

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 626 850**

51 Int. Cl.:

<b>B01D 21/01</b>	(2006.01)
<b>C02F 1/56</b>	(2006.01)
<b>C02F 11/14</b>	(2006.01)
<b>C08F 8/12</b>	(2006.01)
<b>C08L 39/02</b>	(2006.01)
<b>C08L 71/02</b>	(2006.01)
<b>D21H 21/10</b>	(2006.01)
<b>D21H 21/18</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.12.2012 PCT/JP2012/082280**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **12.12.2013 WO13183184**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.12.2012 E 12878596 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.03.2017 EP 2859927**

54 Título: **Agente de tratamiento para la floculación**

30 Prioridad:

**06.06.2012 JP 2012128818**

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

**26.07.2017**

73 Titular/es:

**HYMO CORPORATION (100.0%)  
20-1 Nishigotanda 2-chome Shinagawa-ku  
Tokyo 141-0031, JP**

72 Inventor/es:

**MITSUI, SHOHEI;  
TAKEO, KAZUOKI;  
WAKATSUKI, SHOGO y  
YONEKURA, ATSUSHI**

74 Agente/Representante:

**AZNÁREZ URBIETA, Pablo**

ES 2 626 850 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

**Agente de tratamiento para la floculación***Campo técnico*

5 La presente invención se refiere al uso de emulsiones agua-en-aceite como agentes de tratamiento para la floculación. En particular, la presente invención se refiere al uso como agente de tratamiento de floculación de una emulsión agua-en-aceite de una macromolécula soluble en agua que se puede obtener sometiendo a hidrólisis, en presencia de un ácido o una base, una emulsión agua-en-aceite de una solución acuosa de amida de ácido poli-N-vinilcarboxílico coexistente con un polioxialquilen alquil éter.

10 *Estado de la técnica*

Actualmente se utilizan (met)acrilatos de dialquilaminoalquilenos cuaternizados como aditivos para la fabricación de papel, por ejemplo la mayoría de los agentes auxiliares de retención, agentes auxiliares de drenaje para cartones, agentes reforzadores de papel, y como coagulantes para el pre-tratamiento de la pasta de papel. La razón por la que los materiales arriba indicados son los más utilizados puede ser que su coste es razonable y son fáciles de producir. Sin embargo, es sabido que las polivinilaminas tienen efectos excelentes como agentes de control de depósitos de brea para evitar problemas derivados provocados por una brea adhesiva. Las polivinilaminas también son eficaces como agentes auxiliares de drenaje para cartones, ya que la mejora de la capacidad de deshidratación durante la deshidratación en prensa es mayor que cuando se utilizan las macromoléculas basadas en acrílicos arriba descritas. Cuando se utiliza una polivinilamina como coagulante para deshidratar lodo, específicamente en algunos casos, el contenido en agua de la torta deshidratada se reduce y, por tanto, se entiende que es importante utilizar macromoléculas basadas en acrílicos y polivinilamina para fines diferentes. Se sugiere que los fenómenos arriba indicados se deben a los grupos amino primarios o secundarios de las macromoléculas de polivinilamina.

25 Una polivinilamina es un polímero vinílico que contiene un grupo amino primario y que tiene la estructura más simple, y se conocen métodos como aquellos en que una amida de ácido poli-N-vinilcarboxílico se hidroliza con un ácido o una base, métodos donde se hidroliza carbamato de poli-N-vinil-O-t-butilo o métodos donde se lleva a cabo la reacción de Hofmann de poliacrilamida en presencia de un ácido hipohaloso y un hidróxido de metal alcalino.

30 En el método en que un polímero de un monómero de amida de ácido N-vinilcarboxílico se hidroliza con un ácido o una base, el monómero utilizado como materia prima se puede sintetizar fácilmente. Además, se puede obtener con relativa facilidad un polímero con un alto peso molecular mediante hidrólisis de un producto de reacción de polimerización por radicales libres de amida de ácido N-vinilcarboxílico, siendo el método sumamente seguro. Por tanto, este método es útil como método de producción industrial.

35 Sin embargo, las soluciones acuosas de polivinilaminas de alto peso molecular tienen una alta viscosidad y, por tanto, son difíciles de manejar. Para utilizar una polivinilamina en alta concentración es preferible emplear la polivinilamina en forma de una emulsión agua-en-aceite.

40 Se ha descrito un método para emulsionar mecánicamente una solución acuosa de polivinilamina en presencia de un emulsionante con el fin de producir una emulsión agua-en-aceite de la polivinilamina. La viscosidad de la solución acuosa de una polivinilamina de alto peso molecular es alta. Por tanto, en este método, la concentración de la solución acuosa de polivinilamina se debe reducir hasta el nivel en que se pueda lograr la emulsión. Este método no es adecuado para utilizar una polivinilamina en alta concentración (Bibliografía de Patente 1).

45 Un método útil para producir una emulsión agua-en-aceite de una polivinilamina consiste en obtener una emulsión agua-en-aceite de amida de ácido poli-N-vinilcarboxílico y después hidrolizar la emulsión con un ácido o una base.

La Bibliografía de Patente 2 describe un método para producir una emulsión agua-en-aceite de amida de ácido poli-N-vinilcarboxílico. Sin embargo, este método de producción no incluye descripción alguna de una emulsión agua-en-aceite de una polivinilamina obtenida por hidrólisis de la emulsión agua-en-aceite arriba indicada.

5 La Bibliografía de Patente 3 describe un método para hidrolizar una emulsión agua-en-aceite de un copolímero de N-vinilformamida y acrilonitrilo con un ácido. En este método es necesario utilizar acrilonitrilo como monómero y también es necesario realizar la hidrólisis con un ácido. Un enlace éster de un emulsionante empleado para la hidrólisis con ácido es disociado fácilmente por el ácido. En este método, dado que no se puede utilizar una base para la neutralización, la estabilidad de la emulsión es baja.

10 La Bibliografía de Patente 4 describe un método para producir una emulsión agua-en-aceite estable de un polímero obtenido por hidrólisis de amida de ácido N-vinilcarboxílico con un ácido o una base en presencia de una mezcla de emulsionantes específicos. Además, en este método de producción se utiliza un emulsionante que tiene un enlace éster, siendo la estabilidad de la emulsión baja, ya que el enlace éster se disocia fácilmente con un ácido o una base.

15 La Bibliografía de Patente 5 describe que, cuando una emulsión agua-en-aceite de un polímero de N-vinilamina se hidroliza con un ácido o una base, a la emulsión agua-en-aceite del polímero se le añade antes, durante o después de la hidrólisis un antioxidante, un agente reductor o un agente de captura de aldehído en una cantidad del 0,01 al 20% en masa con respecto al polímero, con el fin de mejorar la estabilidad de la emulsión después de la hidrólisis. Además, describe que la polimerización se puede llevar a cabo en presencia de un emulsionante que tiene un HLB de 9 a 20 y que se produce sintetizando un producto de reacción de un glicidil éter de un alcohol alifático C10 a C22 y un alcohol polihídrico y sometiendo después a reacción un óxido de alquileo C2 a C4 con el producto de reacción.

20

La Bibliografía de Patente 6 describe un método para producir una emulsión agua-en-aceite de una macromolécula soluble en agua que se produce sometiendo a hidrólisis, en presencia de un ácido o una base, una emulsión agua-en-aceite de una solución acuosa de amida de ácido poli-N-vinilcarboxílico coexistente con un polioxialquilen alquil éter.

25

Bibliografía de Patente 1: Solicitud de Patente japonesa abierta pública nº 2004-59747.

Bibliografía de Patente 2: Solicitud de Patente europea abierta pública nº 0231901.

Bibliografía de Patente 3: Solicitud de Patente japonesa abierta pública nº Hei. 056-309208.

30 Bibliografía de Patente 4: Traducción japonesa de la Publicación de Solicitud Internacional PCT nº Hei. 10-500714.

Bibliografía de Patente 5: Solicitud de Patente japonesa abierta pública nº Hei. 05-117313.

Bibliografía de Patente 6: Solicitud de Patente japonesa abierta pública nº 2012-153747.

### *Sumario de la invención*

#### Problemas técnicos a resolver

35 Los floculantes frecuentemente utilizados son floculantes de tipo polvo con alta estabilidad de almacenamiento. No obstante, en instalaciones de tratamiento bien equipadas o en instalaciones industriales, los floculantes de tipo polvo se pueden transferir por bombeo y tienen muchas ventajas, ya que las partículas finas de los floculantes no se dispersan y se disuelven rápidamente. Dado que no se requiere ninguna etapa de secado, que es necesario para el polvo, estos floculantes son ventajosos en términos de energía. Por consiguiente, un objeto de la presente invención es proporcionar una macromolécula basada en vinilamina en forma de una emulsión agua-en-aceite que tiene una alta estabilidad de almacenamiento y que presenta muchas ventajas prácticas.

40

#### Solución al problema

Se han llevado a cabo extensos estudios para resolver los problemas arriba mencionados, realizándose los siguientes descubrimientos. De este modo se ha completado la presente invención. Específicamente, se ha descubierto que es posible producir una emulsión agua-en-aceite estable de una macromolécula basada en vinilamina sometiendo a hidrólisis, en presencia de un ácido o una base, una emulsión agua-en-aceite de una solución acuosa de amida de ácido poli-N-vinilcarboxílico coexistente con un polioxialquilen alquil éter. La macromolécula basada en vinilamina tiene efectos específicos como producto químico para la fabricación de papel y como floculante. La macromolécula basada en vinilamina en forma de emulsión agua-en-aceite también tiene un alto rendimiento como agente de tratamiento de floculación. También se ha descubierto que, cuando la emulsión agua-en-aceite estable de la macromolécula basada en vinilamina se utiliza como aditivo para la fabricación de papel o como agente de deshidratación de lodo, se obtienen efectos excelentes. Un agente tensioactivo utilizado en la presente invención es un polioxialquilen alquil éter. Dado que este agente tensioactivo resiste la descomposición por un ácido o una base, para la hidrólisis se puede utilizar un ácido o una base. Sin embargo, el agente tensioactivo muestra su acción durante la hidrólisis con una base.

La emulsión agua-en-aceite que incluye una vinilamina de acuerdo con la presente invención puede emplearse como agente auxiliar de retención y/o de drenaje, coagulante, agente reforzador de papel, agente reforzador de papel húmedo, agente de fijación de tamaño, agente auxiliar de destintado, agente de deshidratación de lodo, agente de sedimentación de lodo o como agente de tratamiento de efluentes de colorantes.

#### Efectos ventajosos de la invención

La emulsión agua-en-aceite que incluye una vinilamina de acuerdo con la presente invención utiliza un polioxialquilen alquil éter como agente tensioactivo durante la hidrólisis y, por tanto, resiste la descomposición por un ácido y una base, y la estabilidad de la emulsión agua-en-aceite que comprende la vinilamina generada es alta. Dado que la amida de ácido N-vinilcarboxílico se polimeriza mediante un método de polimerización de emulsión de agua en aceite, el grado de polimerización puede aumentar y la emulsión agua-en-aceite tiene un alto rendimiento como aditivo para la fabricación de papel o como floculante.

#### 25 Descripción de realizaciones

En primer lugar se describirá la polimerización de la amida de ácido N-vinilcarboxílico. La emulsión agua-en-aceite de amida de ácido poli-N-vinilcarboxílico de acuerdo con la presente invención se prepara mediante un método que comprende: una etapa de mezcla de un monómero de amida de ácido N-vinilcarboxílico, agua y un material oleoso que comprende un hidrocarburo inmisible con agua, y un agente tensioactivo que tiene un HLB eficaz para formar una emulsión agua-en-aceite y que se utiliza en una cantidad eficaz para formar la emulsión agua-en-aceite; una etapa de agitación intensa de la mezcla para formar una emulsión agua-en-aceite; y después una etapa de polimerización.

Ejemplos de monómeros de amida de ácido N-vinilcarboxílico pueden incluir N-vinilformamida, N-vinilacetamida, N-metil-N-vinilformamida y N-metil-N-vinilacetamida. Es preferible utilizar N-vinilformamida.

