamente 220 g de la solución de poli(DADMAC) (16,6 % en peso de sólidos) a la mezcla. Se redisolvió cualquier material precipitado por adición por etapas de una solución de NaOH al 50 % para ajustar el pH de la combinación a 7,0.

La combinación dio como resultado una suspensión opaca estable de una combinación heterogénea con una concentración de polímero activo de un 11,7 % en peso y una viscosidad Brookfield de 1200 cps (1,2 Pa·s). La mezcla es de poliacrilato al 19 % en peso, poli(acrilamida) al 38 % en peso y poli(DADMAC) al 43 % en peso.

5 Ejemplo 5: Síntesis de una combinación polimérica heterogénea que contiene hidrato de sal sódica de ácido 4-estirenosulfónico (SSA) acrilamida, y cloruro de metilacrilil-N-propiltrimetilamonio (MAPTAC)

Se prepararon muestras de una combinación polimérica heterogénea de SSA/acrilamida/MAPTAC por el siguiente procedimiento. Se dispusieron acrilamida, disponible de Kemira, Kennesaw, GA, y MAPTAC, disponible de Sigma Aldrich, Saint Louis, MO, en matraces separados y se burbujeó nitrógeno sin oxígeno durante treinta (30) minutos.

10 Por separado, se equipó un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 500 ml con un condensador, un agitador mecánico, un termopar unido a un regulador, una entrada de nitrógeno para burbujeo, una salida de nitrógeno y una manta calefactora. Se añadieron 133,25 g de SSA, disponible de Sigma Aldrich, Saint Louis, MO, y 23,72 g de agua desionizada al matraz y se agitó a 275 rpm durante 30 minutos. Se cargó el matraz con 242 g de agua desionizada y se agitó a 275 rpm y se burbujeó nitrógeno sin oxígeno durante treinta (30) minutos.

15 En un matraz de fondo redondo de 50 ml separado, se añadieron 7,45 g de solución al 20 % de V50, disponible de Wako, Richmond, VA, y se agitó a 275 rpm mientras se burbujeaba con nitrógeno sin oxígeno durante treinta (30) minutos. Se añadió el veinte por ciento (20 %) (1,49 g) del V50 burbujeado al SSA. Se calentó el matraz de 500 ml a 45 °C durante 45 minutos mientras se agitaba a 275 rpm.

20 Se añadieron 36,75 g de la solución de acrilamida burbujeada al matraz de 500 ml, seguido rápidamente de un 40 % (2,98g) de la solución de V50 burbujeada. Se calentó el matraz de 500 ml a 50 °C durante 45 minutos mientras se agitaba a 275 rpm. Después de 45 minutos, se añadieron 57,06 g de la solución de MAPTAC burbujeada y un 20 % (1,49 g) del V50 burbujeado tan rápidamente como fue posible. Se calentó el matraz de 500 ml a 50 °C durante 45 minutos mientras se agitaba a 275 rpm.

25 Después de 45 minutos, se incrementó la temperatura del matraz de 500 ml a 75 °C y se añadió gota a gota la solución de V50 restante (1,49 g). Se calentó la mezcla a 75 °C durante una hora. Se enfrió la solución resultante a temperatura ambiente. Se midió el pH de la solución y se ajustó a 7 usando hidróxido de sodio.

30 La reacción dio como resultado una suspensión opaca estable de una combinación polimérica heterogénea con una concentración de polímero activo de un 15,3 % y una viscosidad Brookfield de 46 cps (0,046 Pa·s) (medido usando un husillo #63, 50 rpm a 22 °C). Se midió el monómero de acrilamida y SSA residual y se encontró que era menor de 2 ppm. Esta suspensión se separó en dilución y requirió agitación energética para obtener una suspensión uniforme adecuada para su uso en la fabricación de papel.

Ejemplo 6: Síntesis de una combinación polimérica heterogénea usando un orden de adición inversa (en comparación con el ejemplo 1)

35 Se prepararon muestras de la combinación polimérica heterogénea por el siguiente procedimiento. Se dispusieron 161,9 g de acrilamida, disponible de SNF, Riceboro, GA, y 17,76 g de ácido acrílico, disponible de Aldrich, Saint Louis, MO, en matraces separados. Se mezcló la acrilamida con 716,6 g de agua desionizada y 0,11 g de sulfato de cobre (II) sólido, disponible de Sigma Aldrich, St. Louis, MO. En ambos matraces se burbujeó nitrógeno sin oxígeno durante treinta (30) minutos.

40 Por separado, se equipó un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 500 ml con un conector en Y equipado con un embudo de decantación de 250 ml y un condensador, un agitador mecánico, un termopar unido a un regulador, una entrada de nitrógeno para burbujeo, una salida de nitrógeno, y una manta calefactora. Se añadieron 60,68 g de DADMAC, disponible de SNF, Riceboro, GA al matraz y se agitó a 275 rpm y se burbujeó con nitrógeno sin oxígeno durante treinta (30) minutos.

45 En un matraz de fondo redondo de 50 ml separado, se añadió una solución al 10 % de V50, disponible de Wako, Richmond, VA, y se agitó a 275 rpm mientras se burbujeaba con nitrógeno sin oxígeno durante treinta (30) minutos. Se cargó una bomba de jeringa con 9,38 g de la solución de V50 burbujeada y se inyectó gota a gota la solución en el matraz de 500 ml durante 180 minutos. Mientras se estaba añadiendo la solución al matraz, se mantuvo constante la temperatura a 65 °C, mientras se agitaba a 275 rpm.

