

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 603 835**

51 Int. Cl.:

**D21H 21/02** (2006.01)

**C08L 71/02** (2006.01)

**D21C 9/00** (2006.01)

**C11D 1/722** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.07.2007** **PCT/US2007/016775**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.01.2008** **WO08013875**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.07.2007** **E 07810787 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.09.2016** **EP 2044263**

54 Título: **Polo(etilenglicol) modificado hidrófobamente para usar en control de brea y sustancias pegajosas en procedimientos de fabricación de papel y pasta de celulosa**

30 Prioridad:

**26.07.2006 US 833288 P**

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

**01.03.2017**

73 Titular/es:

**SOLENIS TECHNOLOGIES CAYMAN, L.P.**  
**(100.0%)**

**Mühlentalstrasse 38**  
**8200 Schaffhausen, CH**

72 Inventor/es:

**GU, QU-MING;**  
**CHENG, HUAI, N.;**  
**CAREY, WILLIAM;**  
**GELMAN, ROBERT;**  
**RITTENHOUSE-PRUSS, JENNIFER y**  
**DOHERTY, ERIN, A., S.**

74 Agente/Representante:

**FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás**

ES 2 603 835 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

Poli(etilenglicol) modificado hidrófobamente para usar en control de brea y sustancias pegajosas en procedimientos de fabricación de papel y pasta de celulosa.

## CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a procedimientos para inhibir la deposición de contaminantes orgánicos en sistemas de pasta de celulosa y fabricación de papel.

## ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La deposición de contaminantes orgánicos (es decir, brea y sustancias pegajosas) sobre superficies en el procedimiento de fabricación de papel es bien conocida por ser perjudicial para la calidad del producto y la eficiencia del procedimiento de fabricación de papel. Algunos componentes contaminantes se encuentran naturalmente en la madera y se liberan durante diversos procedimientos de fabricación de pasta de celulosa y papel. Dos manifestaciones específicas de este problema se conocen como brea (principalmente resinas naturales) y sustancias pegajosas (adhesivos o recubrimientos de papel reciclado). La brea y las sustancias pegajosas tienen el potencial de causar problemas con la deposición, la calidad y la eficacia en el procedimiento según se mencionó anteriormente.

El término "brea" se puede usar para referirse a depósitos compuestos de constituyentes orgánicos que pueden originarse a partir de estas resinas naturales, sus sales, así como aglutinantes de recubrimiento, encolantes y productos químicos antiespumantes que se pueden encontrar en la pasta de celulosa. Además, el tono contiene frecuentemente componentes inorgánicos tales como carbonato de calcio, talco, arcillas, titanio y materiales relacionados.

Sustancias pegajosas es un término que se ha utilizado cada vez más para describir depósitos que se producen en los sistemas que utilizan fibra reciclada. Estos depósitos a menudo contienen los mismos materiales que se encuentran en los depósitos de "brea", así como adhesivos, masas de fusión térmica, ceras y tintas.

La deposición de contaminantes orgánicos, tales como brea y sustancias pegajosas, puede ser perjudicial para la eficiencia de una fábrica de pasta de celulosa o papel puesto que producen reducción de la calidad y reducción de la eficiencia operativa. Los contaminantes orgánicos se pueden depositar en los equipos de procedimiento en los sistemas de fabricación de papel dando lugar a dificultades operacionales en los sistemas. La deposición de contaminantes orgánicos sobre los reguladores de consistencia y otras sondas de instrumentos puede volver a estos componentes ineficaces. Los depósitos en las pantallas pueden reducir el rendimiento y alterar el funcionamiento del sistema. Esta deposición se puede producir no sólo sobre superficies metálicas del sistema, sino también sobre superficies plásticas y sintéticas tales como cables de máquina, fieltros, láminas, cajas Uhle y componentes de la caja de admisión.

Históricamente, los subconjuntos de los problemas de depósitos orgánicos, "brea" y "sustancias pegajosas", se han manifestado por separado, de forma diferente y se han tratado de forma clara y por separado. Desde un punto de vista físico, los depósitos de "brea" se forman por lo general a partir de partículas microscópicas de material adhesivo (natural o artificial) en el material que se acumula en los equipos de fabricación de pasta de celulosa o papel. Estos depósitos pueden encontrarse fácilmente en las paredes de los armarios para material, láminas de máquinas de papel, cajas Uhle, cables de máquinas de papel, fieltros de prensa húmedos, cubetas de secadora y apilamientos de calendarios. Las dificultades relacionadas con estos depósitos incluyen interferencia directa con la eficiencia de la superficie contaminada, por lo tanto, reducción de la producción, así como agujeros, suciedad y otros defectos de las hojas que reducen la calidad y utilidad del papel para las operaciones posteriores como recubrimiento, conversión o impresión.

Desde un punto de vista físico, las "sustancias pegajosas" han sido por lo general partículas de tamaño visible o casi visible en el material que se origina a partir de la fibra reciclada. Estos depósitos tienden a acumularse en muchas de las mismas superficies en las que se puede encontrar "brea" y causa muchas de las dificultades que la "brea" puede causar. Sin embargo, los depósitos relacionados con "sustancias pegajosas" más graves tienden encontrarse en los cables de máquinas de papel, fieltros húmedos, fieltros de secadora y cubetas de secadora.

Los procedimientos para prevenir la acumulación de depósitos sobre las superficies de los equipos de fábrica de pasta de celulosa y papel son de gran importancia para la industria. Las máquinas de papel pueden desactivarse para su limpieza, pero el cese de la actividad para la limpieza no es deseable por la consiguiente pérdida de productividad, mala calidad mientras están parcialmente contaminadas y la "suciedad" que se produce cuando los depósitos se rompen y se incorporan en las láminas. Por lo tanto, la prevención de la deposición se prefiere en gran medida cuando se pueda practicar con eficacia.