Ejemplos de materiales oleosos que comprenden un hidrocarburo inmisible con agua pueden incluir: parafinas; aceites minerales como queroseno, aceite ligero y aceite medio; aceites sintéticos basados en hidrocarburos que tienen esencialmente las mismas propiedades, como punto de ebullición y viscosidad, que las de los materiales arriba mencionados; y mezclas de los mismos. El contenido del material oleoso con respecto a la cantidad total de la emulsión agua-en-aceite es del 20 al 50% en masa y preferiblemente del 20 al 35% en masa.

Ejemplos de agentes tensioactivos que tienen un HLB eficaz para formar una emulsión agua-en-aceite y que se utilizan en una cantidad eficaz para formar la emulsión agua-en-aceite pueden incluir: agentes tensioactivos no iónicos basados en polioxietilen alquil éter, basados en éter de alcohol polioxietilénico y basados en polioxietilen alquil éster; y agentes tensioactivos macromoleculares de tipo bloque y/o de tipo injerto con un peso molecular de 1.000 o superior. Ejemplos específicos del agente tensioactivo pueden incluir agentes tensioactivos con un peso molecular inferior a 1.000 y un valor HLB de 2 a 10, preferiblemente de 3 a 7, tales como: glicerol ésteres de ácido graso, por ejemplo mono-, di- y trioleatos, estearatos y palmitatos de glicerol;

sorbitano ésteres de ácido graso, por ejemplo mono-, di- y polioleatos, estearatos y palmitatos de sorbitano; y aductos de óxido de etileno y/u óxido de propileno de los ésteres de ácido graso arriba mencionados. Ejemplos de agentes tensioactivos macromoleculares de tipo bloque y/o de tipo injerto con un peso molecular de 1.000 o superior pueden incluir copolímeros de bloques poliéster-bloques óxido de (poli)etileno-bloques poliéster, producto de reacción de ácido 12-hidroxiesteárico y óxido de (poli)etileno. Es posible utilizar una combinación de dos o más de los agentes tensioactivos arriba mencionados. En particular, preferiblemente se utiliza una combinación de un agente tensioactivo con un peso molecular inferior a 1.000 y un agente tensioactivo macromolecular de tipo bloque y/o injerto con un peso molecular de 1.000 o superior. La cantidad de agente tensioactivo añadido con respecto a la cantidad total de la emulsión agua-en-aceite está en el intervalo del 0,5 al 10% en masa y preferiblemente del 1 al 5% en masa.

La polimerización se lleva a cabo empleando un iniciador de polimerización por radicales libres. El iniciador puede ser un iniciador soluble en aceite o soluble en agua, y la polimerización se puede llevar a cabo utilizando iniciadores basados en azo, basados en peróxido o basados en redox. Ejemplos de iniciadores basados en azo solubles en aceite pueden incluir 2,2'-azobisisobutironitrilo, 1,1-azobisciclohexanocarbonitrilo, 2,2'-azobis-2-metilbutironitrilo, propionato de 2,2'-azobis-2-metilo y 4,4'-azobis-(4-metoxi-2,4-dimetil)valeronitrilo.

Ejemplos de iniciador azo soluble en agua pueden incluir diclorhidrato de 2,2'-azobis(amidinopropano), diclorhidrato de 2,2'-azo-bis[2-(5-metilimidazoli-2-il)propano] y ácido 4,4'-azobis(4-cianoaléxico). Ejemplos de agente tensioactivo basado en redox pueden incluir combinaciones de peroxodisulfato de amonio con sulfito de sodio, bisulfito de sodio, trimetilamina y tetrametilendiamina. Ejemplos del peróxido pueden incluir peroxodisulfato de amonio, peroxodisulfato de potasio, peróxido de hidrógeno, peróxido de benzoílo, peróxido de lauroílo, peróxido de octanoílo, peróxido succínico y peroxi-2-etilhexanoato de t-butilo.

La temperatura de polimerización se puede determinar apropiadamente según el iniciador de polimerización utilizado, generalmente la polimerización se lleva a cabo en el intervalo de 0 a 100°C y de forma particularmente preferente en el intervalo de 10 a 60°C.

Para controlar el peso molecular se puede utilizar un compuesto que tenga una propiedad de transferencia de cadena. Por ejemplo se puede utilizar 2-mercaptoetanol, 2-propanol, bisulfito de sodio, metalilsulfonato de sodio, hipofosfito de sodio, etc.

La concentración de amida de ácido N-vinilcarboxílico se ajusta apropiadamente y generalmente está en el intervalo del 10 al 50% en masa, y de forma particularmente preferente en el intervalo del 15 al 40% en masa, con respecto a la cantidad total de la emulsión agua-en-aceite.

A continuación se describe la hidrólisis de la amida de ácido poli-N-vinilcarboxílico en la emulsión agua-en-aceite. La emulsión agua-en-aceite estable de una polivinilamina de acuerdo con la presente invención se puede obtener hidrolizando la emulsión agua-en-aceite de amida de ácido poli-N-vinilcarboxílico con un ácido o una base. El ácido o la base se pueden seleccionar de acuerdo con el fin previsto. Cuando es necesario utilizar la emulsión agua-en-aceite en presencia de un ácido, es preferible realizar la hidrólisis utilizando un ácido. Durante la hidrólisis con un ácido se genera ácido fórmico como subproducto, que corroe los tanques de producción y los tanques de almacenamiento. Por tanto, es preferible utilizar la hidrólisis utilizando una base.

No existe limitación con respecto al ácido adecuado para la hidrólisis, siempre que el pH durante la hidrólisis se pueda mantener en el intervalo de 0 a 5. Como ejemplos de ácidos se pueden incluir ácidos inorgánicos, como ácidos hidrohálicos, ácido sulfúrico, ácido nítrico y ácido fosfórico; y ácidos orgánicos, como ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos de 1 a 5 átomos de carbono, ácidos sulfónicos, ácido bencenosulfónico y ácido toluensulfónico. De forma particularmente preferente, se utilizan ácidos hidrohálicos o haluros de hidrógeno gas, y de forma totalmente preferente se utiliza un ácido hidrohálico. La cantidad de ácido añadido con respecto a la cantidad de grupos formilo en el polímero está preferiblemente en el intervalo de 0,05 a 2 equivalentes y de forma especialmente preferente de 0,4 a 1,2 equivalentes.

No existe limitación con respecto a la base adecuada para la hidrólisis, siempre que el pH durante la hidrólisis se pueda mantener en el intervalo de 8 a 14. Ejemplos de bases pueden incluir hidróxidos de metales de los

grupos 1 y 2a de la tabla periódica, amoníaco y derivados alquilo de amoníaco. Preferiblemente se utilizan hidróxidos de metales de los grupos 1 y 2a de la tabla periódica y amoníaco, y de forma totalmente preferente se utiliza hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y una disolución acuosa de amoníaco. La cantidad de base añadida con respecto a la cantidad de grupos formilo en el polímero está preferiblemente en el intervalo de 0,05 a 2 equivalentes y de forma especialmente preferente de 0,4 a 1,2 equivalentes.

5

La emulsión agua-en-aceite de la polivinilamina hidrolizada se puede neutralizar con cualquiera de los ácidos y bases arriba descritos, siendo ajustar el pH en el intervalo de 6,0 a 14,0.

La hidrólisis se debe desarrollar en presencia de un polioxietilen alquil éter con un HLB en el intervalo de 8,0 a 14,0. Ejemplos de polioxietilen alquil éteres pueden incluir polioxietilen lauril éter, polioxietilen estearil éter, polioxietilen cetil éter y polioxietilen oleil éter. El polioxietilen alquil éter se puede añadir durante la polimerización de la amida de ácido N-vinilcarboxílico o antes de la hidrólisis realizada después de la polimerización. Es preferible utilizar un método en el que el polioxietilen alquil éter se añade antes de la etapa de hidrólisis realizada después de la polimerización.

10

Con el fin de evitar una reacción de reticulación no intencionada, la reacción de hidrólisis se puede llevar a cabo en presencia de clorhidrato de hidroxilamina. Preferiblemente, el clorhidrato de hidroxilamina se añade antes de la hidrólisis realizada después de la polimerización.

15

La temperatura a la que se realiza la hidrólisis se puede seleccionar apropiadamente de acuerdo con la velocidad de hidrólisis y el tiempo de hidrólisis. La hidrólisis se realiza generalmente en el intervalo de 40 a 100°C y preferiblemente de 60 a 90°C.

Preferiblemente, la viscosidad intrínseca de la vinilamina así obtenida, en solución acuosa 1 mol/l de NaCl a 25°C, está en el intervalo de 0,5 a 10,0 (dl/g). Es considerablemente difícil producir una vinilamina con una viscosidad intrínseca de 10,0 (dl/g) o más; de forma totalmente preferente la viscosidad intrínseca está en el intervalo de 0,5 a 8,0 (dl/g).

20

Después de la hidrólisis es preferible realizar un tratamiento para permitir que las partículas en emulsión se cubran con una película de aceite para humedecerlas fácilmente con agua mediante la adición de un agente tensioactivo hidrófilo con el fin de permitir que la macromolécula soluble en agua en las partículas en emulsión se disuelva fácilmente. Ejemplos de agente tensioactivo hidrófilo pueden incluir agentes tensioactivos no iónicos con un HLB de 9 a 15 y agentes tensioactivos catiónicos, los ejemplos específicos incluyen polioxietilenpolioxipropilen alquil éteres y éteres de alcohol polioxietilénico.

25

A continuación se describirá específicamente el agente de tratamiento de floculación. El agente de tratamiento de floculación de la presente invención se puede utilizar como agente de deshidratación de lodo. El lodo tratable forma flóculos fuertes cuando se añade el floculante a lodo fresco de sedimentación primaria sedimentado de aguas residuales en una planta municipal de tratamiento de aguas residuales, lodo en exceso sedimentado del efluente de un tanque de lodo activado y mezclas de los mismos (esta mezcla se denomina generalmente "lodo fresco mixto"). Cuando los flóculos se tratan utilizando un aparato de deshidratación por compresión, tal como una prensa de correa, una prensa de tornillo o un filtro prensa, o un aparato de deshidratación, tal como una centrifugadora o un filtro de vacío, la deshidratación se puede realizar de forma significativamente eficaz, y así se puede utilizar una torta deshidratada con bajo contenido en agua. El agente de tratamiento de floculación es altamente eficaz para tratar los lodos generados cuando las aguas residuales descargadas, por ejemplo de la elaboración de productos alimenticios, de pescado y mariscos, industrias petroquímicas e industrias pecuarias, son sometidas a tratamiento biológico, como ejemplos de lodos tratables. El agente de tratamiento de floculación utilizado en la presente invención es una macromolécula catiónica que incluye un grupo amino primario y que es altamente adsorbible en las partículas de lodo. De este modo se forman flóculos fuertes que no son excesivamente grandes. Por tanto, el contenido de agua de la torta deshidratada se reduce, lográndose una alta eficiencia en el tratamiento de los lodos. El peso molecular medio ponderado del agente de tratamiento de floculación adecuado para la deshidratación del lodo es de 2.000.000 a 10.000.000, preferiblemente de 3.000.000 a 10.000.000. Si el peso molecular medio ponderado es inferior a 2.000.000, la fuerza de floculación

30

35

40

45

es insuficiente. Incluso cuando el peso molecular medio ponderado es superior a 10.000.000, la fuerza de floculación no cambia mucho. Además, la viscosidad de la solución se vuelve excesivamente alta y la dispersibilidad se deteriora, de modo que no se obtiene ninguna ventaja particular. El agente de tratamiento de floculación de la presente invención se cationiza hidrolizando amida de ácido N-vinilcarboxílico con un ácido o una base para convertir los grupos amida ácida en grupos amino. Sin embargo, en cuanto al grado de hidrólisis, es decir, el grado de aminación, para el uso como agente de deshidratación de lodo, es preferible que la amida de ácido N-vinilcarboxílico no se hidrolice por completo, de modo que queden presentes grupos amida de ácido. Esto se puede deber al equilibrio entre los grupos amida de ácido no iónicos y los grupos amino primarios hidrófilos. Por tanto, el grado de aminación es preferiblemente del 30 al 80 mol% y de forma especialmente preferente del 40 al 80 mol%.