50 Se añadió la solución de acrilamida burbujeada al matraz de 500 ml, seguido rápidamente de 4,69 g de la solución de V50 al 10 % burbujeada. Se enfrió el matraz de 500 ml a 50 °C y se mantuvo la temperatura durante una (1) hora mientras se agitaba a 275 rpm. Después de una (1) hora, se añadieron rápidamente 17,76 g de ácido acrílico y 4,69 g de la solución de V50 al matraz. Se mantuvo la temperatura a 50 °C durante una (1) hora mientras se agitaba a 275 rpm.

55 Después de una (1) hora, se incrementó la temperatura del matraz de 500 ml a 75 °C y se añadieron los 4,69 g restantes de la solución de V50 por medio de una bomba de jeringa, gota a gota, durante treinta (30) minutos. Después de que se añadiera completamente la solución de V50 solución, el matraz estuvo a 80 °C durante una (1)



hora. Se enfrió la solución resultante a temperatura ambiente. Se midió el pH de la solución y se ajustó a 7,4 usando hidróxido de sodio.

La reacción dio como resultado una suspensión viscosa de color gris claro de una combinación polimérica heterogénea con una concentración de polímero activo de un 14,5 % y una viscosidad Brookfield de 20.100 cps (0,046 Pa·s) (medido usando un husillo #63, 5 rpm a 22 °C). Se calcularon las fracciones de combinación usando muestreo cinético y muestreo de RMN de 1H de la composición durante el proceso. El análisis de RMN de 1H mostró una conversión de un 99,9 % de DADMAC en poli(DADM/AC) y a menos de 1 ppm de ácido acrílico sin reaccionar y 253 ppm de acrilamida sin reaccionar. La combinación polimérica heterogénea no precipitó, gelificó, ni se separó cuando se almacenó a temperatura ambiente durante treinta (30) días.

10 Ejemplo 7: Utilidad de fabricación de papel para incrementar el contenido de ceniza en hoja del producto de papel o cartón final

Se usó la combinación polimérica heterogénea de la presente invención como se sintetizó en el ejemplo 2 con relleno de carbonato de calcio precipitado en aragonito acicular agrupado (ULTRABULK® IIPCC), disponible de Specialty Minerals, Inc., Bethlehem, PA. El relleno tenía un diámetro de partícula medio de 3,9 micrómetros. Con series separadas se probó la combinación polimérica heterogénea de la presente invención como pretratamiento de relleno antes de la fabricación de papel y como aditivo de extremo húmedo durante la fabricación de papel con el relleno añadido antes de la combinación polimérica heterogénea. Para todas las series, se añadió el polímero en una cantidad de tratamiento equivalente a un 0,45 % en peso, en base a la pasta de papel seco total. Ambos procedimientos de adición dieron como resultado propiedades del producto de papel final superiores.

Se fabricó el producto de papel final para un objetivo de ceniza en hoja de un 30 % en peso de peso seco usando una suspensión de pulpa de fibra de madera dura blanqueada de un 70 % en peso y de madera blanda blanqueada de un 30 % en peso. Se refinó la base de fibra a un objetivo de refinado de 450 ml de CSF. Otros aditivos estándar (todos expresados % en peso de la pasta de papel seco total) incluyeron almidón Stalok 300 al 0,75 %, disponible de Tate and Lyle, Decatur, IL, alumbre al 0,25 %, disponible de General Chemical, Parsippany, NJ, ASA size Prequel 1000 al 0,1 %, floculante PERFORM PCS 138 al 0,015 % y coadyuvante de drenaje PERFORM SP9232 al 0,01 %, todos disponibles de Hercules, Inc., de Wilmington, Delaware. Se trató la prensa encoladora con un tratamiento de superficie de 50 lb/T de almidón de maíz hidroxietilado ETHYLEX 2015 disponible de Tate and Lyle, Decatur, IL. Se calandró la máquina de papel a un objetivo de suavidad de lado superior de 150 unidades Sheffield.

Se comparó el producto de papel acabado usando la presente invención con el papel fabricado usando las mismas variables y aditivos, pero que usó un relleno de calcita escalenohédrica agrupada (SMI ALBACAR® LO PCC), disponible de Specialty Minerals, Inc., Bethlehem, PA, con un diámetro de partícula medio de 2,1 micrómetros, un objetivo de ceniza en hoja de un 20 % en peso, en base al peso seco de la pasta de papel, y sin combinación polimérica heterogénea. Los resultados del experimento se recogen en la tabla 1. El uso de la invención mantiene la rigidez y resistencia a medida que se incrementa el contenido en relleno, en comparación con el control ALBACAR® LO PCC a mayor contenido en relleno. Tanto el pretratamiento de relleno como la adición del copolímero a la pasta de pulpa ayudaron a mantener la resistencia del papel a mayor carga de relleno.