El poli[alcohol vinílico-co-vinil acetato] ha demostrado ser eficaz en el control de la brea y sustancias pegajosas contaminantes de los sistemas de fabricación de papel y pasta de celulosa en las patentes de EE. UU. n.º 4.871.424 y 4.886.575 respectivamente.

5 La patente de EE. UU. n.º 4.184.912 y 4.861.429 enseñan procedimientos para inhibir la deposición de contaminantes orgánicos en sistemas de pasta de celulosa y fabricación de papel mediante la adición de composiciones de múltiples componentes que comprenden, en parte, un tensioactivo no iónico.

10 La solicitud de patente europea 0 568 229 A1 reivindica un procedimiento para inhibir la deposición de contaminantes orgánicos de sistemas de pasta de celulosa y fabricación de papel que comprende el tratamiento con un polímero modificado hidrófobamente que incluye polímeros de óxido de polietileno funcionalizados con grupos hidrófobos conectados a través de un enlace éster.

15 Número del Chemical Abstract 82:18.896 se refiere a un procedimiento para eliminar brea de pasta de celulosa que comprende el tratamiento con polietilenglicol tensioactivo alquilo éter derivado por reacción de un alcohol secundario con alquilo glicidil éter.

20 La patente de EE. UU. 6.482.994 B2 enseña que los alcoholes etoxilados tensioactivos que son rematados con éteres por reacción con éter de glicidil proporcionan capacidades de limpieza de grasa superiores y mayores beneficios en la formación de machas/películas en aplicaciones de lavado de vajillas.

25 La patente de EE. UU. Aplicación 2005/0150418 A1 reivindica una composición de polímero que comprende una cadena principal de polímero sintético hinchable en agua o soluble en agua que conecta covalentemente extremos y/o bloques intermedios de hidrófobos oligómeros en los que los bloques se componen de dos o más unidades de hidrófobos. Estos polímeros asociativos hidrófobamente mejoran el espesamiento, la nivelación y las propiedades de combado de los recubrimientos a base de agua. Los ejemplos de la composición de polímero incluyen productos de reacción de glicoles de polietileno, éteres de glicidil de arilo y epóxidos de alquilo. Las viscosidades de la solución acuosa al 5% en peso de estos materiales en los ejemplos variaron de 19.000 cps a >400.000 cps. En la lista de las aplicaciones típicas en las que estas composiciones de polímero pueden ser útiles se incluyó el control de brea en la

30 pasta de celulosa.

El documento EP 0 155 116 A2 se refiere a composiciones de poliol que contienen agentes de liberación del molde y a su uso en la fabricación de poliuretanos.

35 El documento US 4.086.279 está dirigido a derivados de poligliceroles que tienen al menos tres unidades de glicerol que son éteres resultantes de la reacción de poliglicerol con una proporción adecuada de un compuesto hidrófobo que contiene oxirano reactivo.

40 El documento US 2005/0150418 A1 se refiere a un polímero sintético que tiene una cadena principal de polímero sintético hinchable en agua o soluble en agua y grupos terminales y/o grupos intermedios de bloques de compuestos de hidrófobos de alquilo o arilo que contienen un monómero cíclico o un grupo de doble enlace polimerizable (o alqueno), o derivados de los mismos. Los bloques de hidrófobos se componen de dos o más unidades de los mismos o diferentes hidrófobos. Los polímeros de este documento se utilizan como modificadores de la reología, especialmente en pinturas de látex.

45

El documento WO 01/09434 A1 divulga un procedimiento para inhibir el depósito de material pegajoso en un fieltro de fábrica de papel usado en el procesamiento de conversión de suspensión de pasta de celulosa en láminas, que comprende aplicar al fieltro de fábrica de papel al menos un polímero catiónico y al menos un agente tensioactivo no iónico con un HLB de aproximadamente 11 a 14.

50

Un inconveniente de la técnica anterior es que el poli[alcohol vinílico-co-vinil acetato] es susceptible a hidrólisis adicional en entornos de fabricación de papel y pasta de celulosa, lo que reduce su eficacia. Los tensioactivos no iónicos basados en polietilenglicol que se citan también se utilizan típicamente en formulaciones de múltiples componentes y también contienen funcionalidades susceptibles de hidrólisis. Además, las viscosidades de la solución de los polímeros asociativos de polietilenglicol modificados hidrófobamente son demasiado altos para hacer su uso práctico desde una perspectiva comercial.

55

#### CARACTERÍSTICAS DE LA INVENCION

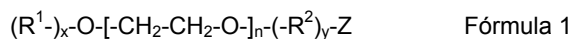
60 La presente invención proporciona procedimientos para inhibir las deposiciones de contaminantes orgánicos de sistemas de pasta de celulosa y fabricación de papel. Los procedimientos comprenden añadir a la pasta de celulosa o aplicar a las superficies de la maquinaria de fabricación de papel una cantidad eficaz para inhibir la deposición de un poli[etilenglicol] modificado hidrófobamente.

## DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención divulga procedimientos para inhibir la deposición de contaminantes orgánicos de la pasta de celulosa o la superficie de maquinaria de fabricación de papel en sistemas de pasta de celulosa y fabricación de papel que comprende añadir a la pasta de celulosa o aplicar a las superficies de la maquinaria de fabricación de papel una cantidad eficaz para inhibir la deposición de un poli[etilenglicol] modificado hidrófobamente. La presente invención proporciona procedimientos para inhibir la deposición de contaminantes orgánicos, tales como brea y sustancias pegajosas, en sistemas de fabricación de papel y pasta de celulosa.