El agente de tratamiento de floculación puede emplearse para tratar efluentes de colorantes. Específicamente, este agente de tratamiento de floculación tiene un mayor efecto que los agentes de tratamiento de floculación existentes, tales como condensados de dicianidamida/formalina, condensados de amina/epihalohidrina y polímeros (met)acrílicos de bajo peso molecular. Además, el agente de tratamiento de floculación de la presente invención influye menos en el medio ambiente y la salud y es industrialmente útil. La cantidad de agente de tratamiento de floculación añadido con respecto al efluente de colorante es de 10 a 10.000 ppm y preferiblemente de 50 a 1.000 ppm. Resulta eficaz utilizar un adsorbente tal como bentonita o un floculante macromolecular aniónico en combinación una vez realizado el tratamiento de coagulación utilizando la macromolécula soluble en agua de la presente invención. El peso molecular medio ponderado de la macromolécula soluble en agua es de 10.000 a 5.000.000 y de forma especialmente preferente de 100.000 a 4.000.000. Si el peso molecular medio ponderado es inferior a 10.000, el efecto de decoloración del colorante es insuficiente. Si el peso molecular medio ponderado es superior a 5.000.000, la fuerza de floculación por la denominada adsorción de reticulación se vuelve mucho más alta que la función de neutralización de la carga superficial de las moléculas de colorante, es decir, la acción de coagulación, y esto resulta en una reducción de la función de decoloración. Por tanto, el peso molecular promedio ponderado de la macromolécula soluble en agua es de 5.000.000 o inferior.

Cuando un líquido de mezcla de lodos activado se introduce en un tanque de sedimentación para sedimentar y separar el líquido de mezcla, se puede producir un fallo de sedimentación. Esto se puede deber a diversas causas. Por ejemplo, un aumento de la carga de DBO debido a cambios en el drenaje hace que el lodo activado pase a un estado de hinchamiento o cercano al hinchamiento. En la situación arriba indicada, convencionalmente se añade un agente antihinchamiento. Sin embargo, es difícil ajustar la cantidad añadida de agente antihinchamiento. Si la cantidad añadida es insuficiente, no se logra ningún efecto. Si se añade una cantidad excesivamente grande, los microorganismos del lodo activado mueren o su actividad disminuye. Para mejorar esta cuestión, se ha intentado utilizar una mezcla de un agente antihinchamiento y un floculante catiónico. La emulsión agua-en-aceite que incluye vinilamina de acuerdo con la presente invención también se puede utilizar como agente de sedimentación de lodos.

La macromolécula soluble en agua utilizada en la presente invención se diluye o se disuelve fácilmente en agua en cualquier proporción y muestra su efecto inmediatamente después de la adición. Por tanto, la macromolécula soluble en agua puede responder rápidamente a un aumento brusco en un líquido a tratar o un fallo de sedimentación de lodo durante el tratamiento de aguas residuales y, por tanto, el flujo de salida del lodo activado al agua tratada se puede evitar rápidamente. Dado que los flóculos formados son densos y tienen excelentes propiedades de sedimentación y consolidación, la separación sólido-líquido se puede realizar fácilmente y, por ello, el flujo de salida del lodo activado al agua tratada se puede evitar eficientemente con una operación simple. Además, se logra una gran mejora de la sedimentación por la adición de una pequeña cantidad del producto químico, la cantidad utilizada del producto químico se puede reducir y el tratamiento se puede realizar a bajo coste.

No existe ninguna limitación con respecto al momento de adicionar la macromolécula soluble en agua, pudiéndose ésta añadir en cualquier momento en el recorrido desde un tanque de aireación hasta un tanque de sedimentación. Por ejemplo, la macromolécula soluble en agua se puede añadir al tanque de aireación, a

un paso de comunicación entre el tanque de aireación y el tanque de sedimentación o en una parte del núcleo central del tanque de sedimentación. Entre el tanque de aireación y el tanque de sedimentación se puede disponer un tanque de floculación para añadirle la macromolécula soluble en agua. Cuando la macromolécula soluble en agua se añade al tanque de aireación, la mezcla se agita por aireación, de modo que no es necesaria una agitación especial. Cuando la macromolécula soluble en agua se añade al paso de comunicación entre el tanque de aireación y el tanque de sedimentación, la mezcla se agita lo suficiente durante el transporte del agua, de modo que no es necesaria una agitación especial.

La macromolécula soluble en agua se puede añadir de forma continua o intermitente. La macromolécula soluble en agua se puede añadir cuando la sedimentabilidad del lodo activado ha empeorado o se supone que va a empeorar.

Dado que la macromolécula soluble en agua tiene un peso molecular relativamente bajo, el producto de la misma se puede añadir como tal, o se puede añadir diluido con agua. En la presente invención, cuando se añade una solución de la macromolécula soluble en agua disuelta en agua, la macromolécula soluble en agua reacciona inmediatamente con el lodo. Por consiguiente, no es necesario prever un agitador adicional, e incluso cuando la solución de la macromolécula soluble en agua se añade directamente al recorrido de flujo del líquido se obtiene un efecto promotor de la sedimentación suficiente. Esto es preferible.

La cantidad de macromolécula soluble en agua añadida varía dependiendo de la concentración SS de la solución a tratar. La cantidad añadida de macromolécula soluble en agua con respecto a la cantidad de solución a tratar oscila generalmente entre 1 y 50 mg/l y preferiblemente entre 2 y 15 mg/l. La viscosidad reducida está generalmente en el intervalo de 0,1 a 6 dl/g y preferiblemente de 1 a 4 dl/g, tal como se ha descrito más arriba. El peso molecular medio ponderado de la macromolécula soluble en agua oscila entre 5.000 y 5.000.000 y preferiblemente entre 10.000 y 3.000.000.

El agente de tratamiento de la floculación de la presente invención se puede utilizar como agente auxiliar de destintado en un proceso para producir papel reciclado destintado. En un método para producir pulpa reciclada destintada, primero se añade la pasta de papel usado a agua que contiene una base, como hidróxido de sodio o silicato de sodio, y el papel usado se desfibra utilizando un desintegrador para obtener una suspensión de pulpa. En el método de la presente invención es preferible utilizar como agente de destintado un ácido graso superior o un aducto de óxido de etileno-óxido de propileno de un alcohol superior o un ácido graso superior en combinación. Cuando se utiliza un ácido graso superior, tal como ácido esteárico, como agente de destintado, es preferible añadir cloruro de calcio aguas arriba del dispositivo de flotación para precipitar estearato de calcio. Entre los agentes de destintado arriba indicados, se puede emplear de forma particularmente preferente un aducto de óxido de etileno-óxido de propileno de un alcohol superior. Preferiblemente, el agente de destintado, tal como un aducto de óxido de etileno-óxido de propileno de un alcohol superior, se añade a una amasadora. La tinta de impresión se puede separar de las fibras de pulpa amasando la suspensión de pulpa y el agente de destintado, tal como un aducto de óxido de etileno-óxido de propileno de un alcohol superior, en la amasadora. En este caso, los componentes de color se blanquean y la luminosidad de la pulpa reciclada puede aumentar. No existe ninguna limitación en cuanto al lugar de adición de peróxido de hidrógeno. Por ejemplo, el peróxido de hidrógeno se añade en la entrada de la amasadora o a una torre.

El agente de tratamiento de la floculación utilizado en la presente invención se añade a la suspensión de pulpa en el dispositivo de flotación o en un lugar aguas arriba del dispositivo de flotación. Ejemplos de lugares de adición aguas arriba del dispositivo de flotación incluyen una amasadora, una torre y un desintegrador. La cantidad de agente de tratamiento de la floculación añadido con respecto a la cantidad de suspensión de pulpa en el dispositivo de flotación oscila entre 0,5 y 500 mg/l y preferiblemente entre 5 y 100 mg/l. Si la cantidad del agente de tratamiento de floculación añadido con respecto a la cantidad de la suspensión de pulpa es inferior a 0,5 mg/l, puede resultar difícil obtener un efecto significativo de retirada de tinta, ceniza y brea. Si la cantidad del agente de tratamiento de floculación añadido con respecto a la cantidad de la suspensión de pulpa es superior a 500 mg/l, se genera una cantidad excesiva de espuma a partir de las fibras de pulpa, y el rendimiento

de la pulpa puede disminuir. La función de la macromolécula soluble en agua utilizada en la presente invención no es la propia función de retirar la tinta, sino la función de flocular la tinta y la ceniza separadas para retirarlas de las fibras de pulpa. Por tanto, el tratamiento de destintado se puede realizar eficazmente utilizando la macromolécula soluble en agua en combinación con un agente de destintado orgánico que incluye un ácido graso superior o un aducto de óxido de etileno-óxido de propileno de un alcohol superior o ácido graso superior, que tienen una excelente función de eliminación de tinta.

El agente de tratamiento de floculación utilizado en la presente invención se añade a la suspensión de pulpa y la suspensión de pulpa resultante se somete a flotación en el dispositivo de flotación. En el dispositivo de flotación se introducen burbujas de aire en la suspensión de pulpa que contiene la pulpa y la tinta. Después, la tinta se adhiere a las burbujas de aire, flota y se separa así de la pulpa. Cuando se añade un agente de destintado orgánico convencional para separar la tinta de las fibras de pulpa y después se realiza la flotación, la tinta y la ceniza separadas se mantienen en un estado disperso y no se eliminan fácilmente. Sin embargo, cuando se añade el agente auxiliar de destintado que contiene el agente de tratamiento de floculación utilizado en la presente invención y después se lleva a cabo la flotación, la tinta, la ceniza y la brea separadas se floculan formando flóculos y los flóculos se adhieren a las burbujas de aire, flotan y así se separan y descargan al exterior del sistema en forma de espuma. El agua se retira utilizando un extractor, etc. de la suspensión de pulpa de la que se han retirado los materiales extraños, tales como tinta, ceniza y brea, en el dispositivo de flotación. Después, la suspensión de pulpa resultante se suspende de nuevo en agua y la pulpa se lava utilizando un filtro. Dado que la tasa de eliminación de tinta de la pasta de papel usado de la pulpa reciclada producida utilizando el agente de tratamiento de floculación empleado en la presente invención es alta, la luminosidad del producto de papel producido mezclando la pulpa reciclada mejora y con ellos se puede mejorar la calidad del producto de papel. Por tanto, la relación de mezcla de la pulpa destintada puede aumentar, lo que supone una reducción del coste de la fabricación de papel. Ejemplos de papel a utilizar pueden incluir papel prensa, papel de calidad media, papel de uso doméstico y cartones. Éstos se pueden añadir a pulpa virgen o se pueden utilizar solos para algunas aplicaciones. Dado que se espera reducir el contenido en brea de la pulpa, se espera reducir la frecuencia de la aparición de problemas de depósitos de brea durante la fabricación de papel. El peso molecular medio ponderado del agente de tratamiento de floculación oscila entre 1.000 y 5.000.000 y preferiblemente entre 100.000 y 3.000.000.

El agente de tratamiento de la floculación de la presente invención es excelente en su función de reducir la adhesión de precipitados adhesivos, es decir, brea, generados durante los procesos de producción de pulpa y fabricación de papel arriba descritos, o de los materiales adhesivos pegajosos, tales como productos de encolado, ceras, aglutinantes de revestimiento, utilizados durante la producción de papel reciclado y en forma de partículas hidrófobas finas, a una secadora y a papel. El agente de tratamiento de la floculación también es excelente en la función de reducir defectos (manchas producidas por materiales adhesivos coagulados) sobre la superficie del papel producido después del secado. Dado que los materiales adhesivos son originalmente materiales hidrófobos, la unidad estructural de amidina en el agente de tratamiento de floculación de acuerdo con la presente invención es adsorbida fácilmente sobre los materiales adhesivos, lo que puede ser eficaz para prevenir la acción de impedimentos. Los enlaces de hidrógeno resultantes de la unidad estructural de vinilamina en la molécula también pueden facilitar la excelente acción de adsorción.