Tabla 1: Utilidad de la presente invención como tratamiento de relleno

Relleno	ALBACAR® LO PCC	ULTRABULK® II PCC	ULTRABULK® II PCC	ALBACAR® LO PCC
Tratamiento químico	No	Ejemplo 2 - 0,45 %	Ejemplo 2 - 0,45 %	No
Punto de aplicación	Ninguno	Extremo húmedo	Relleno	Ninguno
Ceniza (525C) (%)	20,9	29,8	29,5	31,0
Rigidez Taber MD (gf-cm)	2,49	2,52	2,32	2,21
Rigidez Taber CD (gf-cm)	1,11	1,06	1,01	0,91
Rigidez Taber GM (gt-cm)	1,66	1,63	1,53	1,42
Tracción GM (lbf/in)	12,61	12,19	10,81	9,87
Tracción ZD (psi)	75,7	71,2	72,6	67,1

40 Ejemplo 8: Comparación de la combinación polimérica heterogénea con una adición de combinación polimérica de dos componentes

Se sintetizó la combinación polimérica heterogénea de la presente invención como en el ejemplo 3 y se comparó con una combinación polimérica catiónica/aniónica posreacción. Los polímeros catiónicos y aniónicos se derivaron de los mismos monómeros catiónicos y aniónicos usados para sintetizar la combinación polimérica heterogénea del ejemplo 3, y están disponibles como PERFORM PC8229 y HERCOBOND 2000, ambos disponibles de Hercules, Inc., Wilmington, DE.

Se fabricó un producto de papel final para un objetivo de ceniza en hoja de un 30 % en peso de peso seco usando una suspensión de pulpa de fibra de madera dura blanqueada de un 70 % en peso y de madera blanda blanqueada

de un 30 % en peso. Se refinó la base de fibra a un objetivo de refinado de 450 ml de CSF. Otros aditivos estándar (todos expresados % en peso de la pasta de papel seco total) incluyeron almidón Stalok 300 al 0,75 %, disponible de Tate and Lyle, Decatur, IL, alumbre al 0,25 %, disponible de General Chemical, Parsippany, NJ, ASA size Prequel 1000 al 0,1 %, floculante PERFORM PC8138 al 0,015 % y coadyuvante de drenaje PERFORM SP9232 al 0,01 %, todos disponibles de Hercules, Inc., de Wilmington, Delaware. Se trató la prensa encoladora con un tratamiento de superficie de 50 lb/T de almidón de maíz hidroxietilado ETHYLEX 2015 disponible de Tate and Lyle, Decatur, IL. Se calandró la máquina de papel a un objetivo de suavidad de lado superior de 150 unidades Sheffield. Adicionalmente, se comparó el producto de papel acabado fabricado usando la presente invención con el papel fabricado usando las mismas variables y aditivos, pero que usó un relleno de calcita escalenohédrica agrupada (SMI ALBACAR® LO PCC), disponible de Specialty Minerals, Inc., Bethlehem, PA, con un diámetro de partícula medio de 2,1 micrómetros, un objetivo de ceniza en hoja de un 20 % en peso, en base al peso seco de la pasta de papel, y sin combinación polimérica heterogénea. Los resultados de la serie se recogen en la tabla 2.

A una suavidad superior constante de 150 unidades Sheffield, ambos tratamientos poliméricos mejoraron las propiedades de tracción tanto en el plano como en dirección Z sobre el papel acabado no tratado. El carbonato de calcio precipitado en aragonito acicular presenta algunas ventajas de resistencia en comparación con el carbonato de calcio precipitado en calcita escalenohédrica agrupada sin polímero añadido. Sin embargo, el compuesto polimérico heterogéneo junto con el relleno de carbonato de calcio precipitado en aragonito acicular proporcionó los mayores valores de rigidez y las mejores calidades de papel acabado globales.

Tabla 2: Comparación del rendimiento de combinación frente a la adición de dos componentes

Relleno	ALBACAR® LO PCC	ALBACAR® LO PCC	ULTRABULK® II PCC	ULTRABULK® II PCC	ULTRABULK® II PCC
Tratamiento químico	No	No	Ejemplo 3 — 0,45 %	Perform® PC8229 - 0,036 % Hercobond® 2000-0,45 %	No
Aplicación	Ninguno	Ninguno	Extremo húmedo	Extremo húmedo	Ninguno
Ceniza (525C) (%)	19,0	28,8	28,7	27,7	31,9
Rigidez Taber MD (gf-cm)	2,29	2,09	2,33	2,18	2,05
Rigidez Taber CD (gf-cm)	0,85	0,79	0,96	0,79	0,83
Rigidez Taber GM (gf-cm)	1,39	1,29	1,50	1,32	1,30
Tracción GM (lbf/in)	12,51	9,07	11,06	11,08	9,45
Tracción ZD (lbf/in)	75,9	56,6	64,9	74,9	62,2

20

#### Ejemplo 9: Comparación de la presente invención con una combinación posreacción

Se sintetizó la combinación polimérica heterogénea de la presente invención como en el ejemplo 2 y se comparó con una combinación polimérica posreacción como se preparó en el ejemplo 4.

Se fabricó un producto de papel final (o un objetivo de ceniza de hoja de un 30 % en peso de peso seco usando una suspensión de pulpa de fibra de madera dura blanqueada de un 70 % y de madera blanda blanqueada de un 30 %. Se refinó la base de fibra a un objetivo de refinado de 450 ml de CSF. Otros aditivos estándar (todos expresados % en peso de la pasta de papel seco total) incluyeron almidón Stalok 300 al 0,75 %, disponible de Tate and Lyle, Decatur, IL, alumbre al 0,25 %, disponible de General Chemical, Parsippany, NJ, ASA size Prequel 1000 al 0,1 %, floculante PERFORM PC8138 al 0,015 % y coadyuvante de drenaje PERFORM SP9232 al 0,01 %, todos disponibles de Hercules, Inc., de Wilmington, Delaware. Se trató la prensa encoladora con un tratamiento de superficie de 50 lb/T de almidón de maíz hidroxietilado ETHYLEX 2015 disponible de Tate and Lyle, Decatur, IL. Se calandró la máquina de papel a un objetivo de suavidad de lado superior de 150 unidades Sheffield. Adicionalmente, se comparó el producto de papel acabado fabricado usando la presente invención con el papel fabricado usando las mismas variables y aditivos, pero que usó un relleno de calcita escalenohédrica agrupada (SMI ALBACAR® LO PCC), disponible de Specialty Minerals, Inc., Bethlehem, PA, con un diámetro de partícula medio de 2,1 micrómetros, un objetivo de ceniza en hoja de un 20 % en peso, en base al peso seco de la pasta de papel, y sin combinación polimérica heterogénea. Los resultados de la serie se recogen en la tabla 3.