Los contaminantes orgánicos incluyen constituyentes que se producen en la pasta de celulosa (virgen, reciclada o combinaciones de la misma) que tienen el potencial de depositar y reducir el rendimiento de las máquinas de papel o la calidad del papel. Estos contaminantes incluyen, pero no se limitan, a resinas naturales tales como ácidos grasos, ácidos de resina, sus sales insolubles, ésteres grasos, esteroides; y otros constituyentes orgánicos tales como etilen bis-estearamida, ceras, encolantes, adhesivos, masas de fusión térmica, tintas, antiespumantes y látex que se pueden depositar en sistemas de fabricación de papel.

El poli[etilenglicol] modificado hidrófobamente comprende la fórmula:

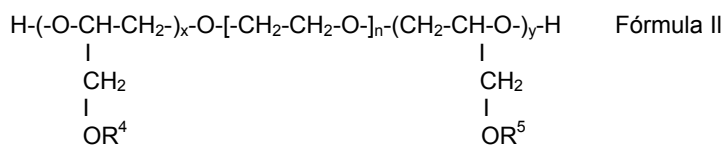


en la que  $R^1$  y  $R^2$  son restos hidrófobos independientes, o bloques de restos hidrófobos de unidades repetidas de  $x$  e  $y$ , enlazados covalentemente a poli[etilenglicol];  $n$  es 2 a 1.200;  $x$  es 1 a 10;  $y$  es 0 a 10;  $Z$  solo está presente cuando  $y = 0$  y es hidrógeno; con la condición de que la suma de  $x$  e  $y$  sea mayor que o igual a 2. Se entiende que el material no es un material homogéneo. El poli[etilenglicol] modificado hidrófobamente de la presente invención es un material heterogéneo donde los valores de  $x$  e  $y$  son valores medios en la composición. Los valores reales serán una distribución. La composición no se compone enteramente de material en el que  $x$  e  $y$  son mayor que o igual a 2.

Los restos hidrófobos  $R^1$  y  $R^2$  se forman después de la reacción de un poli[etilenglicol] con un reactivo hidrófobo, que como saben los expertos en la técnica, es reactivo con un alcohol primario. El reactivo hidrófobo puede ser radicales de hidrocarburo lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos que tienen de 2 a 100 átomos de carbono, o mezclas de los mismos. Los compuestos ejemplares abarcados por  $R^1$  y  $R^2$  incluyen, pero no se limitan a, anhídridos alquénico succinicos, tales como anhídrido  $n$ -octenilsuccínico; dímeros de alquilo o alquénico-centeno, tales como dímero de lauril ceteno; haluros de alquilo, tales como 2-etilhexil bromuro; epóxidos tales como 1, 2-epoxihexano y 1, 2-epoxidodecano; éteres de glicidil tales como dodecil glicidil éter, 2-etilhexil glicidil éter, butilo glicidil éter, y 2-metil fenil glicidil éter; ácidos carboxílicos y sus cloruros de ácido relacionados o ésteres tales como ácido oleico, cloruro de oleoil, y éster metílico del ácido oleico; mezclas de cualquiera de los anteriores y similares.

Además, se conoce por los expertos en la técnica que la reacción del alcohol primario con algunos de los compuestos hidrófobos ejemplares abarcados por  $R^1$  y  $R^2$  produce una funcionalidad que puede reaccionar adicionalmente con otro compuesto hidrófobo. Por ejemplo, la reacción de un alcohol primario con un epóxido hidrófobo produce un producto de reacción con una funcionalidad hidroxilo que pueden reaccionar adicionalmente con otro mol de epóxido hidrófobo. El uso de estos tipos de reactivos hidrófobos puede dar lugar a la formación de bloques de hidrófobo unidos covalentemente al poli[etilenglicol].

En un modo de realización preferente de la invención, el poli[etilenglicol] modificado hidrófobamente está representado por la siguiente fórmula:



en la que  $n$  es 2 a 1200;  $R^4$  y  $R^5$  son radicales de hidrocarburo lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos que tienen de 2 a 100 átomos de carbono, o mezclas de los mismos;  $x$  es 1 a 10;  $y$  es 0 a 10; con la condición de que la suma de  $x$  e  $y$  sea mayor que o igual a 2. Se entiende que el material no es un material homogéneo. El poli[etilenglicol] modificado hidrófobamente de la presente invención es un material heterogéneo donde los valores de  $x$  e  $y$  son valores medios en la composición. Los valores reales serán una distribución. La composición no se compone enteramente de material en el que  $x$  e  $y$  son mayor que o igual a 2.

Dentro de este modo de realización preferente, el poli[etilenglicol] modificado hidrófobamente se prepara por reacción de polietilenglicol con un éter de glicidil alifático, o mezclas de los mismos, para producir una composición representada por la Fórmula II en la que preferentemente  $n$  es 10 a 700,  $R^4$  y  $R^5$  son radicales de hidrocarburo lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos que tienen de 4 a 20 átomos de carbono, o mezclas de los mismos;  $x$  es 1 a 4;  $y$  es 0 a 4; con la condición de que la suma de  $x$  e  $y$  sea de 2 a 5,5. Se entiende que el material no es un material homogéneo.

El poli[etilenglicol] modificado hidrófobamente es un material heterogéneo en el que los valores de x e y son valores medios en la composición. Los valores reales serán una distribución. La composición no se compone enteramente de material en el que x e y son mayor que o igual a 2. Por ejemplo, en relación con el modo de realización particularmente preferente, si 4 mol de éter de glicidil se hacen reaccionar por mol de poli[etilenglicol], entonces resultará una mezcla de numerosas combinaciones de x e y en la Fórmula II; por ejemplo, 4:0, 3:1, 2:2, 1:3, etc. Los expertos en la técnica se darán cuenta de que el producto producido bajo estas condiciones se compone de una distribución de las posibles combinaciones de x e y. Si los reactivos hidrófobos son monofuncionales con respecto al alcohol primario, entonces será fácilmente evidente para los expertos en la técnica que solo se pueden hacer reaccionar dos moles por poli[etilenglicol] y tanto x como y serán igual a 1.