La cantidad de agente de tratamiento de floculación añadido a la pasta de papel oscila entre el 0,005 y el 0,2% en masa y preferiblemente entre el 0,01 y el 0,1% en masa, basado en la masa de la pasta de papel seca. Es preferible un método de adición que incluye añadir el agente de tratamiento de floculación a una suspensión de pasta de papel antes de la fabricación. Dado que se obtiene un efecto significativo añadiendo el agente de tratamiento de floculación directamente a la pasta de papel antes de la mezcla, es decir, a la pulpa de la materia prima, que es la causa principal de manchas, es preferible añadir el agente de tratamiento de floculación a la pulpa mecánica o destintada. Por ejemplo, el agente de tratamiento de floculación se añade directamente a una tina para pulpa de materia prima utilizada para tratamiento o se añade a un tubo de salida de la tina para pulpa de materia prima más que a una tina de mezcla en la que se mezclan diversos tipos de pulpa. El peso molecular, es decir, el peso molecular medio ponderado, del agente de tratamiento de floculación oscila entre

10.000 y 5.000.000. Si el peso molecular medio ponderado es inferior a 10.000, la capacidad de adsorción en los materiales adhesivos es baja. Si el peso molecular medio ponderado es superior a 5.000.000, la fuerza de floculación aumenta, lo que no es adecuado para el objetivo de la presente invención. El agente de tratamiento de la floculación de la presente invención se cationiza hidrolizando amida de ácido N-vinilcarboxílico con un  
5 ácido o una base para convertir los grupos amida en grupos amino. Cuando el agente de tratamiento de la floculación se utiliza como coagulante, el grado de hidrólisis, es decir, el grado de aminación, oscila preferiblemente entre el 10 y el 80 mol%, dependiendo de la materia prima a tratar y del objetivo previsto, tal como el tratamiento de materiales adhesivos o el control de brea.

El agente de tratamiento de la floculación de la presente invención se añade a una pasta de papel antes de la  
10 fabricación de papel para mejorar la retención, el drenaje o la fuerza del papel seco. El producto de papel al que se le aplica el agente de tratamiento de floculación puede ser cualquiera de los siguientes: papel de impresión general, papel de embalaje y el medio de recubrimiento y corrugación de papel corrugado. El pH durante la fabricación de papel es de 3 a 9. La cantidad de agente de tratamiento de la floculación añadido como agente reforzador del papel con respecto a la pasta de papel oscila entre el 0,1 y el 1% en masa, y  
15 preferiblemente entre el 0,2 y el 0,5% en masa. La cantidad de agente de tratamiento de floculación añadido como agente auxiliar de drenaje oscila entre el 0,01 y el 0,2% en masa, y preferiblemente entre el 0,02 y el 0,1% en masa. El punto de adición del agente reforzador de papel es, por ejemplo, una tina de máquina o un lugar aguas arriba de una bomba de abanico para añadir agua blanca. El lugar de adición del agente auxiliar de drenaje es, por ejemplo, un punto aguas arriba de la bomba de abanico para añadir agua blanca o un punto  
20 aguas arriba de una pantalla. Los productos químicos para la fabricación de papel utilizados convencionalmente se pueden emplear como tales junto con el agente de tratamiento de floculación sin ningún problema.

Cuando el agente de tratamiento de la floculación de la presente invención se utiliza en la industria de fabricación de papel, el peso molecular, es decir, el peso molecular medio ponderado, del agente de tratamiento de la floculación oscila entre 1.000.000 y 10.000.000 y se ajusta de acuerdo con el objetivo previsto.  
25 Específicamente, cuando el agente de tratamiento de floculación se utiliza como agente reforzador de papel, el peso molecular medio ponderado oscila entre 1.500.000 y 5.000.000, y preferiblemente entre 2.000.000 y 4.000.000. Cuando el agente de tratamiento de la floculación se utiliza como agente auxiliar de drenaje, el peso molecular medio ponderado oscila entre 3.000.000 y 10.000.000, y preferiblemente entre 5.000.000 y 7.000.000. Si el peso molecular medio ponderado es inferior a 3.000.000, el rendimiento en estas aplicaciones  
30 es insuficiente. Un peso molecular medio ponderado superior a 10.000.000 no es preferible para el agente auxiliar de drenaje, ya que causa un deterioro en la formación de papel. El agente de tratamiento de floculación utilizado como agente reforzador de papel tiene un peso molecular medio ponderado generalmente entre 1.000.000 y 6.000.000, y preferiblemente entre 2.000.000 y 5.000.000. Un agente de tratamiento de floculación de alto peso molecular, con un peso molecular medio ponderado de 6.000.000 o más, no es preferible, ya que  
35 causa un deterioro en la formación de papel. El grado de hidrólisis, es decir, el grado de aminación, del agente de tratamiento de floculación de la presente invención varía dependiendo de la materia prima a tratar y de las condiciones de fabricación de papel. Cuando el agente de tratamiento de floculación se utiliza como agente auxiliar de retención, el grado de aminación es preferiblemente del 10 al 30 mol%. Cuando el agente de tratamiento de floculación se utiliza como agente auxiliar de drenaje o como agente reforzador de papel, el  
40 grado de aminación es preferiblemente del 10 al 80 mol%.

Cuando el agente de tratamiento de floculación de la presente invención se añade a una pasta de papel antes de la fabricación de papel, se mejora la resistencia del papel húmedo. En este caso, el peso molecular, es decir, el peso molecular medio ponderado, de la macromolécula soluble en agua utilizada es de 10.000 a 5.000.000 y preferiblemente de 100.000 a 3.000.000. Un peso molecular medio ponderado inferior a 10.000 no es  
45 preferible, ya que la resistencia del papel húmedo es insuficiente. Un peso molecular medio ponderado superior a 5.000.000 no es preferible, ya que el poder de floculación es excesivamente alto y esto afecta a la formación de papel.

Ejemplos de productos de papel a los que se aplica el agente de tratamiento de la floculación de la presente invención incluyen papel tisú y toallitas de papel. El agente de tratamiento de la floculación también se puede

aplicar a productos de papel que deben ser resistentes cuando están en un estado donde se ha absorbido agua. El pH durante la fabricación de papel es de 3 a 9. No obstante, cuando una macromolécula soluble en agua que se disocia en el lado alcalino para formar una macromolécula catiónica se utiliza junto con el agente de tratamiento de la floculación, el agente de tratamiento de la floculación puede emplearse en una franja de pH superior. La cantidad añadida con respecto a la pasta de papel oscila entre el 0,05 y el 2,0% en masa, y preferiblemente entre el 0,1 y el 0,5% en masa. El lugar de adición es, por ejemplo, la tina de máquina o un punto aguas arriba de la bomba de abanico para añadir agua blanca. Los productos químicos para la fabricación de papel utilizados convencionalmente se pueden emplear como tales sin ningún problema.

En los procesos de fabricación de papel base para papel revestido, papel PPC, papel de alta calidad, cartones, papel prensa, etc., se utilizan diversos sistemas auxiliares de retención con el fin de mejorar la retención de las fibras finas, materiales de carga, etc. En un esquema de un sistema auxiliar de retención utilizado convencionalmente, aguas arriba y aguas abajo de la bomba de abanico y la pantalla utilizada en una etapa de cizalladura durante la fabricación de papel se añade un polímero soluble en agua basado en una acrilamida de alto peso molecular. Sin embargo, la retención se debe mantener y mejorar según los cambios en las condiciones de la fabricación del papel, como un aumento del contenido en fibras finas en la pasta de papel y un aumento en la proporción de partículas finas de carbonato de calcio empleadas como material de carga. Para mejorar la retención, en lugar del esquema en el que se utiliza un solo polímero se puede emplear un sistema de retención de dos componentes en el que se añade un material inorgánico o un polímero aniónico aguas abajo de la pantalla. Por ejemplo, en un esquema de adición, aguas arriba de la pantalla se añade un polímero catiónico de alto peso molecular, y aguas abajo de la pantalla se añade bentonita o sílice coloidal. En otro esquema, aguas arriba de la pantalla se añade un polímero catiónico como en el esquema anterior y aguas abajo de la pantalla se añaden partículas macromoleculares orgánicas aniónicas. Dado que se utilizan los dos componentes, puede ser necesario cambiar el equilibrio de adición de acuerdo con las condiciones de la fabricación de papel, siendo complicado controlar el balance de adición. Incluso cuando se utiliza la emulsión agua-en-aceite que incluye vinilamina de la presente invención sola, se supone que la retención mejora lo suficiente.

A continuación se utiliza la viscosidad intrínseca para expresar el peso molecular de la macromolécula soluble en agua obtenida mediante polimerización del monómero arriba descrito. La viscosidad intrínseca del polímero soluble en agua que constituye la emulsión agua-en-aceite oscila preferiblemente entre 10 y 20 dl/g, y de forma especialmente preferente entre 15 y 20 dl/g, medida en solución acuosa de NaCl 1N a 25°C. Si la viscosidad intrínseca es inferior a 10 dl/g, el efecto de mejora de la retención es bajo. Se supone que el efecto aumenta con el aumento de la viscosidad intrínseca. Sin embargo, prácticamente no se puede producir un polímero soluble en agua que tiene una viscosidad intrínseca superior a 20 dl/g. En este caso, el peso molecular medio ponderado de la macromolécula soluble en agua oscila entre 3.000.000 y 10.000.000 y preferiblemente entre 5.000.000 y 10.000.000. Si el peso molecular medio ponderado es inferior 3.000.000, el rendimiento del agente auxiliar de retención es insuficiente. Un peso molecular medio ponderado superior a 10.000.000 no causa ningún problema. Sin embargo, dado que el grado de polimerización de la macromolécula basada en vinilamina es difícil de aumentar, no se puede producir un polímero soluble en agua con un peso molecular medio ponderado superior a 10.000.000.

El lugar de adición del agente auxiliar de retención durante el proceso de fabricación de papel utilizando un producto químico de fabricación de papel que comprende la emulsión agua-en-aceite de la presente invención generalmente es un lugar aguas arriba o abajo de la bomba de abanico o de la pantalla utilizada en la etapa de cizalladura. La emulsión agua-en-aceite de la presente invención se añade en el mismo lugar de adición. Para mejorar la retención en la mayor medida posible con una baja proporción de adición es preferible añadir el agente auxiliar de retención.

En la producción de papel en la industria papelera se ha generalizado la fabricación de papel neutro, pudiéndose emplear como material de carga carbonato de calcio de bajo coste. Por tanto, se obtienen las ventajas de que se reducen los costes de producción y se pueden obtener productos de mayor calidad que los del papel ácido. Como la fabricación de papel neutro se ha generalizado, se está dando prevalencia a productos

químicos para la fabricación de papel más adecuados. En la fabricación de papel ácido se utiliza un producto de encolado basado en una colofonia ácida aniónica. Sin embargo, en la fabricación de papel neutro se reduce la cantidad de sulfato de aluminio utilizada añadida como agente de fijación para el producto de encolado basado en colofonia y, por tanto, se reduce el grado de fijación, produciéndose una situación donde no se logra un alto efecto de encolado. Por consiguiente, se han desarrollado productos de encolado catiónicos, productos de encolado de anhídrido alquenilsuccínico y productos de encolado de dímero de alquilceteno que no dependen del sulfato de aluminio y se fijan por sí mismos a las fibras de pulpa. No obstante, el anhídrido alquenilsuccínico se hidroliza fácilmente y, por tanto, debe ser emulsionado con un emulsionante en una instalación de fabricación de papel inmediatamente antes de utilizar el emulsionante y el agente de fijación, siendo la gestión del anhídrido alquenilsuccínico complicada. Se ha señalado que, cuando un producto de encolado de dímero de alquilceteno se fija sobre las fibras de pulpa, el producto de encolado tarda mucho tiempo en mostrar su efecto de encolado después de que el papel producido se haya secado, y que el producto de encolado es poco adecuado para la xerografía y la impresión por chorro de tinta. A diferencia de los productos de encolado de anhídrido alquenilsuccínico y los productos de encolado de dímero de alquilceteno, la gestión de un producto de encolado basado en colofonia no es complicada. Además, el producto de encolado basado en colofonia es adecuado para la impresión y se puede lograr un alto efecto de encolado. Por tanto, existe una demanda de uso de encolados neutros basados en colofonia para fabricar papel neutro. En consecuencia, en lugar del sulfato de aluminio utilizado convencionalmente como agente fijador para productos de encolado basados en colofonia, se han desarrollado diversos agentes de fijación de macromoléculas solubles en agua catiónicas. Para mejorar el grado de encolado se debe aumentar la proporción de adición del producto de encolado. Sin embargo, una porción no fija del producto de encolado causa problemas de brea, como la aparición de defectos y manchas en la fabricación de papel. Por tanto, existe una demanda de un producto de fijación de encolado más eficaz.