A una suavidad superior constante de 150 unidades Sheffield, ambos tratamientos poliméricos mejoraron las propiedades de tracción tanto en el plano como en dirección Z sobre el papel acabado no tratado. Sin embargo, el compuesto polimérico heterogéneo junto con el relleno de carbonato de calcio precipitado en aragonito acicular

40

proporcionó los mayores valores de rigidez y las mejores calidades de papel acabado globales.

Tabla 3: Comparación de la combinación polimérica heterogénea *in situ* con la combinación homopolimérica posreacción

Relleno	ALBACAR® LO PCC	ULTRABULK® II PCC	ULTRABULK® II PCC
Tratamiento químico	No	Ejemplo 2 - 0,45 % combinación <i>in situ</i>	Ejemplo 4 -0,45 % combinación posreacción
Punto de aplicación	Ninguno	Extremo húmedo	Extremo húmedo
Ceniza (525C) (%)	31,0	29,8	30,2
Rigidez Taber MD (gf-cm)	2,21	2,52	2,37
Rigidez Taber CD (gf-cm)	0,91	1,06	1,01
Rigidez Taber GM (gf-cm)	1,42	1,63	1,55
Tracción GM (lbf/in)	9,87	12,19	11,34
Tracción ZD (psi)	67,1	71,2	66,5

5 Ejemplo 10: Capacidad de la combinación polimérica heterogénea para incrementar o mantener la operabilidad de la máquina de papel

Se sintetizó la combinación polimérica heterogénea como en el ejemplo uno y se evaluó en un estudio de hoja de prueba de Noble and Wood para evaluar el efecto de la combinación sobre la operabilidad de la máquina de papel. La pasta de fibra para las series consistió en un 70 % en peso de 360 ml de papel kraft de madera dura blanqueada CSF combinado con un 30 % en peso de 500 ml de papel kraft de madera blanda blanqueada CSF. Se añadió un relleno de carbonato de calcio inorgánico de ULTRABULK® IIPCC, disponible de Specialty Minerals, Inc., Bethlehem, PA, a la pasta de fibra para consistir en entre un 20 y un 30 % en peso, en base al peso seco de la pasta de papel. Adicionalmente, se fabricó una hoja de control usando ALBACAR® LO PCC pero sin la combinación polimérica heterogénea con fines de comparación. Se diluyó la suspensión con un 1 % de sólidos, en base al peso seco de la pasta de papel. Se añadió un paquete de aditivo estándar de almidón Stalok 300 al 0,75 %, disponible de Tate and Lyle, Decatur, IL, alumbre al 0,25 %, disponible de General Chemical, Parsippany, NJ, floculante PERFORM PC8138 al 0,02 % y coadyuvante de drenaje PERFORM SP7200 al 0,02 % a la pasta (todos los porcentajes se basan en el % en peso seco de la pasta total).

Se usaron alícuotas de la pasta tratada y no tratada para producir hojas de prueba de 8x8 pulgadas cuadradas (51,6x51,6 cm<sup>2</sup>) con un peso base objetivo de 90 lbs (40,8 kg) / 3000 pies cuadrados (278,7 m<sup>2</sup>). Se presionaron las hojas por medio de condiciones estándar, pero no se secaron. A continuación, se colocó cada hoja presionada entre dos hojas de transparencias de plástico y se usó un cortador de papel para cortar el papel/hojas de transparencias en tiras de 1 pulgada de ancho. Se sometieron a prueba las tiras para determinar la resistencia a la tracción en húmedo nunca-seco usando una máquina de tipo Instron. A continuación, se secaron las hojas de prueba separadas de condiciones de prueba idénticas para evaluar cada condición de prueba para sólidos, peso base, y contenido de ceniza retenida. Estas evaluaciones se realizaron usando procedimientos TAPP1 estándar.

El incremento en la ceniza de hoja retenida de un 17 a un 25 % en peso, en base al peso seco del papel acabado, junto con el cambio en el tipo de relleno dio como resultado un descenso de un 56 % en la resistencia a la tracción en húmedo nunca seco con ningún cambio en los sólidos de prensa. La adición de un 0,2 % en peso, en base al peso seco de la pasta de papel, de la combinación polimérica heterogénea del ejemplo 1, mejoró el rendimiento sobre la pasta no tratada en un 38 %. Cuando la pasta de papel se trató con un 0,4 % en peso, en base al peso seco de la pasta de papel, mejoró el rendimiento sobre la pasta no tratada en un 65 %.

La operabilidad de la máquina de papel está estrechamente relacionada con la cohesión de la red húmeda que sale de la sección de prensa; cuanto mayor es la cohesión, más "operable" es la pasta. La adición de la combinación polimérica heterogénea de la presente invención incrementó la cohesión de la red, lo que se espera que se traduzca en una mejora en la operabilidad de la máquina de papel en un contenido de ceniza en hoja elevado. Los resultados de se proporcionan en la tabla 4.