Las composiciones se preparan haciendo reaccionar poli[etilenglicol] directamente con la cantidad deseada de reactivo hidrófobo. Dependiendo de la naturaleza química del reactivo hidrófobo y el peso molecular del polietilenglicol la velocidad de reacción y/o eficiencia puede mejorarse por el uso de un disolvente, un catalizador ácido o base, y/o un reactivo de transferencia de fase. Para la forma de realización particularmente preferida de la invención el polietilenglicol y éter de glicidil se pueden hacer reaccionar directamente a 50°C - 160°C en presencia de un catalizador de hidróxido de potasio o hidróxido de sodio hasta que se consume el éter de glicidil. La proporción molar del poli[etilenglicol] respecto al reactivo hidrófobo es de al menos 1:2 y no superior a 1:5,5; respectivamente.

En un modo de realización, la proporción molar del poli[etilenglicol] respecto al reactivo hidrófobo es inferior a 1: 4,5, respectivamente.

Los compuestos pueden ser utilizados como se producen o purificados mediante procedimientos conocidos por los expertos en la técnica. Por ejemplo, para el modo de realización preferente particularmente de la invención que comprende la reacción del poli[etilenglicol] y éter de glicidil, el producto resultante se puede disolver en tolueno, seguido de precipitación en hexano y lavado con acetato de etilo, para eliminar trazas de reactivos residuales o subproductos de reacción.

Las composiciones se usan en una cantidad eficaz para inhibir la deposición de contaminantes orgánicos tales como brea y sustancias pegajosas.

A efectos de la presente invención, el término "una cantidad eficaz para inhibir la deposición" se define como aquella cantidad que es suficiente para inhibir la deposición en sistemas de pasta de celulosa y fabricación de papel. En general, las composiciones se usan en una cantidad de aproximadamente 0,1 ppm, 5000 ppm, preferentemente de aproximadamente 0,5 ppm a 3000 ppm, y más preferentemente de aproximadamente 1,0 ppm basado en las partes de pasta de celulosa seca en el sistema.

Las composiciones se pueden usar en presencia de electrolitos con poco o ningún impacto negativo en cuanto a su eficacia en la inhibición de la deposición de contaminantes orgánicos, tales como brea y sustancias pegajosas de los sistemas de pasta de celulosa y fabricación de papel.

Las composiciones se pueden usar tanto en entornos ácidos como básicos. El pH puede ser tan alto como aproximadamente 14 o tan bajo como 1.

Las composiciones se pueden utilizar en un intervalo de temperaturas de aproximadamente 15 °C, más preferentemente de 20 °C e incluso más preferentemente de aproximadamente 25 °C a una temperatura de aproximadamente 170 °C y más preferentemente de 150 °C.

El peso molecular de las composiciones es de aproximadamente 300 hasta aproximadamente 100.000, preferentemente de aproximadamente 1.000 hasta aproximadamente 25.000 y más preferentemente de aproximadamente 2.000 hasta aproximadamente 10.000. El criterio esencial es que las composiciones de la presente invención sean solubles en agua o dispersables en agua.

La viscosidad de las composiciones es de aproximadamente 1 cP hasta aproximadamente 10.000 cP, preferentemente de aproximadamente 5 cP hasta aproximadamente 5.000 cP y más preferentemente de aproximadamente 10 cP hasta aproximadamente 2.000 cP para una concentración en agua del 5% en peso.

Las composiciones son eficaces en la inhibición de la deposición de contaminantes orgánicos en sistemas de fabricación de papel. El término "sistemas de fabricación de papel" pretende incluir todos los procedimientos de pasta de celulosa, y todos los equipos para la fabricación de papel a partir de pasta de celulosa. Esto puede incluir, aunque no en sentido limitativo, Kraft, sulfito ácido, sistemas de fibras recicladas y pasta de celulosa mecánica. Por ejemplo, es posible inhibir la deposición en el lavador de material marrón, el área de depuración y el sistema de plataformas en los procedimientos de fabricación de papel Kraft. En general, se cree que las composiciones de la presente invención se pueden utilizar para inhibir la deposición sobre todas las superficies del sistema de fabricación de papel de la fábrica de pasta de celulosa a la bobina de la máquina de papel o pasta de celulosa que tengan un pH de al menos aproximadamente 1 y puedan extenderse a tan alto como 14 bajo una serie de condiciones del

sistema. Más específicamente, las composiciones pueden disminuir eficazmente la deposición no sólo sobre superficies metálicas sino también sobre superficies plásticas y sintéticas tales como cables de la máquina, fieltros, láminas, cajas Uhle, rodillos y componentes de la caja de admisión. Se entiende que las composiciones no necesitan aplicarse a todas las superficies, pero se seleccionan ciertos lugares.

Las composiciones pueden ser compatibles con otros aditivos de pasta de celulosa y fabricación de papel o mezclas de los mismos. Estos pueden incluir, pero no se limitan a, almidones; materiales de carga tales como dióxido de titanio; antiespumantes; resinas de resistencia en húmedo; polímeros catiónicos; polímeros aniónicos; herramientas de dimensionado; y enzimas tales como, pero no limitado a, amilasas, celulasas, cutinasas, endoglucanasas, esterasa, hemicelulasas, glucosidasas,  $\beta$ -glucosa oxidasas, lacasas, lipasas, pectinasas, pectato liasas, peroxidasas, proteasas, pululanases y enzima lipolítica capaz de hidrolizar polímeros que comprenden el monómero de acetato de vinilo. Los aditivos individuales o cualquier combinación de diferentes aditivos pueden aplicarse a los procedimientos de la fabricación de papel juntos o por separado con las composiciones de la presente invención. Los aditivos individuales se pueden mezclar juntos con las composiciones para producir composiciones mezcladas antes del uso en el procedimiento de fabricación de papel.