En la presente invención, la emulsión agua-en-aceite que incluye una polivinilamina de la presente invención se puede utilizar como único agente de fijación para el producto de encolado. Alternativamente se puede utilizar una combinación de la emulsión agua-en-aceite y otro producto químico de adición interna en la fabricación de papel. Específicamente se puede utilizar un material de carga, un agente reforzador de papel, sulfato de aluminio, un agente de control de brea, un colorante, un agente auxiliar de retención, un agente auxiliar de drenaje, etc.

Cuando se utiliza un encolado neutro basado en colofonia, se debe añadir sulfato de aluminio. Sin embargo, el uso del polímero catiónico o anfótero soluble en agua y reticulable basado en polimerización de vinilo de acuerdo con la presente invención permite mejorar la capacidad de fijación, de modo que se puede reducir la proporción de sulfato de aluminio añadida. El sulfato de aluminio se añade generalmente en una cantidad del 1,5 al 2% con respecto a la cantidad de pasta de papel, pero la cantidad añadida se puede reducir a una magnitud del 0,5 al 1,5%.

Preferiblemente, la emulsión agua-en-aceite que incluye una polivinilamina de la presente invención se añade junto con el producto de encolado basado en colofonia o después de la adición del producto de encolado basado en colofonia. Es preferible no añadir la emulsión agua-en-aceite antes de añadir el producto de encolado basado en colofonia, ya que la emulsión agua-en-aceite es consumida por impurezas aniónicas (basura aniónica) y productos químicos aniónicos de la fabricación de papel en las fibras de pulpa y la pasta de papel. El peso molecular medio ponderado de la polivinilamina utilizada oscila entre 1.000.000 y 10.000.000, y preferiblemente entre 2.000.000 y 6.000.000. Si el peso molecular medio ponderado es inferior a 1.000.000, el rendimiento de fijación de encolado es insuficiente.

No existe ninguna limitación con respecto a la pasta de papel utilizada para la fabricación de papel, pudiéndose utilizar la emulsión agua-en-aceite para papel prensa, papel de alta calidad, papel PPC, papel base para papel revestido, papel revestido ligero, cartones, etc.

*Ejemplos*

La presente invención se describirá a continuación más detalladamente por medio de ejemplos. Sin embargo, la invención no está limitada a los siguientes ejemplos siempre que no cambie la esencial de la invención.

Producción 1 de una emulsión agua-en-aceite de amida de ácido poli-N-vinicarboxílico

- 5 Un matraz separable de cuatro bocas de 500 ml equipado con agitador, tubo condensador de reflujo, termómetro y tubo de introducción de nitrógeno se cargó con 185,6 g de isoparafina con un punto de ebullición de 190°C a 230°C y se disolvieron en la isoparafina 13,0 g de un agente tensioactivo no iónico, Hypermer J1084 (fabricado por Croda). Por separado se recogieron y añadieron 166,4 g de N-vinilformamida (pureza: 99,8% en masa), 0,16 g de formato de sodio y 134,9 g de agua de intercambio iónico. La solución acuosa y el aceite se
- 10 mezclaron y emulsionaron durante 2 minutos bajo agitación utilizando un homomixer a 8.000 rpm. Mientras se agitaba la emulsión obtenida, la temperatura de la solución de monómero se mantuvo en el intervalo de 20 a 25°C, y el aire interior se sustituyó por nitrógeno durante 30 minutos. Después se añadieron 0,83 g (0,5% en masa con respecto al monómero) de un iniciador de polimerización, 2,2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo) (V-70, fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) para iniciar una reacción de
- 15 polimerización. La polimerización se desarrolló durante 12 horas manteniendo la temperatura en el intervalo de 20 a 25°C para completar la reacción. El producto se denomina PNVF-1.

Producción 2 de una emulsión agua-en-aceite de amida de ácido poli-N-vinicarboxílico

- Se produjo una emulsión agua-en-aceite de amida de ácido poli-N-vinicarboxílico por el mismo método que en la Producción 1 (de emulsión agua-en-aceite de amida de ácido poli-N-vinicarboxílico) excepto que los 0,16 g
- 20 de formato de sodio se cambiaron por 1,66 g de hipofosfito de sodio y que se utilizaron 133,4 g de agua de intercambio iónico. El producto se denomina PNVF-2.

*Ejemplo 1*

- 252,6 g de PNVF-1 y 12,6 g de polioxietilén estearil éter (EMULGEN 306P (HLB: 9,4), fabricado por Kao Corporation) se recogieron en un matraz separable de cuatro bocas de 500 ml equipado con agitador, tubo
- 25 condensador de reflujo, termómetro y embudo de adición, y la mezcla se agitó a 50°C para disolver y mezclar lo suficiente el polioxietilén estearil éter. Después de confirmar la disolución, la mezcla se calentó a 80°C y se añadieron 12,6 g de una solución acuosa al 20% en masa de clorhidrato de hidroxilamina. Después se añadieron gota a gota a través del embudo de adición 98,7 g de una disolución acuosa de hidróxido de sodio (pureza: 48% en masa) y se llevó a cabo una reacción de hidrólisis a 80°C durante 8 horas. Una vez completa
- 30 la reacción de hidrólisis, se añadieron 123,5 g de una disolución acuosa de ácido clorhídrico (pureza: 35% en masa) por el embudo de adición para neutralizar la mezcla. Después de la neutralización, se añadieron 20 g de polioxietilén alquil éter (HLB: 13,3) para obtener una emulsión agua-en-aceite de polivinilamina. La emulsión agua-en-aceite obtenida se denomina muestra-1. Se midió el pH de la muestra-1 a una concentración de un 1% en masa y se determinó la forma de la muestra-1 inmediatamente después de la producción y la forma
- 35 días después de la producción (almacenada a 25°C). El peso molecular medio ponderado de la muestra-1 se midió por un método de dispersión de luz estática, y su grado de aminación se midió con un método de titulación coloidal. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

*Ejemplo 2*

- Se obtuvo una emulsión agua-en-aceite de polivinilamina del mismo modo que en el Ejemplo 1, excepto que
- 40 no se llevó a cabo la neutralización con una disolución acuosa de ácido clorhídrico. La emulsión agua-en-aceite obtenida se denomina muestra-2. La Tabla 1 muestra la viscosidad intrínseca de la muestra-2 en una solución acuosa 1 mol/l de NaCl a 25°C, el pH de la muestra-2 en una concentración de un 1% en masa y su forma inmediatamente después de la producción y 30 días después de la producción (almacenada a 25°C).

*Ejemplo 3*

- 45 Se obtuvo una emulsión agua-en-aceite de polivinilamina del mismo modo que en el Ejemplo 2, excepto que los 98,7 g de disolución acuosa de hidróxido de sodio (pureza: 48% en masa) se sustituyeron por 123,5 g de

una disolución acuosa de ácido clorhídrico (pureza: 35% en masa). La emulsión agua-en-aceite obtenida se denomina muestra-3. La Tabla 1 muestra la viscosidad intrínseca de la muestra-3 en solución acuosa 1 mol/l de NaCl a 25°C, el pH de la muestra-3 en una concentración de un 1% en masa y su forma inmediatamente después de la producción y 30 días después de la producción (almacenada a 25°C).

#### 5 Ejemplo 4

Se obtuvo una emulsión agua-en-aceite de polivinilamina del mismo modo que en el Ejemplo 1, excepto que el polioxietilén estearil éter (EMULGEN 306P (HLB: 9,4), fabricado por Kao Corporation) se sustituyó por polioxietilén oleil éter (EMULGEN 409PV (HLB: 12,0), fabricado por Kao Corporation). La emulsión agua-en-aceite obtenida se denomina muestra-4. La Tabla 1 muestra la viscosidad intrínseca de la muestra-4 en una solución acuosa 1 mol/l de NaCl a 25°C, el pH de la muestra-4 en una concentración de un 1% en masa y su forma inmediatamente después de la producción y 30 días después de la producción (almacenada a 25°C).

#### Ejemplo 5

Se obtuvo una emulsión agua-en-aceite de polivinilamina del mismo modo que en el Ejemplo 1, excepto que el PNVF-1 se sustituyó por PNVF-2. La emulsión agua-en-aceite obtenida se denomina muestra-5. La Tabla 1 muestra la viscosidad intrínseca de la muestra-5 en una solución acuosa 1 mol/l de NaCl a 25°C, el pH de la muestra-5 en una concentración de un 1% en masa y su forma inmediatamente después de la producción y 30 días después de la producción (almacenada a 25°C).

#### Ejemplo 6

252,6 g de PNVF-1 y 12,6 g de polioxietilén estearil éter (EMULGEN 306P (HLB: 9,4), fabricado por Kao Corporation) se recogieron en un matraz separable de cuatro bocas de 500 ml equipado con agitador, tubo condensador de reflujo, termómetro y entrada de gas, y la mezcla se agitó a 50°C para disolver y mezclar lo suficiente el polioxietilén estearil éter. Después de confirmar la disolución, la mezcla se calentó a 80°C y se añadieron 12,6 g de una solución acuosa al 20% en masa de clorhidrato de hidroxilamina. Después se soplaron 20,2 g de gas amoníaco desde la entrada de gas y se dejó que fuera absorbido y luego se llevó a cabo una reacción de hidrólisis a 80°C durante 8 horas. Una vez completa la reacción de hidrólisis, se añadieron 86,4 g de una disolución acuosa de ácido clorhídrico (pureza: 35% en masa) por el embudo de adición para neutralizar la mezcla. Después de la neutralización, se añadieron 15,4 g de polioxietilén alquil éter (HLB: 13,3) para obtener una emulsión agua-en-aceite de polivinilamina. La emulsión agua-en-aceite obtenida se denomina muestra-6. La Tabla 1 muestra la viscosidad intrínseca de la muestra-6 en solución acuosa 1 mol/l de NaCl a 25°C, el pH de la muestra-6 en una concentración de un 1% en masa y su forma inmediatamente después de la producción y 30 días después de la producción (almacenada a 25°C).

#### Ejemplo 7

Se obtuvo una emulsión agua-en-aceite de polivinilamina del mismo modo que en el Ejemplo 6, excepto que los 20,2 g de gas amoníaco se sustituyeron por 30,3 g de gas cloruro de hidrógeno y que no se realizó una neutralización después de la producción. La emulsión agua-en-aceite obtenida se denomina muestra-7. La Tabla 1 muestra la viscosidad intrínseca de la muestra-7 en solución acuosa 1 mol/l de NaCl a 25°C, el pH de la muestra-7 en una concentración de un 1% en masa y su forma inmediatamente después de la producción y 30 días después de la producción (almacenada a 25 °C).

#### Ejemplo Comparativo 1

La reacción se llevó a cabo del mismo modo que en el Ejemplo 2, excepto que no se añadió el polioxietilén estearil éter (EMULGEN 306P (HLB: 9,4), fabricado por Kao Corporation). Sin embargo, durante la reacción de hidrólisis se produjo una solidificación y no se obtuvo una emulsión agua-en-aceite de polivinilamina estable. El producto se denomina comparación-1 y la Tabla 1 muestra su forma inmediatamente después de la producción y 30 días después de la producción (almacenada a 25°C).

Ejemplo Comparativo 2

Se obtuvo una emulsión agua-en-aceite de polivinilamina del mismo modo que en el Ejemplo 3, excepto que no se añadió polioxietilen estearil éter (EMULGEN 306P (HLB: 9,4), fabricado por Kao Corporation). La emulsión agua-en-aceite obtenida se denomina comparación-2. La Tabla 1 muestra la viscosidad intrínseca de la comparación-2 en solución acuosa 1 mol/l de NaCl a 25°C, el pH de la comparación-2 en una concentración de un 1% en masa y su forma inmediatamente después de la producción y 30 días después de la producción (almacenada a 25°C).