Tabla 4: mejora en la cohesión de red húmeda

Condición	Ceniza (525C) (%)	Relleno Tipo	Tracción en húmedo (lbf/in)	Sólidos (%)
Control	16,7	ALBACAR LO ® PCC	0,92	49,9
Control	25,5	ULTRABULK ® II PCC	0,40	49,7
0,2 % Ejemplo 1	25,4	ULTRABULK ® II PCC	0,60	47,1
0,4 % Ejemplo 1	24,7	ULTRABULK ® II PCC	0,74	46,3

Ejemplo 11: Utilidad de las combinaciones poliméricas heterogéneas para disminuir la abrasividad de la suspensión

Se sintetizó la combinación polimérica heterogénea de la presente invención como en el ejemplo 1 y se evaluó frente a una mezcla de relleno/suspensión no tratada, y mezcla viscosa tratada con un 1,5 % en peso, en base al peso seco de la suspensión, de un copolímero de poli(DADMAC/acrilato/acrilamida) de dos componentes. Tanto ALBACAR® SP PCC como ULTRABULK® II PCC, ambos disponibles de Specialty Minerals, Inc., Bethlehem, PA, se usaron como relleno inorgánico para su evaluación.

Se evaluó el potencial de abrasión usando un medidor de abrasión Einlehner (modelo AT2000) para determinar cómo las suspensiones provocarían desgaste en los cables sintéticos de las máquinas de papel. La cantidad de desgaste provocado por los rellenos u otros aditivos se determina por la pérdida de peso de un alambre de prueba. El cable de prueba pierde material como resultado de la fricción de deslizamiento generada por un "cuerpo de prueba" de herramienta abrasiva giratoria en una suspensión acuosa del relleno o pigmento que se está sometiendo a prueba. El peso que el cable de prueba pierde después de completar una distancia específica a un nivel de presión definido se usa para comparar la cantidad de desgaste provocado por el relleno o pigmento sometido a prueba.

El cable de prueba se alimenta alrededor de una herramienta abrasiva giratoria que consiste en salientes de cerámica. La herramienta abrasiva giratoria está unida a la parte inferior del eje de accionamiento vertical y está abierta en la parte superior. El cable de prueba se acopla con una barra de soporte fija y una barra de soporte que gira alrededor de esta barra fija y se presiona contra la herramienta abrasiva giratoria por un peso de carga. El cable de prueba y la herramienta abrasiva giratoria se sumergen completamente en una suspensión del relleno o pigmento que está en un cilindro de prueba de vidrio. La suspensión puede alcanzar el cable de prueba desde el interior a través de los huecos entre los salientes de cerámica de la herramienta abrasiva giratoria, con la ayuda de la succión creada entre el alambre y la herramienta abrasiva giratoria. La suspensión se mantiene mezcla a fondo por el movimiento giratorio de la herramienta abrasiva de salientes de cerámica. La consistencia de suspensión se elige de modo que la pérdida de peso esté en objetivo con una muestra de relleno GCC de referencia con ambas herramientas abrasivas giratorias. El exterior del cable se cubre con cinta adhesiva, de modo que se forma una película adecuada de líquido entre los salientes de cerámica y el alambre.

El ajuste estándar para la prueba de abrasión Einlehner AT2000 es de 1 kg de peso para la tensión del alambre, y 25.000 metros de distancia para el movimiento de la herramienta abrasiva giratoria. La herramienta abrasiva giratoria se mueve a una velocidad de 333 m/min, por lo que una prueba tarda 75 minutos en completarse. Las muestras de relleno se sometieron a prueba una vez con dos herramientas abrasivas giratorias, y la pérdida de peso resultante (en mg) es un promedio de estas dos medidas. La cantidad de muestra por prueba fue de 9,5 g secos para el cuerpo de prueba #2062, y 8,5 g secos para el cuerpo de prueba #2137.

Se evaluaron series de suspensión tanto para ALBACAR® SP PCC como para ULTRABULK® II PCC para lo siguiente: suspensión no tratada, 1,5 % en peso, en base al peso seco de la suspensión, de la combinación polimérica heterogénea, 1,5 % en peso, en base al peso seco de la suspensión, del compuesto de dos componentes. Aunque el uso del polímero de dos componentes sólo dio como resultado una ligera disminución en la abrasividad de la suspensión, el compuesto polimérico heterogéneo de la presente invención dio como resultado una notable disminución de la abrasión de la suspensión. Los resultados de las diversas series se resumen en la tabla 5.

Tabla 5: abrasividad de suspensión por medio de análisis de abrasión Einlehner

	ALBACAR® SP PCC (pérdida de peso en mg)	ULTRABULK® II PCC (pérdida de peso en mg)
Control no tratado	9,0	7,0
Ejemplo 1 tratado (1,5 % en relleno)	3,4	4,1
Perform® PC8229, Hercobond® 2000 tratados (1,5 % en relleno)	8,0	6,1

Ejemplo 12: Utilidad de fabricación de papel de una combinación polimérica heterogénea de SSA/AM/MAPTAC

Se sintetizó la combinación polimérica heterogénea de SSA/AM/MAPTAC como en el ejemplo 5 y se añadió a una suspensión de pulpa para evaluar las propiedades de un producto de papel final fabricado a partir de la suspensión. Se usó ALBACAR® LO PCC como carga inorgánica. Se mezcló la combinación polimérica heterogénea con ALBACAR® LO PCC y se dejó en agitación con bajo cizallamiento a temperatura ambiente antes de la adición a la suspensión.