Las composiciones se pueden añadir al sistema de fabricación de papel en cualquier etapa. Se pueden añadir directamente a la composición de fabricación de pasta de celulosa o indirectamente a la composición de fabricación a través de la caja de admisión. Las composiciones también se pueden aplicar a superficies que pueden sufrir deposición, tales como cables, fieltros de prensado, rodillos de prensado y otras superficies propensas a la deposición. La aplicación sobre las superficies se puede realizar mediante pulverización o cualquier otro medio que recubra las superficies.

Las composiciones se pueden añadir al sistema de fabricación de papel puras, como en forma de polvos, dispersión en una solución salina acuosa, solución o dispersión en combinación con un tensioactivo o una solución, el disolvente primario preferente es agua, pero no se limita al mismo. Ejemplos de disolventes portadores incluyen, pero no se limitan a, disolventes solubles en agua, tales como etilenglicol y propilenglicol. Ejemplos de tensioactivos usados en conjunción con soluciones acuosas incluyen, pero no se limitan a, tensioactivos no iónicos tales como éter poliglicólico de alcohol de isodecilo. En particular se prefieren los tensioactivos que producen una viscosidad de solución reducida sin afectar negativamente al rendimiento de la composición polietilenglicol modificada hidrófobamente de la invención. También es posible añadir adyuvantes de reducción de la viscosidad a las soluciones de las composiciones para simplificar su manejo desde una perspectiva comercial. Tales adyuvantes de reducción de la viscosidad incluyen, pero no se limitan a, ciclodextrinas tales como  $\beta$ -ciclodextrina.

Cuando se añaden mediante de pulverización, la composición de la invención se diluye preferentemente con agua u otro disolvente a una concentración de inhibidor satisfactoria. Las composiciones se pueden añadir específicamente y solo a una composición de fabricación identificada como contaminada o se puede añadir a las pastas mezcladas. Las composiciones pueden añadirse al material en cualquier punto antes de la manifestación del problema de deposición y a más de un sitio cuando se produzca más de un sitio de deposición. Las combinaciones de los procedimientos de adición anteriores se pueden emplear también alimentando el poli[etilenglicol] modificado hidrófobamente mediante la alimentación del material de fabricación de pasta de celulosa, la alimentación a la máquina de fabricación del papel, y/o la pulverización sobre el cable y el fieltro simultáneamente.

La cantidad efectiva de las composiciones que se añaden al sistema de fabricación de papel depende de una serie de variables que incluyen, pero no se limitan a, la temperatura del agua, aditivos adicionales, el tipo de contaminante orgánico y el contenido de la pasta de celulosa. Generalmente, al sistema de fabricación de papel se añaden de 0,1 partes hasta aproximadamente 150 partes de la composición de la invención por millón de partes de pasta de celulosa seca. Preferentemente de aproximadamente 2 partes hasta aproximadamente 100 partes de la composición de la invención se añaden por millón de partes de pasta de celulosa seca en el sistema.

Además, las composiciones han demostrado ser eficaces tanto contra las manifestaciones de brea como de sustancias pegajosas de problemas de deposición orgánicas proporcionando una reducción efectiva de estos problemas en fábricas de papel que utilizan diversas fuentes de fibra vírgenes y recicladas.

Hay varias ventajas asociadas a la presente invención en comparación con los procedimientos anteriores. Estas ventajas incluyen la capacidad de funcionar sin resultar muy afectada por el contenido de dureza del agua en el sistema o el pH, la capacidad de funcionar a dosificaciones bajas y la capacidad de permitir al usuario usar una mayor cantidad de fibra reciclada en la composición de fabricación. La composición de la invención también se puede diseñar para tener viscosidades en solución significativamente reducidas en comparación con los espesantes asociativos de técnicas anteriores con un sacrificio de rendimiento.

La presente invención se describirá ahora adicionalmente haciendo referencia a un número de ejemplos específicos que deben considerarse únicamente como ilustrativos y no restrictivos del alcance de la presente invención.

**EJEMPLOS****EJEMPLO 1**

5 Polietilenglicol 8K Plus C<sub>12</sub>/C<sub>14</sub> alquilo glicidil éter

10 A un matraz de reacción adecuado equipado con un agitador mecánico, termopar, condensador de reflujo, entrada de nitrógeno y puertos de adición se cargaron poli[etilenglicol] (40g, Mw 8.548, 0,0047 mol, Carbowax Sentry™ PEG 8000, Dow Chemical, Midland, MI, EE. UU.) e hidróxido de sodio sólido (8 g, 0,2 mol). Los reactivos se fundieron juntos y después se calentaron a 90 °C durante 1 hora. Tras el tiempo de espera, el C<sub>12</sub>/C<sub>14</sub> alquilo glicidil éter (5,2 g, peso equivalente de epóxido 278, 0,0187 mol, Epodil® 748, (Air Products, Allentown, PA, EE. UU.) se cargó en el reactor y los contenidos se mezclaron 6 horas adicionales a 90 °C. Después de la reacción, el contenido del reactor se diluyó en agua, el pH se ajustó con HCl acuoso al 20% en peso, y se mezcló hasta quedar homogéneo para producir una solución de sólidos al 5,0% en peso con un pH de 7,5. Se midió la viscosidad de Brookfield de la solución resultante con un resultado de 740 cP.

**EJEMPLOS 2 a 5**

20 Los Ejemplos 2 a 5 se prepararon como se describe en el Ejemplo 1 excepto que las cantidades variables de 2-ethylhexy glicidil éter (2-EHGE<sub>1</sub> 98%, SACHEM Europe B.V., Zaltbommel, Países Bajos) se sustituyeron por Epodil 748 en la síntesis.