Ejemplo Comparativo 3

La reacción se llevó a cabo del mismo modo que en el Ejemplo 1, excepto que el polioxietilen estearil éter (EMULGEN 306P (HLB: 9,4), fabricado por Kao Corporation) se sustituyó por monoestearato de polioxietilensorbitano (RHEODOL TW-S106V, fabricado por Kao Corporation). Sin embargo, durante la reacción de hidrólisis se produjo una solidificación y no se obtuvo una emulsión agua-en-aceite de polivinilamina estable. El producto se denomina comparación-3 y la Tabla 1 muestra su forma inmediatamente después de la producción y 30 días después de la producción (almacenada a 25°C).

Ejemplo Comparativo 4

La reacción se llevó a cabo del mismo modo que en el Ejemplo 1, excepto que el polioxietilen estearil éter (EMULGEN 306P (HLB: 9,4), fabricado por Kao Corporation) se sustituyó por polioxietilen estearil éter (EMULGEN 350 (HLB: 17.8), fabricado por Kao Corporation). Sin embargo, inmediatamente después de la adición del polioxietilen estearil éter se produjo una solidificación y no se obtuvo una emulsión agua-en-aceite de polivinilamina estable. El producto se denomina comparación-4.

Tabla 1

	Hidrólisis base/ácido	Agente tensioactivo coexistente	Peso molecular ponderado	pH de la solución acuosa	Grado de aminación	Forma inmediatamente tras producción	Forma 30 días tras la producción
Muestra-1	NaOH (ac)	EMULGE N 306P	640	6,8	36	EM líquida	EM líquida
Muestra-2	NaOH (ac)	EMULGE N 306P	600	14	57	EM líquida	EM líquida
Muestra-3	HCl (ac)	EMULGE N 306P	540	0,5	68	EM líquida	Precipitado sólido
Muestra-4	NaOH (ac)	EMULGE N 409PV	400	6,8	45,0	EM líquida	EM líquida
Muestra-5	NaOH (ac)	EMULGE N 306P	100	6,8	88	EM líquida	EM líquida
Muestra-6	NH <sub>3</sub> (g)	EMULGE N 306P	700	8,1	52	EM líquida	EM líquida
Muestra-7	HCl (ac)	EMULGE N 306P	230	0,5	75	EM líquida	Precipitado sólido
Comparación-1	NaOH (ac)	NINGUNO	NO MEDIBLE	NO MEDIBLE	-	Solidificada	Solidificada
Comparación-2	HCl (ac)	NINGUNO	550	0,5	60	EM líquida	Solidificada
Comparación-3	NaOH (ac)	RHEDOL TW-S106V	NO MEDIBLE	NO MEDIBLE	-	Solidificada	Solidificada
Comparación-4	NaOH (ac)	EMULGE N 350	NO MEDIBLE	NO MEDIBLE	-	Solidificada	Solidificada

NaOH (ac): Solución acuosa de hidróxido de sodio. HCl (ac): Solución acuosa de ácido clorhídrico. NH<sub>3</sub> (g): Gas de amoniaco.  
HCl (g): Gas de cloruro de hidrógeno  
pH de la solución acuosa: pH de una solución acuosa al 1,0% en masa 30 minutos después de la disolución.  
Grado de aminación: Relación molar (mol%) en relación con la N-vinilformamida cargada.  
Peso molecular: x 10<sup>4</sup>.

Ejemplo 8

Un lodo fresco mixto (propiedades de lodo, pH: 6,6, SS: 23,800 mg/l) generado en una planta de tratamiento de aguas residuales se sometió a una prueba de filtración por floculación utilizando un deshidratador centrífugo y a una prueba de compresión. En un vaso de precipitados de 300 ml de polipropileno se dispusieron 200 ml del lodo. Después se añadió una solución de una muestra-1 a muestra-4 y muestra-6 indicadas en la Tabla 1 en una cantidad del 0,7% en masa con respecto a los sólidos de la dispersión de lodo. La mezcla se transfirió a otro vaso de precipitados y este procedimiento se repitió 20 veces para agitar la mezcla, y así se floculó. Después se observó el tamaño de los flóculos y se utilizó un vaso de precipitados con un filtro de malla 60 para examinar la tasa de filtración. Tras la filtración, los flóculos se sometieron a deshidratación en prensa a una presión de compresión de 1 kgf/cm<sup>2</sup> durante 30 segundos y se determinó el contenido de agua de la torta deshidratada. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo Comparativo 5

Se analizaron la comparación-2 indicada en la Tabla 1, la comparación-5 (acrilamida/ cloruro de acrililoiloxietiltrimetilamonio = un copolímero 40 mol% / 60 mol%, peso molecular medio ponderado: 6.000.000), y la comparación-6 (polvo de polivinilamina comercial, neutralizado con ácido clorhídrico, grado de aminación en relación con la N-vinilformamida: 55 mol%, peso molecular medio ponderado: 5.500.000). Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

Ejemplo 8	Nombre de la muestra	Diámetro de flóculo	Cantidad de filtrado después de 20 segundos	Contenido de agua
1	Muestra-1	1,5	155	72,4
2	Muestra-2	1,9	180	71,5
3	Muestra-3	1,8	170	71,8
4	Muestra-4	1,6	167	72,0
5	Muestra-6	1,9	185	71,6
Ej. comparativo 5				
1	Comparación-2	1,5	153	74,6
2	Comparación-5	1,8	175	73,8
3	Comparación-6	1,2	148	75,5
Diámetro de flóculo: mm. Cantidad de filtrado: ml. Contenido de agua: % en masa.				

Se comprobó que los agentes de deshidratación de lodo que comprenden las emulsiones agua-en-aceite de la presente invención mostraban efectos al menos comparables a los del polvo de polivinilamina comercial. En la muestra-1, en la que el grado de aminación era bajo, sus efectos eran ligeramente bajos.

Ejemplo 9

Un vaso de precipitado de 300 ml se cargó con 200 ml de una solución de colorante (que contenía 50 ppm de colorante directo, Alphanol Fast Brilliant Red) y una muestra-4, muestra-5 y muestra-7 indicadas en la Tabla 1 se añadió en una cantidad de 50 ppm o 100 ppm con respecto a la solución de colorante. La mezcla se agitó utilizando un agitador a 100 rpm durante 60 segundos y después se añadió sulfato de aluminio en una cantidad de 100 ppm con respecto a la mezcla. La mezcla resultante se agitó 60 segundos y finalmente se añadió un floculante aniónico (grado de anionización: 20 mol%, poli(acrilamida), peso molecular medio ponderado: 12.000.000) en una cantidad de 1 ppm con respecto a la mezcla. La mezcla resultante se agitó durante 60 segundos y después se dejó reposar durante 60 segundos. Luego se midió la absorbancia del sobrenadante utilizando un espectrofotómetro (UV1600, fabricado por Shimadzu Corporation, para la medición se utilizó una longitud de onda de 660 nm). La tasa de decoloración es un valor obtenido restando del 100 (%) la absorbancia del sobrenadante de la solución tratada dividida entre la absorbancia de la solución de colorante antes del tratamiento. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo Comparativo 6

5 El mismo procedimiento que en el Ejemplo 9 se repitió para analizar la comparación-7 (condensado de dicianidamida/formalina), la comparación-8 (condensado de dimetilamina/pentaetilenhexamina/epiclorohidrina, peso molecular medio ponderado: 500.000) y la comparación-6 (polvo de vinilamina comercial, neutralizado con ácido clorhídrico, grado de aminación relativo a N-vinilformamida: 65 mol%, peso molecular medio ponderado: 3.000.000) Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3

Ejemplo 9	Nombre de la muestra	Tasa de decoloración	
		Cantidad añadida: 50	Cantidad añadida: 100
1	Muestra-4	96,5	97,6
2	Muestra-5	97,7	98,8
3	Muestra-7	97,0	98,0
Ej. Comparativo 6			
1	Comparación-7	90,2	96,3
2	Comparación-8	88,1	91,5
3	Comparación-9	89,0	94,5
Cantidad añadida: ppm con respecto a la solución. Tasa de decoloración: %			

10 Se comprobó que los agentes de tratamiento de efluentes de colorante que comprenden las emulsiones agua-aceite de la presente invención mostraban efectos al menos comparables a los del polvo de polivinilamina comercial. Los agentes de tratamiento de efluentes de colorante mostraban efectos mayores que los de la comparación-7 (condensado de dicianidamida/formalina) y la comparación-8 (condensado de dimetilamina/pentaetilenhexamina/epiclorohidrina).

Ejemplo 10

15 1.000 ml de lodo activado, que tenía una concentración MLSS de 3.500 mg/l y un SVI de 250 (ml/g) y con una baja sedimentabilidad que causaba problemas de flujo de salida en un tanque de sedimentación, se recogieron de un tanque de aireación en un cilindro graduado de 1.000 ml. Una muestra-4, muestra-5 y muestra-7 indicadas en la Tabla 1 se añadió en una cantidad de 7 mg/l con respecto a la dispersión de lodo activado. La mezcla se agitó invirtiendo el cilindro graduado 5 veces y después dejándolo reposar. Con el fin de comparar la sedimentabilidad de las dispersiones de lodo activado, después de 5 minutos se midió el volumen por encima de una superficie de separación de sedimentación (el volumen de una región dispersada y no sedimentada). Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo Comparativo 7

25 El mismo procedimiento que en el Ejemplo 10 se repitió para añadir, al lodo activado, un coagulante basado en poliamina (comparación-8, peso molecular medio ponderado: 500.000), un polímero de cloruro de dimetildialilamonio (comparación-9, peso molecular medio ponderado: 500.000) y un floculante macromolecular basado en polímero en forma de polvo (comparación-10, un copolímero de cloruro de acrilolioxietiltrimetilamonio/acrilamida, tasa de copolimerización catiónica: 70 mol%, peso molecular medio ponderado: 1.000.000) en una cantidad de 7 mg/ml con respecto a la dispersión de lodo activado. Para comparar la sedimentabilidad de las dispersiones de lodo activado, después de 5 minutos se midió el volumen por encima de la superficie de separación de sedimentación (el volumen de la región dispersada y no sedimentada). El coagulante basado en poliamina y el coagulante de tipo sal dialilamónica se añadieron como tales y el floculante macromolecular en polvo se añadió en forma de solución acuosa al 0,2% en masa. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4

Ejemplo 10	Nombre de la muestra	Cantidad añadida	Volumen de sobrenadante después de reposar 5 min.
1	Muestra-4	7	500
2	Muestra-5	7	460
3	Muestra-7	7	400
E. Comparativo 7			
1	Comparación-8	7	230
2	Comparación-9	7	300
3	Comparación-10	7	320
4	No añadido	-	180
Cantidad añadida: con respecto a la dispersión de lodo (mg/l), volumen por encima de la superficie de separación de sedimentación (ml).			

Se comprobó que los agentes de sedimentación de lodo que comprenden las emulsiones agua-en-aceite de la presente invención mostraban efectos mayores que los de las comparaciones-8 a 10.