Se fabricó el producto de papel final como en el ejemplo 7 para un objetivo de ceniza en hoja de un 30 % en peso de peso seco usando una suspensión de pulpa de fibra de madera dura blanqueada de un 70 % en peso y de madera blanda blanqueada de un 30 % en peso. Se refinó la base de fibra a un objetivo de refinado de 450 ml de CSF. Otros aditivos estándar (todos expresados % en peso de la pasta de papel seco total) incluyeron almidón Stalok 300 al 0,75 %, disponible de Tate and Lyle, Decatur, IL, alumbre al 0,25 %, disponible de General Chemical, Parsippany, NJ, ASA size Prequel 1000 al 0,1 %, floculante PERFORM PC8138 al 0,015 % y coadyuvante de drenaje PERFORM

SP9232 al 0,01 %, todos disponibles de Hercules, Inc., de Wilmington, Delaware. Se trató la prensa encoladora con un tratamiento de superficie de 50 lb/T de almidón de maíz hidroxietilado ETHYLEX 2015 disponible de Tate and Lyle, Decatur, IL. Se calandró la máquina de papel a un objetivo de suavidad de lado superior de 150 unidades Sheffield.

- 5 Ambos productos poliméricos permitieron un contenido de ceniza final mayor en el producto de papel final, sin degradación de resistencia con respecto a la hoja de control de ceniza de un 20 % en peso. Los resultados de la serie se recogen en la tabla 6.

Tabla 6: Comparación del rendimiento de la combinación polimérica heterogénea de SSA/AM/MAPTAC con el rendimiento de una combinación polimérica heterogénea de AA/AM/DADMAC

Relleno	ALBACAR® LO PCC	ALBACAR® LO PCC	ALBACAR® LO PCC	ALBACAR® LO PCC
Tratamiento químico	No	No	Ejemplo 3 - 2 % con relación a los sólidos PCC	Ejemplo 5 -2 % con relación a los sólidos PCC
Punto de aplicación	Ninguno	Ninguno	Pretratamiento PCC	Pretratamiento PCC
Ceniza (525C) (%)	21,1	30,7	26,6	26,71
Rigidez Taber MD (gf-cm)	2,13	1,79	2,37	2,38
Rigidez Taber CD (gf-cm)	0,79	0,69	0,72	0,76
Rigidez Taber GM (gf-cm)	1,30	1,11	1,31	1,35
Tracción GM (lbf/in)	12,18	10,29	11,43	11,89
Tracción ZD (psi)	99,0	72,4	90,0	92,6

10 Ejemplo 13: Comparación de la combinación polimérica heterogénea con una combinación polimérica heterogénea sintetizada invirtiendo el orden de adición

15 Se comparó la combinación polimérica heterogénea como se sintetizó en el ejemplo 3 frente a la combinación polimérica heterogénea sintetizada invirtiendo la adición o, como en el ejemplo 6 y se comparó la eficacia de las dos combinaciones poliméricas. Se usó ULTRABULK® II PCC como carga inorgánica. Adicionalmente, se formó una hoja de control de ALBACAR® LO PCC no tratada.

20 Se fabricó el producto de papel final como en el ejemplo 7 para un objetivo de ceniza en hoja de un 30 % en peso de peso seco usando una suspensión de pulpa de fibra de madera dura blanqueada de un 70 % en peso y de madera blanda blanqueada de un 30 % en peso. Se refinó la base de fibra a un objetivo de refinado de 450 ml de CSF. Otros aditivos estándar (todos expresados % en peso de la pasta de papel seco total) incluyeron almidón Stalok 300 al 0,75 %, disponible de Tate and Lyle, Decatur, IL, alumbre al 0,25 %, disponible de General Chemical, Parsippany, NJ, ASA size Prequel 1000 al 0,1 %, floculante PERFORM PC8138 al 0,015 % y coadyuvante de drenaje PERFORM SP9232 al 0,01 %, todos disponibles de Hercules, Inc., de Wilmington, Delaware. Se trató la prensa encoladora con un tratamiento de superficie de 50 lb/T de almidón de maíz hidroxietilado ETHYLEX 2015 disponible de Tate and Lyle, Decatur, IL. Se calandró la máquina de papel a un objetivo de suavidad de lado superior de 150 unidades Sheffield.

25 A una suavidad constante de 150 unidades Sheffield, la combinación polimérica heterogénea como se sintetizó en el ejemplo 3 se comportó mejor que la combinación polimérica heterogénea sintetizada usando el orden de adición inverso. Ambas combinaciones se comportaron mejor que el control no tratado. Los resultados se resumen en la tabla 7.