**EJEMPLO 6**

25 Como en el Ejemplo 1, excepto que el hexadecil glicidil éter (HAGE 16, SACHEM Europa B.V., Zaltbommel, Países Bajos) se sustituyó por Epodil® 748. El PEG y NaOH acuoso al 50% se mezclaron durante 2 horas a 120 °C mediante un burbujeo de nitrógeno para eliminar cantidades de agua del recipiente de reacción antes de la adición del HAGE 16. La reacción se realizó durante 3 horas a 100 °C. La proporción molar de PEG:NaOH:HAGE 16 usada en la síntesis fue 1,0:4,3:3,4 respectivamente.

**EJEMPLO 7**

35 Como en el Ejemplo 6 excepto que la proporción molar de PEG:NaOH:HAGE 16 usada en la síntesis fue 1,0:4,3:2,5, respectivamente, y la reacción se mantuvo a 110 °C durante 5 horas.

**EJEMPLO 8**

40 Como en el Ejemplo 6 excepto que el dodecil glicidil éter (HAGE 12, Europa B.V., Zaltbommel, Países Bajos) se sustituyó por el HAGE 16. La proporción molar de PEG:NaOH:HAGE® 12 usada en la síntesis fue 1,0: 2,1:4,3, respectivamente.

**EJEMPLO 9**

45 Se hizo reaccionar dímero de lauril ceteno (AKD<sub>1</sub> 3,6 g, 0,0099 mol) con el poli[etilenglicol] del Ejemplo 1 (20 g, 0,0023 mol) a 150° durante 4 horas. Después el material de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y solidificar. Una solución al 6% en peso del material sólido en agua tenía una viscosidad de Brookfield de 80 cP.

**EJEMPLO COMPARATIVO 1**

50 Esta muestra se preparó de acuerdo con las enseñanzas de la patente de EE. UU. Aplicación 2005/0150418 A1 y comprendía una proporción molar de 7:1 de 2-etilhexil glicidil éter (EHGE, SACHEM Europa BV, Zaltbommel, Países Bajos) a poli[etilenglicol] (9000S, Clariant, Muttentz, Suiza), respectivamente. No fue posible disolver este material al 5% en peso en agua debido a su viscosidad extremadamente alta. El material se sometió a prueba como una solución acuosa con el 50% en peso de tensioactivo activo Genapol ID 060 (Clariant, Muttentz, Suiza).

**PRUEBA DE DEPOSICIÓN DE BREA (PDT)**

60 La prueba de la deposición de brea (PDT) se llevó a cabo con el fin de establecer la eficacia de las composiciones de la invención como agentes de control de deposición. En esta prueba a una pasta de celulosa Kraft de madera dura blanqueada con 0,5% de consistencia en agua DI (desionizada) a 50 °C se añade 6 ml de una solución al 25% en peso de dihidrato de cloruro de calcio y 140 ml de una brea sintética que se precalentó a 95 °C. La brea sintética se preparó siguiendo el procedimiento siguiente: 1) añadir 1,25 g de NaOH sólido a 2 L agua DI, 2) calentar a 95 °C, 3) añadir una solución de 5,03 g de ácido abiético (75% de pureza, Sigma Chemical, St. Louis, MO, EE. UU.) y 2,22 g de Sylvatol 40 (Arizona Chemical, Jacksonville, FL, EE. UU.) disuelto en ~5 g de acetona, 4) añadir una solución de 3 g de Pamak TP (Eastman Chemical, Kingston, TN<sub>1</sub> EE. UU.) disuelta en ~50 g de acetona, 5) quitar la acetona, 6) enfriar a 50 °C, 7) ajustar pH a 8,0 con 4N HCl, y 8) ajustar la masa a 2.000 g con agua DI. Después de

la adición de la brea sintética, una parte alícuota de la solución de la prueba se transfiere a un vaso de precipitados adecuado y se inicia el mezclado con un agitador magnético. Después de dejar equilibrar durante 20 minutos, añadir el tratamiento y dos portaobjetos que comprendan de cinta adhesiva 3M Scotch Box Sealing Tape (Scotch 375) montada en soportes de portaobjetos de 35 mm de película y suspendidos en la solución mediante un soporte fijo. Después de mezclar a 50 °C durante 45 minutos, retirar los portaobjetos de la solución, enjuagar con agua DI a 50 °C, volver a enjuagar con agua DI RT, a continuación, dejar secar los portaobjetos al aire a 50 °C durante 1 hora. La reducción de la deposición de brea se determina tomando el promedio de ocho mediciones de absorción de UV a 300 nm y comparando la reducción de la absorbancia con respecto a un blanco. En esta prueba la capa adhesiva de la cinta sirve como indicador de la contaminación de sustancias pegajosas, mientras que el refuerzo de polipropileno como sustrato para la deposición de brea. Esto da lugar a la lectura de una evaluación de la combinación de desfijación de sustancias pegajosas y deposición de brea. Los resultados de la prueba se resumen en la Tabla 1. Todas las pruebas de PDT se realizaron a 1,92 ppm de activos.

TABLA 1

| Ejemplo                    | Hidrófobo <sup>1</sup> | Moles <sup>2</sup> | Viscosidad <sup>3</sup> | PDT <sup>4</sup> |
|----------------------------|------------------------|--------------------|-------------------------|------------------|
| 1                          | Epodil® 748            | 4,0                | 740                     | 70               |
| 2                          | Epodil® 748            | 3,0                | 367                     | 76               |
| 3                          | 2-EHGE                 | 1,0                |                         |                  |
|                            | Epodil® 748            | 2,0                | 86                      | 74               |
|                            | 2-EHGE                 | 2,0                |                         |                  |
| 4                          | Epodil® 748            | 1,0                | 16                      | 69               |
|                            | 2-EHGE                 | 3,0                |                         |                  |
| 5                          | 2-EHGE                 | 4,0                | 12                      | 65               |
| 6                          | HAGE 16                | 3,4                | 418                     | 70               |
| 7                          | HAGE 16                | 2,5                | 151                     | 69               |
| 8                          | HAGE 12                | 4,3                | 67 <sup>5</sup>         | 69               |
| 9                          | AKD                    | 4,3                | 80 <sup>5</sup>         | 77               |
| Comparativo 1              | EHGE                   | 7,0                | gel                     | <20              |
| DeTac® DC3970 <sup>6</sup> |                        |                    |                         | 70               |
| Carbowax® Sentry®          |                        |                    |                         | <5               |
| PEG 8000                   |                        |                    |                         |                  |
| Epodil® 748                |                        |                    |                         | <5               |
| AKD                        |                        |                    |                         | <5               |

<sup>1</sup> En los ejemplos se proporciona la descripción de los acrónimos.