#### 5 Ejemplo 11

En un proceso de producción de pulpa reciclada en el que se llevó a cabo un tratamiento de destintado en papel de periódico y las hojas se utilizaron como pasta de papel usado, se recogió una suspensión de pulpa de una entrada de un dispositivo de flotación y se sometió a una prueba de destintado utilizando un comprobador de flotación experimental. En la etapa de destintado en la que se recogió la suspensión, en un desintegrador se añadieron 1,5 g de hidróxido de sodio, 3 g de silicato de sodio y 0,3 g de un agente de destintado basado en un alcohol superior a 100 g de la pasta de papel usado, y en una entrada de una amasadora se añadieron 3,3 g de peróxido de hidrógeno. La suspensión de pulpa tenía una concentración de sólidos en suspensión de 7.200 mg/l, una concentración de brea de 850 mg/l, un contenido de ceniza de 1.800 mg/l, una relación de ceniza de un 27% en masa en relación con los sólidos presentes en la suspensión, y un pH de 9,7. La suspensión de pulpa recogida se mantuvo a 30°C y una muestra-4, muestra-5 y muestra-7 de la macromolécula soluble en agua de la presente invención, producida en los Ejemplos de Síntesis, se añadió en una cantidad de 30 mg/l en relación con la suspensión de pulpa. Después, la mezcla se trató utilizando el comprobador de flotación experimental durante 2,5 minutos. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

La concentración de pulpa se calculó restando la concentración de componentes inorgánicos. La cantidad de espuma se restó de la cantidad de la suspensión recogida y el valor resultante se utilizó como la cantidad neta de pulpa recogida. La cantidad neta de pulpa recogida se utilizó como línea base y se calculó el rendimiento de la pulpa. La cantidad de brea en la suspensión de papel reciclado se determinó extrayendo la brea con cloroformo. La blancura del papel reciclado destintado obtenido se determinó como se indica a continuación. Se fabricó papel utilizando una máquina de fabricación de hojas de papel manual. Después de secar el papel, la blancura se midió utilizando un comprobador de blancura Hunter. Luego se realizó una comparación de la blancura. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

#### Ejemplo Comparativo 8

El mismo procedimiento que en el Ejemplo 11 se repitió para analizar la comparación-11 (polímero de cloruro de dimetildialilamonio, peso molecular medio ponderado: 500.000) y la comparación-12 (polímero de cloruro de metacrililoxiethyltriamonio, peso molecular medio ponderado: 1.000.000). Los resultados se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5

Ej. 11	Nombre de la muestra	Cantidad añadida	Rendimiento de papel reciclado	Concentración de lodo	Blancura	Contenido de ceniza en papel reciclado destintado
1	Muestra-4	30	93,5	280	71,0	10,5
2	Muestra-5	30	90,1	235	73,5	8,0
3	Muestra-7	30	90,5	220	74,5	9,8
Ejemplo Comparativo 8						
1	Comp. -11	30	86,0	3151	68,0	15,0
2	Comp. -12	30	83,5	340	62,3	14,1
3	No añadido	-	77,9	600	60,5	13,0
Cantidad añadida: mg/l. Rendimiento de papel reciclado: %.						
Concentración de brea: mg/l. Blancura del papel reciclado: utilizando un comprobador de blancura Hunter.						
Contenido de ceniza del papel reciclado: % en masa.						

Se comprobó que los agentes auxiliares de destintado que comprenden las emulsiones agua-en-aceite de la presente invención y que son utilizados para el proceso de producción de papel reciclado destintado mostraban efectos al menos comparables a los de la comparación-11 (polímero de cloruro de dimetildialilamonio) y la comparación-12 (polímero de cloruro de metacrililoixietiltriamonio).

Ejemplo 12:

#### *Adición de producto químico y producción de hoja húmeda*

Una pasta de papel para papel base de recubrimiento (compuesto principalmente por cartones corrugados usados) se utilizó como pasta de papel de ensayo. Una muestra-4, muestra-5 y muestra-7 de la macromolécula soluble en agua utilizada en la presente invención se añadió a la pasta en una cantidad de un 0,03% con respecto a la pasta de papel seca, y la mezcla se agitó durante 1 minuto. Después, la mezcla se filtró a través de un filtro de papel circular con un diámetro de 90 mm (Whatman nº 41, las partículas de 20 a 25 µm o más quedaban retenidas) durante 5 minutos. El filtro de papel se despegó de la pasta después de la filtración y se utilizó una hoja húmeda independiente. La superficie de la hoja húmeda independiente que no estaba orientada hacia el filtro de papel se utilizó como superficie de medición. La cantidad de filtrado se determinó calculando la concentración de pasta utilizada, de modo que la hoja húmeda obtenida tenía un peso base de 150 g/m<sup>2</sup> en un área con un diámetro de 90 mm, y se recogió. La hoja húmeda, en la que la superficie que no estaba en contacto con el filtro de papel se utilizó como superficie de medición, se laminó sobre una placa SUS para transferir objetos adhesivos sobre la superficie de medición al medio. Después, un filtro de papel grueso se laminó sobre la superficie de la hoja húmeda opuesta a la superficie adherida a la placa SUS (grosor: 0,1 mm) y el laminado se dispuso en una máquina de prensa para aplicar una presión de 410 KPa durante 5 minutos.

A continuación, la placa SUS con la hoja húmeda laminada sobre la misma se dispuso en un secador rotativo y se calentó a 105°C durante 6 minutos. En este caso, la placa SUS se dispuso sobre un lado de cilindro del secador rotativo y la hoja húmeda transferida se dispuso sobre un lado de fieltro.

#### *Cantidad total y número total de objetos adhesivos transferidos*

Después de calentamiento, se seleccionaron arbitrariamente 20 porciones de la superficie (diámetro: 90 mm) de la placa SUS sobre la que estaban adheridos objetos adhesivos de la hoja húmeda, se tomaron imágenes de las regiones seleccionadas bajo microscopio estereoscópico utilizando una cámara digital y se almacenaron en un ordenador. Después se utilizó el *software* de procesamiento de imágenes (IMAGE-PRO PLUS Ver. 5.0, Media Cybernetics, Inc.) para ajustar las fijaciones de intervalo de valores RGB y se extrajeron las partículas objetivo. La extracción se realizó de nuevo sobre los objetos adherentes extraídos bajo las condiciones óptimas para el tamaño, la relación de los semiejes mayores con respecto a los semiejes menores, la cantidad y el área de poros, para distinguir así la brea adhesiva de las fibras y otros objetos adherentes. Las partículas extraídas se utilizaron

para medir el área total de la brea adhesiva y la cantidad total de las partículas, y los resultados se convirtieron a valores por 1 m<sup>2</sup>. Los resultados se muestran en la Tabla 6.

Ejemplo Comparativo 9

5 El análisis arriba indicado se realizó en la comparación-12 (polímero de cloruro de metacrililoietiltrimonio, peso molecular medio ponderado: 1.000.000) y la comparación-8 (condensado de dimetilamina/pentaetilenhexamina/epiclorohidrina, peso molecular medio ponderado: 5.000). Los resultados se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6

Ejemplo 12	Nombre de la muestra	Ítem medido (unidad)			
		Cantidad de brea adhesiva transferida térmicamente	Área total de de brea transferida térmicamente	Demanda catiónica de filtrado	Turbidez
		piezas/m <sup>2</sup>	mm/m <sup>2</sup>	µeq/l	NTU
1	Muestra-4	69000	3400	36	350
2	Muestra-5	60000	2900	30	300
3	Muestra-7	61000	3000	33	340
Ejemplo Comparativo 9					
1	Comparación-8	-	4800	47	460
2	Comparación-12	121000	5100	52	500
3	No añadido	150000	6000	57	550

10 Se comprobó que la cantidad de brea adhesiva y el área total de la brea adhesiva se redujeron con los coagulantes que comprenden las emulsiones agua-en-aceite de la presente invención y, por tanto, se obtuvieron grandes efectos de reducción de brea adhesiva gruesa. Sin embargo, en la comparación-12 y la comparación-8, aunque la turbidez y la demanda catiónica se redujeron, los resultados de la medición de brea adhesiva gruesa mediante el método de transferencia térmica mostraron que los efectos de reducción eran menores que los  
15 obtenidos con las macromoléculas solubles en agua de la presente invención.

Ejemplo 13

Una pulpa kraft de hoja blanqueada (LBKP) se batió de modo que su refinado para norma canadiense era de 400 ml y se utilizó para preparar una suspensión de pulpa con una concentración de un 0,75%. Una muestra-4, muestra-5 y muestra-7 arriba preparadas se añadió a la suspensión de pulpa en una cantidad del 0,3% al 0,6%  
20 en términos de sólidos con respecto al peso seco de la pulpa. Después, la mezcla se agitó durante 1 minuto y se fabricó papel utilizando una máquina de fabricación de papel manual TAPPI estándar. El papel obtenido se sometió a deshidratación en prensa y después se secó a 110°C durante 4 minutos para obtener papel hecho a mano con un peso base por metro cuadrado de 60±1 g/m<sup>2</sup>. El alargamiento de rotura en húmedo del papel obtenido se midió de acuerdo con JIS-P8135. Los resultados se muestran en la Tabla 7.

25 Ejemplo Comparativo 10

El mismo procedimiento que en el Ejemplo 13 se repitió para analizar la comparación-13 (resina modificada con poliamina poliamida/epiclorohidrina) y la comparación-14 (polvo de polivinilamina comercial, neutralizado con ácido clorhídrico, grado de aminación en términos de N-vinilformamida: 75 mol%, peso molecular 2.000.000). Los resultados se muestran en la Tabla 7.

30

TABLA 7

Ejemplo 13	Nombre de la muestra	Alargamiento de rotura en húmedo	
		0,30%	0,60%
1	Muestra-4	0,75	0,85
2	Muestra-5	0,72	0,83

Ejemplo 13	Nombre de la muestra	Alargamiento de rotura en húmedo	
		0,30%	0,60%
3	Muestra-7	0,74	0,83
Ejemplo Comparativo 10			
1	Comparación-13	0,83	0,95
2	Comparación-14	0,67	0,75
3	No añadido	0,55	-
Proporción de adición: % en masa con respecto a la pulpa seca. Alargamiento de rotura en húmedo: Km.			

Se comprobó que los agentes reforzadores de papel húmedo que comprenden las emulsiones agua-en-aceite de la presente invención mostraban efectos esencialmente comparables a los de la comparación-13 (resina modificada con poliamina poliamida/epiclorohidrina). Además, se comprobó que los efectos de los agentes reforzadores de papel húmedo eran superiores a los de la comparación-14 (polvo de polivinilamina comercial).

#### Ejemplo 14

Una pulpa kraft de hoja blanqueada (LBKP) se batió de tal modo que su refinado para norma canadiense (CSF) era de 400 ml, y la concentración de una suspensión de pulpa se ajustó a un 1% en masa. Se recogió una cantidad prescrita de la suspensión de pulpa. Después, mientras la suspensión de pulpa recogida se agitaba a una velocidad de agitación de 500 rpm, se añadieron a intervalos de 10 segundos carbonato de calcio (TP-121, fabricado por OKUTAMA KOGYO Co., Ltd.) en una cantidad de un 10%, sulfato de aluminio en una cantidad de un 1%, un producto de encolado de colofonia neutra (producto comercial) en una cantidad de un 0,35%, y la muestra-2, la muestra-4, la muestra-5 y la muestra-7 en una cantidad de un 0,04% con respecto a la pulpa seca. La mezcla se agitó durante 15 segundos después de añadir el agente de fijación. Después se añadió un agente auxiliar de retención (poliacrilamida catiónica, grado de cationización: 25 mol%, peso molecular medio ponderado: 15.000.000) en una cantidad de 100 ppm, y la mezcla se agitó durante 30 segundos. Luego se utilizó una máquina de fabricación de papel manual TAPPI estándar (con una malla metálica 60) para producir papel con un peso base de 60 g/m<sup>2</sup>. El pH durante la fabricación de papel era de 7,0. El papel húmedo fabricado se sometió a deshidratación en prensa utilizando una prensa a 4,1 kgf/cm<sup>2</sup> durante 5 minutos y se secó utilizando una secadora de tambor giratorio a 105°C durante 3 minutos, y se llevó a cabo un control de humedad durante 18 horas bajo las condiciones de 25°C y 65% HR. Después se midieron el grado de encolado stockigt (JISP8122) y el índice de formación del papel. El índice de formación se midió utilizando un "3-D Sheet Analyzer" fabricado por M/K System Inc. Cuanto mayor es este valor, mejores son las propiedades de formación. Los resultados se muestran en la Tabla 8.

#### Ejemplo Comparativo 11

El mismo procedimiento que en el Ejemplo 14 se repitió utilizando la misma suspensión de pulpa que en el Ejemplo 14 para producir papel sin añadir ningún agente de fijación de encolado o añadiendo una de la comparación-15 (producto comercial, cloruro de polidimetildialilamonio, peso molecular medio ponderado: 1.000.000) y comparación-16 (polvo de polivinilamina comercial, neutralizado con ácido clorhídrico, grado de aminación en términos de N-vinilformamida: 80 mol%, peso molecular medio ponderado: 2.500.000) en una cantidad de un 0,04% en relación con la pulpa seca. Después se midieron el grado de encolado stockigt y el índice de formación del papel. Los resultados se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8

Ejemplo 14	Nombre de la muestra	Grado de encolado stockigt	Índice de formación
1	Muestra-2	19	58,5
2	Muestra-4	20	60,0
3	Muestra-5	26	61,2
4	Muestra-7	22	60,5
Ejemplo Comparativo 11			

Ejemplo 14	Nombre de la muestra	Grado de encolado stockigt	Índice de formación
1	Comparación-15	20	60,3
2	Comparación-16	17	58,0
3	No añadido	0	63,5

Se comprobó que los agentes de fijación de encolado que comprenden las emulsiones agua-en-aceite de la presente invención mostraban efectos sustancialmente comparables a los de la comparación-15 (producto comercial, cloruro de polidimetildialilamonio) y la comparación-16 (polvo de polivinilamina comercial).