30 Tabla 7: Comparación de rendimiento de combinaciones poliméricas heterogéneas fabricadas en orden de reacción inverso

Relleno	ALBACAR® LO PCC	ALBACAR® LO PCC	ULTRABULK® II PCC	ULTRABULK® II PCC
Tratamiento químico	No	No	Ejemplo 6 0,45 %	Ejemplo 3 0,45 %
Punto de aplicación	Ninguno	Ninguno	Extremo húmedo	Extremo húmedo
Ceniza (525C) (%)	20,0	28,9	29,5	29,1
Rigidez Taber MD (gf-cm)	2,39	1,92	1,94	1,90
Rigidez Taber CD (gf-cm)	1,03	0,81	0,85	0,88
Rigidez Taber GM (gf-cm)	1,56	1,25	1,28	1,29
Tracción GM (lbf/in)	11,64	8,92	9,60	10,39
Tracción ZD (psi)	80,8	67,9	75,7	85,0

Ejemplo 14: Utilidad de fabricación de papel como una comparación de carbonatos de calcio precipitados ALBACAR® SP-3 y ULTRABULK® II usados con la combinación polimérica heterogénea

Se sintetizó la combinación polimérica heterogénea de la presente invención como en el ejemplo 6 y se evaluaron las propiedades de un producto de papel final usando dos rellenos de carbonato de calcio precipitado diferentes (un carbonato de calcio precipitado en aragonito acicular (ULTRABULK® II PCC) y un carbonato de calcio precipitado escalenoédrico agrupado (ALBACAR® SP-3), ambos disponibles de Specialty Minerals, Inc., Bethlehem, PA, Wilmington, DE. Los dos rellenos tenían diámetros de partícula medios de 3,9 y 3,0 micrómetros, respectivamente. El papel fabricado de suspensión de pulpa que contenía sólo el relleno inorgánico se usó como control.

Se fabricó el producto de papel final como en el ejemplo 7 para un objetivo de ceniza en hoja de un 30 % en peso de peso seco usando una suspensión de pulpa de fibra de madera dura blanqueada de un 70 % en peso y de madera blanda blanqueada de un 30 % en peso. Se refinó la base de fibra a un objetivo de refinado de 450 ml de CSF. Otros aditivos estándar (todos expresados % en peso de la pasta de papel seco total) incluyeron almidón Stalok 300 al 0,75 %, disponible de Tate and Lyle, Decatur, IL, alumbre al 0,25 %, disponible de General Chemical, Parsippany, NJ, ASA size Prequel 1000 al 0,1 %, floculante PERFORM PC8138 al 0,015 % y coadyuvante de drenaje PERFORM SP9232 al 0,01 %, todos disponibles de Hercules, Inc., de Wilmington, Delaware. Se trató la prensa encoladora con un tratamiento de superficie de 50 lb/T de almidón de maíz hidroxietilado ETHYLEX 2015 disponible de Tate and Lyle, Decatur, IL. Se calandró la máquina de papel a un objetivo de suavidad de lado superior de 150 unidades Sheffield. Los resultados de la serie se recogen en la tabla 8 (ALBACAR®) y en la tabla 9 (ULTRABULK®).

A una suavidad superior constante de 150 unidades Sheffield, el papel final fabricado a partir de suspensión de pulpa que contenía ULTRABULK® II PCC o ALBACAR SP-3 PCC tratado con la mezcla polimérica heterogénea se comportó mejor que el papel no tratado.

Tabla 8: Comparación de rendimiento de la combinación polimérica heterogénea con ALBACAR® SP-3, y papel acabado no tratado

Relleno	ALBACAR® LO PCC	ALBACAR® LO PCC	ALBACAR® SP-3 PCC	ALBACAR® SP-3 PCC	ALBACAR® SP-3 PCC
Tratamiento químico	No	No	No	Ejemplo 3 0,33 %	Ejemplo 3 0,50 %
Punto de aplicación	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Extremo húmedo	Extremo húmedo
Ceniza (525C) (%)	21,0	29,6	30,4	29,1	30,1
Rigidez Taber MD (gf-cm)	1,99	1,60	1,54	1,65	1,68
Rigidez Taber CD (gf-cm)	0,81	0,58	0,65	0,67	0,71
Rigidez Taber GM (gf-cm)	1,27	0,97	1,00	1,05	1,09
Tracción GM (lbf/in)	9,24	7,26	7,27	7,89	8,02
Tracción ZD (psi)	73,2	61,1	63,0	69,6	69,2

Tabla 9: Comparación de rendimiento de la combinación polimérica heterogénea con ULTRABULK® II, y papel acabado no tratado

Relleno	ULTRABULK® II PCC	ULTRABULK® II PCC	ULTRABULK® II PCC
Tratamiento químico	No	Ejemplo 3 0,33 %	Ejemplo 3 0,50 %
Punto de aplicación	Ninguno	Extremo húmedo	Extremo húmedo
Ceniza (525C) (%)	31,0	29,5	28,7
Rigidez Taber MD (gf-cm)	1,69	1,67	1,70
Rigidez Taber CD (gf-cm)	0,61	0,76	0,79
Rigidez Taber GM (gf-cm)	1,02	1,13	1,16
Tracción GM (lbf/in)	8,02	8,50	8,72
Tracción ZD (psi)	69,6	68,6	72,8

Se apreciará por los expertos en la técnica que se podrían hacer cambios a los modos de realización y ejemplos descritos anteriormente sin apartarse del amplio concepto inventivo de los mismos. Se entiende, por lo tanto, que la presente invención no está limitada a los modos de realización y ejemplos particulares divulgados, sino que, en cambio, pretende cubrir las modificaciones dentro del alcance de la presente invención como se define por las reivindicaciones adjuntas.