<sup>2</sup> Moles de reactivo hidrófobo relativo al poli[etilenglicol].

<sup>3</sup> 5% en peso de viscosidad en agua.

<sup>4</sup> Todas las pruebas se realizaron a 1,92 ppm de activos.

<sup>5</sup> Medido a 6% en peso de activos.

<sup>6</sup> Poli[alcohol vinílico-co-vinil acetato] de referencia (Hercules Incorporated, Wilmington, DE, EE. UU.).

Los resultados presentados en la Tabla 1 demuestran que las composiciones de acuerdo con la presente invención (Ejemplos 1-9), proporcionan desfijación de sustancias pegajosas y reducción de deposición de brea comparable a la referencia de deposición de sustancias pegajosas y comparable a la sustancia química poli[alcohol vinílico-co-vinil acetato] de referencia. También se observó en los Ejemplos 1-5 que mientras que la sustitución de un hidrófobo no lineal (2-EHGE) por un hidrófobo lineal (Epodil® 748) dio lugar a una disminución en la asociación hidrófoba como se evidencia por la disminución de la viscosidad de la solución no tuvo un impacto negativo en la desfijación de sustancias pegajosas y la deposición de resina. Los malos resultados del Ejemplo comparativo 1 es una evidencia más de que los materiales diseñados para maximizar la asociación hidrófoba no son necesariamente eficaces para inhibir la deposición de contaminantes orgánicos en sistemas de pasta de celulosa y fabricación de papel. Los malos resultados del Carbowax Sentry™ PEG 8000, Epodil® 748 y AKD demuestran que las materias primas en sí mismas no son eficaces.

## EJEMPLO 10

A una solución acuosa al 5% en peso de una composición descrita en el Ejemplo 1 se añadió un 0,6% en peso de activos β-ciclodextrina (Cavasol W7, Wacker Fine Chemicals, Munich, Alemania), produciendo una reducción del 90% en la viscosidad de masa de la muestra. La adición de la β-ciclodextrina no afectó a los resultados de la prueba PDT de la composición del Ejemplo 1.

## EJEMPLO 11

A una solución de goma xantana (0,2 g) en agua (54,7 g) se cargó formiato de sodio (25 g). Después de la disolución de la sal de la composición descrita en el Ejemplo 1 (20 g) se añadió como polvo fino. La suspensión fluidificada de polímero resultante tenía una viscosidad de Brookfield de ~1.000 cP. La formulación de la

composición del Ejemplo 1 como suspensión de 20% en peso de activos en una solución salina no afectó a los resultados de la prueba PDT de la composición del Ejemplo 1.

## EJEMPLO 12

Se repitió la reacción del Ejemplo 1 excepto que la mezcla del poli[etilenglicol] y el hidróxido de sodio se mantuvo 1 hora a 130 °C, y la reacción con el Epodil<sup>®</sup> 748 se llevó a cabo durante 2 horas a 130 °C. Se analizó la viscosidad de Brookfield de un 5% en peso de soluciones de activos en agua, y en agua con un 1% en peso y un 2,5% en peso de tensioactivo Genapol ID 060 (Clariant), y se obtuvieron unos resultados de 3.640 cP, 17.900 cP y 1.850 cP; respectivamente. Los resultados de la prueba PDT para las tres muestras fueron equivalentes.

Los resultados presentados en los Ejemplos 10-12 demuestran que los poli[etilenglicoles] modificados hidrófobamente de acuerdo con la presente invención pueden formularse con un adyuvante modificador de la viscosidad y/o un tensioactivo, o como una solución salina, para obtener productos de menor viscosidad sin afectar negativamente al rendimiento de los activos.

## EJEMPLOS 13-19

En los ejemplos 13-19 la PDT se llevó a cabo como se ha descrito previamente, excepto que la “brea sintética” se preparó según el siguiente procedimiento: Se mezclaron 4,0 g de Wesson Brand Corn Oil (ConAgra Foods, Inc., Omaha, NE, EE. UU.) y 1,0 g de Sylvatol 40 (Arizona Chemical, Jacksonville, FL, EE. UU.) y después se cargaron a 995,0 g de agua caliente DI a una temperatura aproximada de 50 °C y se mezclaron con un mezclador de laboratorio Silverson L4RT equipado con pantalla emulsionante durante dos minutos. A continuación, las pruebas se llevaron a cabo en conjunción con una enzima diseñada para degradar el aceite en brea de ácido graso y glicerol. Los resultados de la prueba PDT proporcionados en la Tabla 2 para las combinaciones del Ejemplo 1 y una lipasa (RESINASE<sup>®</sup> A2X, NOVOZYMES A/S, Bagsvared, Dinamarca) demuestran que la actividad de las composiciones no se ve afectada negativamente cuando se combinan con enzimas.