5 Ejemplo 15

Se recogió una suspensión de pulpa LBKP (CSF: 400 ml) de un 0,5% en masa de modo que el peso base de una hoja de papel producida era de 80 g/m<sup>2</sup>. Mientras se agitaba la suspensión, se añadió una suspensión de carbonato de calcio precipitado en una cantidad de un 30% en masa con respecto a la LBKP, añadiéndose después la muestra-3, la muestra-4, la muestra-5 y la muestra-7 en una cantidad de un 0,25% en masa o un 10 0,5% en masa con respecto a la pulpa. Por último, se añadió una macromolécula soluble en agua basada en acrílico de alto peso molecular (basada en poliácridamida, peso molecular medio ponderado: 18.000.000, equivalente catiónico: 2,09 meq/g) como agente auxiliar de rendimiento en una cantidad de un 0,03% con respecto a la pulpa.

15 La pulpa resultante se sometió a la fabricación del papel utilizando una máquina de hojas TAPPI estándar de 1/16 m<sup>2</sup> para obtener papel húmedo. El papel húmedo obtenido se comprimió a 3,5 kg/m<sup>2</sup> durante 5 minutos y después se secó a 100°C durante 2 minutos, llevándose a cabo después un control de humedad bajo unas condiciones de 20°C y un 65% HR. Después se midieron el peso base (g/m<sup>2</sup>) y el grosor (mm) del papel con un contenido de humedad controlada y se determinó la densidad del papel mediante el peso base/grosor. Una vez medida la resistencia a la tracción del papel, se calculó su alargamiento hasta rotura (JIS-P8113). La resistencia a la tracción (JAPAN-TAPPI-No.18-1: 2000) se midió utilizando un TENSILON-RTC-1210A fabricado por 20 ORIENTEC Co., Ltd., a una velocidad de transferencia de 20 mm/min. El contenido en ceniza del papel se midió calcinándolo a 525°C. Otra parte del papel se utilizó para medir la luminosidad ISO (JIS, 8148: 2001) utilizando un nitómetro (colorímetro de tipo espectrofotómetro, Color Touch PC, fabricado por Technidyne corporation). Los resultados se muestran en la Tabla 9.

25 Ejemplo Comparativo 12

El mismo procedimiento del Ejemplo 15 se repitió para fabricar papel utilizando la comparación-17 (agente reforzador de papel anfótero basado en poliácridamida comercial, grado de cationización: 8 mol%, grado de anionización: 5 mol%, peso molecular medio ponderado: 3.000.000) y la comparación-16 (polvo de polivinilamina comercial, neutralizado con ácido clorhídrico, grado de aminación en términos de N-vinilformamida: 80 mol%, 30 peso molecular medio ponderado: 2.500.000). Después se midió la calidad del papel. Los resultados se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9

Ej. 15	Nombre de la muestra	Cantidad producto químico añadido	Grosor (mm)	Densidad (g/m <sup>3</sup> )	Blancura	Alargamiento de rotura (km)	Contenido en ceniza del papel (%)
1	Muestra-3	0,25	0,152	0,528	90,85	6,70	26,8
		0,5	0,152	0,528	90,85	7,20	27,1
2	Muestra-4	0,25	0,152	0,528	90,85	6,80	26,7
		0,5	0,152	0,528	90,85	7,23	27,5
3	Muestra-5	0,25	0,152	0,529	90,85	6,72	27,0
		0,5	0,151	0,530	90,77	7,22	27,1
4	Muestra-7	0,25	0,151	0,529	90,90	6,84	26,9
		0,5	0,151	0,530	90,88	7,31	27,5

Ej. 15	Nombre de la muestra	Cantidad producto químico añadido	Grosor (mm)	Densidad (g/m <sup>3</sup> )	Blancura	Alargamiento de rotura (km)	Contenido en ceniza del papel (%)
Ejemplo Comparativo 12							
1	Comparación-17	0,25	0,151	0,529	90,79	6,80	27,7
		0,5	0,151	0,529	90,76	7,20	26,9
2	Comparación-16	0,25	0,152	0,528	90,87	6,60	26,6
		0,5	0,152	0,528	90,85	6,95	27,1
3	No añadido	-	0,153	0,527	90,91	5,85	26,4
Grosor: mm. Densidad: g/m <sup>3</sup> . Blancura: adimensional. Alargamiento de rotura: Km. Contenido en ceniza del papel: % en masa en relación con el papel.							

Los agentes reforzadores de papel que comprenden las emulsiones agua-en-aceite de la presente invención mostraban efectos básicamente comparables a los de la comparación-17 (agente reforzador de papel anfótero basado en poliacrilamida comercial). Además, se comprobó que los agentes reforzadores de papel tenían un mayor efecto a los de la comparación-16 (polvo de polivinilamina comercial).

Ejemplo 16

Se llevó a cabo un ensayo para medir la tasa de retención utilizando un dispositivo de ensayo de jarras dinámico Britt. Se utilizó una malla 200. La pasta utilizada era en una pasta de papel de periódico con una concentración de sólidos del 1,0% en masa y que contenía componentes de ceniza como carbonato de calcio precipitado en una cantidad de un 35,4% con respecto a los sólidos. Los valores de las propiedades físicas de la pasta de papel son las siguientes: el pH es 7,2 y la demanda catiónica de un filtrado a través de un filtro de papel Whatman nº 41 medida utilizando un tipo PCD-03 fabricado por MUTEK Co., Ltd., es de 0,004 mew/l. Después, la pasta de papel se agitó a una velocidad de agitación de 1.500 rpm durante 20 segundos y se añadió la muestra-1, la muestra-2, la muestra-3 y la muestra-7 en una cantidad de 200 ppm o 400 ppm en relación al contenido de sólidos del papel. La mezcla se agitó a una velocidad de 1.500 rpm durante 10 segundos y después se recogió el líquido para su filtrado, se filtró utilizando un filtro de papel ADVANTEC nº 2. Después se midió la SS y también la tasa de retención total. A continuación, el filtro de papel se calcinó a 525°C durante 2 horas y se midió la tasa de retención del contenido de ceniza. Los resultados se muestran en la Tabla 10.

Ejemplo Comparativo 13

Se repitió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 16 utilizando la misma pasta de papel que en el Ejemplo 16 para analizar la comparación-18: una macromolécula soluble en agua basada en acrílico de alto peso molecular (basada en poliacrilamida, peso molecular medio ponderado: 18.000.000, equivalente catiónico: 2,09 meq/g) y la comparación-19: polvo de polivinilamina comercial (peso molecular: 6.000.000, producto neutralizado con ácido clorhídrico, grado de aminación en términos de N-vinilformamida: 70 mol%). Los resultados se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10

Ej. 16	Nombre de la muestra	Cantidad añadida (ppm)	Tasa retención total (%)	Tasa retención de contenido de ceniza (%)
1	Muestra-1	200	71,8	42,5
		400	74,8	44,1
2	Muestra-2	200	70,5	41,8
		400	74,0	43,5
3	Muestra-3	200	70,0	40,3
		400	72,7	43,0
4	Muestra-7	200	72,0	43,2
		400	75,5	45,5
Ejemplo comparativo 13				
1	Comparación-18	200	71,5	42,0

Ej. 16	Nombre de la muestra	Cantidad añadida (ppm)	Tasa retención total (%)	Tasa retención de contenido de ceniza (%)
		400	75,0	45,4
2	Comparación-19	200	68,1	38,6
		400	70,6	40,3
3	No añadido	-	60,3	31,6

5 Se ha comprobado que los sistemas auxiliares de retención y/o drenaje que comprenden las emulsiones agua-en-aceite de la presente invención tenían efectos esencialmente comparables a los de la comparación-18: una macromolécula soluble en agua basada en acrílico de alto peso molecular (basada en poliacrilamida). También se ha comprobado que los agentes auxiliares de retención y/o drenaje mostraban efectos superiores a los de la comparación-19 (polvo de polivinilamina comercial).

**Reivindicaciones**

1. Uso como agente de tratamiento de floculación de una emulsión agua-en-aceite de una macromolécula soluble en agua que se puede obtener sometiendo a hidrólisis, en presencia de un ácido o una base, una emulsión agua-en-aceite de una solución acuosa de amida de ácido poli-N-vinilcarboxílico coexistente con un polioxilalquilen alquil éter.
2. Uso como agente de tratamiento de floculación de una emulsión agua-en-aceite de una macromolécula soluble en agua según la reivindicación 1, caracterizado porque la hidrólisis se lleva a cabo en presencia de una base.
3. Uso como agente de tratamiento de floculación de una emulsión agua-en-aceite de una macromolécula soluble en agua según la reivindicación 2, caracterizado porque la emulsión agua-en-aceite de la solución acuosa de amida de ácido poli-N-vinilcarboxílico se somete a hidrólisis con la base en presencia del polialquilen alquil éter y después se le añade un ácido.
4. Uso como agente de tratamiento de floculación de una emulsión agua-en-aceite de una macromolécula soluble en agua según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el polialquilen alquil éter se añade después de polimerizar el ácido N-vinilcarboxílico y antes de realizar la hidrólisis.
5. Uso como agente de tratamiento de floculación de una emulsión agua-en-aceite de una macromolécula soluble en agua según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el polialquilen alquil éter es un polioxietilen alquil éter con un HLB en el intervalo de 8,0 a 14,0.
6. Uso como agente de tratamiento de floculación de una emulsión agua-en-aceite de una macromolécula soluble en agua según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la polivinilamina tiene una viscosidad intrínseca en solución acuosa 1 mol/l de NaCl a 25°C en el intervalo de 0,5 a 10,0 (dl/g).
7. Uso como agente de tratamiento de floculación de una emulsión agua-en-aceite de una macromolécula soluble en agua según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la solución acuosa de polivinilamina al 1% en masa tiene un pH en el intervalo de 6,0 a 14,0.
8. Uso como agente de tratamiento de floculación de una emulsión agua-en-aceite de una macromolécula soluble en agua según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 para un agente auxiliar de retención y/o de drenaje.
9. Uso como agente de tratamiento de floculación de una emulsión agua-en-aceite de una macromolécula soluble en agua según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 para un coagulante.
10. Uso como agente de tratamiento de floculación de una emulsión agua-en-aceite de una macromolécula soluble en agua según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 para un agente reforzador de papel.
11. Uso como agente de tratamiento de floculación de una emulsión agua-en-aceite de una macromolécula soluble en agua según la reivindicación 10 para un agente reforzador de papel húmedo.
12. Uso como agente de tratamiento de floculación de una emulsión agua-en-aceite de una macromolécula soluble en agua según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 para un agente fijador de encolado.
13. Uso como un agente de tratamiento de floculación de una emulsión agua-en-aceite de una macromolécula soluble en agua según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 para un agente auxiliar de destintado.
14. Uso como agente de tratamiento de floculación de una emulsión agua-en-aceite de una macromolécula soluble en agua según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 para un agente de deshidratación de lodo.

- 5
15. Uso como agente de tratamiento de floculación de una emulsión agua-en-aceite de una macromolécula soluble en agua según la reivindicación 14 para un agente de deshidratación de lodo, caracterizado porque el grado de aminación de la macromolécula soluble en agua es del 30 al 80 mol%.
  16. Uso como agente de tratamiento de floculación de una emulsión agua-en-aceite de una macromolécula soluble en agua según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 para un agente de sedimentación de lodo.
  17. Uso como agente de tratamiento de floculación de una emulsión agua-en-aceite de una macromolécula soluble en agua según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 para un agente de tratamiento de efluentes de colorante.