## REIVINDICACIONES

1. Una combinación polimérica heterogénea, que comprende:
  - 5 (a) uno o más polímeros aniónicos formados a partir de monómeros seleccionados del grupo que consiste en: (1) ácido acrílico, (2) ácido metacrílico, (3) ácido estirenosulfónico, (4) ácido vinilsulfónico, (5) ácido acrilamidometilpropanosulfónico, y (6) mezclas de los mismos;
  - 10 (b) uno o más polímeros catiónicos formados a partir de monómeros seleccionados del grupo que consiste en: (1) cloruro de dialildimetilamonio, (2) cloruro de acrilóiltrimetilamonio, (3) cloruro de metacrilóiltrimetilamonio, (4) sulfato de acrilóiltrimetilamonio, (5) sulfato de metacrilóiltrimetilamonio, (6) cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio, (7) cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio, (8) formas no cuaternarias de (2)-(7), (9) vinilformamida (posteriormente hidrolizada a vinilamina), y (10) mezclas de los mismos;
  - (c) uno o más polímeros no iónicos formados a partir de monómeros del grupo que consiste en: (1) acrilamida, (2) metacrilamida, (3) N-alquilacrilamida, (4) vinilformamida, y (5) mezclas de los mismos.
- 15 2. La combinación polimérica heterogénea de la reivindicación 1, que comprende además:
  - (a) uno o más copolímeros que comprenden al menos un monómero aniónico y al menos un monómero no iónico, y
  - (b) uno o más copolímeros que comprenden al menos un monómero catiónico y al menos un monómero no iónico.
- 20 3. La combinación polimérica heterogénea de la reivindicación 1 o 2 en la que:
  - (a) el monómero aniónico es ácido acrílico,
  - (b) el monómero catiónico es cloruro de dialildimetilamonio, y
  - (c) el monómero no iónico es acrilamida.
4. La combinación polimérica heterogénea de la reivindicación 2, que comprende además:
  - 25 (a) uno o más terpolímeros que comprenden al menos un monómero aniónico, al menos un monómero catiónico, y al menos un monómero no iónico.
5. Un procedimiento de fabricación de una combinación polimérica heterogénea, que comprende:
  - (a) añadir a una solución no neutra una primera cantidad de un iniciador de polimerización y uno o más monómeros aniónicos o catiónicos, en el que cada monómero tiene la misma carga;
  - 30 (b) añadir una segunda cantidad del iniciador de polimerización y uno o más monómeros no iónicos a la solución;
  - (c) añadir una tercera cantidad del iniciador de polimerización y uno o más monómeros iónicos que son de carga opuesta a los monómeros de (a);
  - 35 (d) añadir por etapas, una cuarta cantidad del iniciador de polimerización para hacer reaccionar cualquier monómero residual y dar como resultado la combinación polimérica heterogénea; y
  - (e) neutralizar, si es necesario, la combinación polimérica heterogénea resultante.
6. El procedimiento de la reivindicación 5, en el que el iniciador de polimerización es un iniciador azo soluble en agua.
7. El procedimiento de la reivindicación 5 en el que la solución contiene aproximadamente desde un 10 % mol hasta un 30 % mol de monómero(s) aniónico(s), desde un 40 % mol hasta un 80 % mol de monómero(s) no iónico(s), y desde un 10 % mol hasta un 30 % mol de monómero(s) catiónico(s).
- 40 8. Un procedimiento de uso de la combinación polimérica heterogénea de la reivindicación 1 para incrementar el contenido en relleno de una hoja de papel o cartón, que comprende:
  - 45 (a) combinar la combinación polimérica heterogénea de la reivindicación 1 con un relleno de carbonato de calcio precipitado para formar una mezcla;

- (b) combinar la mezcla con una suspensión de pulpa; y
- (c) procesar la mezcla de suspensión de pulpa resultante para formar una hoja de papel o cartón.
- 5 9. El procedimiento de la reivindicación 8, en el que el relleno de carbonato de calcio precipitado se selecciona del grupo que consiste en: (1) cristales de aragonito acicular agrupados, (2) cristales de calcita escalenohédrica agrupados, y (3) mezclas de los mismos.
10. El procedimiento de la reivindicación 8, en el que el relleno de carbonato de calcio precipitado tiene un diámetro de partícula medio de aproximadamente 2 micrómetros a aproximadamente 4 micrómetros.
11. Un procedimiento de uso de la combinación polimérica heterogénea de la reivindicación 1 para incrementar el contenido en relleno de una hoja de papel o cartón, que comprende
- 10 (a) combinar (i) la combinación polimérica heterogénea de la reivindicación 1 o bien (ii) un relleno de carbonato de calcio precipitado con una suspensión de pulpa para formar una mezcla;
- (b) combinar el componente restante (i) o (ii) de la etapa (a) con la mezcla de suspensión de pulpa; y
- (c) procesar la mezcla de suspensión de pulpa resultante para formar una hoja de papel o cartón.
12. Un procedimiento de incremento del contenido en relleno de una hoja de papel o cartón:
- 15 (a) combinando una mezcla de copolímero de poli(cloruro de dialildimetilamonio/acrilamida/acrilato) con un relleno de carbonato de calcio precipitado;
- (b) combinar la mezcla resultante de la etapa (a) con una suspensión de pulpa, y
- (c) procesar la mezcla de suspensión de pulpa resultante para formar una hoja de papel o cartón.
- 20 13. El procedimiento de la reivindicación 11 o 12, en el que el relleno de carbonato de calcio precipitado se selecciona del grupo que consiste en: (1) cristales de aragonito acicular agrupados, (2) cristales de calcita escalenohédrica agrupados, y (3) mezclas de los mismos.
14. El procedimiento de la reivindicación 11 o 12, en el que el relleno de carbonato de calcio precipitado tiene un diámetro de partícula medio de aproximadamente 2 micrómetros a aproximadamente 4 micrómetros.