TABLA 2

| Ejemplo | Ejemplo 1 (ppm) <sup>1</sup> | RESINASE <sup>®</sup> A2X (ppm) <sup>2</sup> | PDT <sup>3</sup> |
|---------|------------------------------|----------------------------------------------|------------------|
| 13      | 1                            | 0                                            | 18               |
| 14      | 2                            | 0                                            | 100              |
| 15      | 0                            | 2                                            | 28               |
| 16      | 1                            | 1                                            | 66               |
| 17      | 1                            | 2                                            | 4                |
| 18      | 2                            | 1                                            | 69               |
| 19      | 2                            | 2                                            | 95               |

<sup>1</sup> ppm de Ejemplo 1 como activos en una base de pasta de celulosa seca.

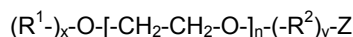
<sup>2</sup> ppm de RESINASE<sup>®</sup> A2X como producto en una base de pasta de celulosa seca.

<sup>3</sup> Los resultados reportados fueron estandarizados en relación con el porcentaje de reducción obtenido con 2 ppm del Ejemplo 1 para un diseño de prueba dado.

Si bien la presente invención ha sido descrita con respecto a un modo de realización particular de la misma, es evidente que numerosos otros modos y modificaciones serán obvios para los expertos en la técnica. Por ejemplo, el poli[etilenglicol] podría ser sustituido con amina o grupos terminales tiol. Además, el hidrófobo se podría unir covalentemente al poli[etilenglicol] mediante técnicas tales como la polimerización radical de transferencia de átomos (ATRP). Otras modificaciones incluyen la derivatización de copolímeros de óxido de etileno solubles en agua, por ejemplo poli[etilenglicol-co-propileno glicol]; poli[etilenglicol] reticulado o ramificado; y tensioactivos de óxido de etileno, por ejemplo poli(etoxilado) lineal o ramificado, saturado o insaturado, alifático o aromático, alcoholes. Las reivindicaciones anexas y esta invención generalmente se deben interpretar para cubrir todas las formas y modificaciones obvias, que se encuentran dentro del verdadero alcance de la presente invención.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para inhibir la deposición de contaminantes orgánicos en sistemas de pasta de celulosa o fabricación de papel que comprende añadir al sistema de pasta de celulosa o fabricación de papel una cantidad eficaz para inhibir la deposición de un poli[etilenglicol] modificado hidrófobamente que comprende la composición de la fórmula:



en la que R1 y R2 son un resto hidrófobo, o bloques de restos hidrófobos de unidades repetidas de x e y, enlazados covalentemente a poli[etilenglicol]; n es 2 a 1.200; x es 1 a 10; y es 0 a 10; Z solo está presente cuando y = 0 y es hidrógeno; y la suma de x e y es mayor que o igual a 2;

en la que la composición se prepara haciendo reaccionar al poli[etilenglicol] directamente con reactivo hidrófobo en una proporción molar de poli[etilenglicol] a reactivo hidrófobo de al menos 1:2 y no mayor que 1:5,5.

2. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que la composición de poli[etilenglicol] modificado hidrófobamente se añade a la pasta de celulosa en una cantidad de al menos 0,1 ppm basada en la cantidad de la pasta de celulosa en el sistema.

3. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que el poli[etilenglicol] modificado hidrófobamente se añade a las superficies de la maquinaria y el equipo de fabricación de papel.

4. El procedimiento de la reivindicación 1 o 3 en el que la composición de poli[etilenglicol] modificado hidrófobamente se añade como una solución acuosa.

5. El procedimiento de la reivindicación 1 o 3 en el que la composición de poli[etilenglicol] modificado hidrófobamente se añade como una dispersión en una solución salina acuosa.

6. El procedimiento de la reivindicación 1 y 5 en el que la sal es formato de sodio.

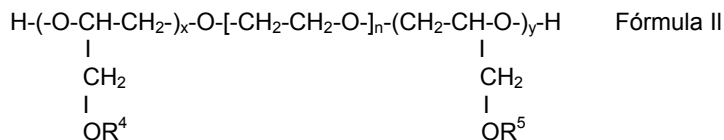
7. El procedimiento de la reivindicación 4 en el que la solución contiene un adyuvante modificador de viscosidad.

8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7 en el que el adyuvante modificador de viscosidad es una ciclodextrina y/o un tensioactivo.

9. El procedimiento de la reivindicación 1 o 3 en el que los contaminantes orgánicos son depósitos de sustancias pegajosas o depósitos de brea.

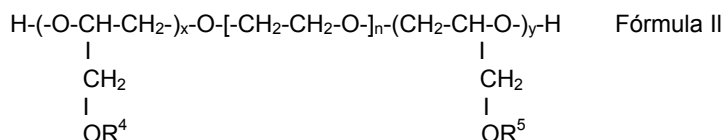
10. El procedimiento de la reivindicación 1 o 3 en el que dicha composición de poli[etilenglicol] modificado hidrófobamente se deriva de la reacción de un polietilenglicol y un resto hidrófobo que comprende una funcionalidad de anhídrido, epóxido o dímero de ceteno.

11. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que dicha composición de poli[etilenglicol] modificado hidrófobamente tiene la fórmula:



en la que R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son radicales de hidrocarburo lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos que tienen de 2 a 100 átomos de carbono, o mezclas de los mismos.

12. El procedimiento de la reivindicación 3 en el que dicha composición de poli[etilenglicol] modificado hidrófobamente se deriva de la reacción de polietilenglicol con un éter de glicidil para producir un compuesto con la siguiente fórmula:



en la que R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son radicales de hidrocarburo lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o

aromáticos que tienen de 2 a 100 átomos de carbono, o mezclas de los mismos.

5 13. El procedimiento de la reivindicación 11 o 12 en la que n es 10 a 700; R4 y R5 son radicales de hidrocarburo lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos que tienen de 4 a 20 átomos de carbono, o mezclas de los mismos; x es 1 a 4; y es 0 a 4; la suma de x e y es 2 a 6.

14. El procedimiento de la reivindicación 3 en el que las superficies se han seleccionado entre el grupo que consiste en cable, fieltros de prensado y rodillos de prensado.