

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 627 435**

51 Int. Cl.:

**C08L 61/00** (2006.01)

**C08G 2/00** (2006.01)

**C08K 7/02** (2006.01)

**C08L 1/02** (2006.01)

**B05C 3/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.11.2011 PCT/US2011/058783**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.05.2012 WO12061384**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.11.2011 E 11838677 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.03.2017 EP 2635634**

54 Título: **Método de utilización de polímeros funcionalizados con aldehído para aumentar el rendimiento de la máquina de papel y mejorar el apresto**

30 Prioridad:

**02.11.2010 US 938017**

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

**28.07.2017**

73 Titular/es:

**NALCO COMPANY (100.0%)  
1601 West Diehl Road  
Naperville, IL 60563-1198, US**

72 Inventor/es:

**GRIMM, MARK y  
ST. JOHN, MICHAEL R.**

74 Agente/Representante:

**ARIAS SANZ, Juan**

ES 2 627 435 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

Método de utilización de polímeros funcionalizados con aldehído para aumentar el rendimiento de la máquina de papel y mejorar el apresto

5

**Campo técnico**

Esta invención se refiere en general a una composición novedosa y a un método para mejorar la producción de papel y cartón. Más específicamente, la invención se refiere a una composición y a un método para usar polímeros funcionalizados con aldehído como estabilizante de emulsión para emulsiones de apresto. La invención tiene particular relevancia para la aplicación de tales polímeros en composiciones de emulsión de apresto como reemplazo para los polímeros tradicionales.

10

**Antecedentes**

15

Los polímeros funcionalizados con aldehído basados en poli(acrilamida (y polímeros similares tal como se describe en el presente documento), proporcionan una multitud de beneficios para la fabricación de papel y cartón que incluyen resistencia temporal en húmedo, resistencia en seco, resistencia de la red en húmedo, adhesivos secadores Yankee, y aumento del drenaje en prensa. Tales polímeros se utilizan más habitualmente en la industria del papel y cartón como aditivos para proporcionar resistencia temporal en húmedo y resistencia en seco (véase, por ejemplo, la patente de EE.UU. n.º de Coscia et al. 3.556.932, "Water-Soluble, Ionic, Glyoxalated, Vinylamide, Wet-Strength Resin and Paper Made Therewith"; Farley, C. E., "Glyoxalated Polyacrylamide Resin, páginas 45-61, en Wet-Strength Resins and Their Application, TAPPI Press: Atlanta, GA., 1994). Innovaciones más recientes en estos tipos de polímeros se divulgan en, por ejemplo, la patente de EE.UU. n.º 7.641.766, "Method of Using Aldehyde-Functionalized Polymers to Enhance Paper Machine Dewatering".

20

25

La adición de polímeros funcionalizados con aldehído para el proceso de fabricación de papel se ha llevado a cabo de muchas maneras diferentes para lograr los efectos de resistencia deseadas. Como todos los aditivos de la parte húmeda, tales polímeros habitualmente se introducen directamente en la pasta de papel fina o gruesa de los sistemas de la máquina de papel antes del proceso de formación de la hoja, pero también se han puesto en práctica otros enfoques tales como la pulverización del aditivo sobre una hoja húmeda antes de la sección de prensa.

30

Las emulsiones de apresto utilizan polímeros como estabilizantes de la emulsión. En lugar de ser una variedad funcionalizada con aldehído tal como se describe en el presente documento, estos estabilizantes de la emulsión poliméricos normalmente son polímeros de adición de vinilo catiónico (véase por ejemplo, patente de EE.UU. n.º 4.657.946) y también se han utilizado polímeros y copolímeros de haluro de dialildialquilamonio que están sustancialmente libres de grupos de amonio unidos al polímero o copolímero por un único enlace químico (por ejemplo, la patente de EE.UU. n.º 6.491.790). Tales polímeros, sin embargo, no proporcionan los beneficios de los polímeros funcionalizados con aldehído que se ha descrito anteriormente.

35

40

El documento US2011/146925 divulga una composición que tiene aditivos de estabilidad de sales inorgánicas y/u orgánicas seleccionadas incorporadas en un producto polimérico funcionalizado con aldehído. El aditivo de estabilidad se puede añadir posteriormente al producto polimérico acabado, añadirse al recipiente de reacción antes de inducir la funcionalización del polímero no funcionalizado, o añadirse en cualquier etapa durante la reacción de funcionalización. También se describen métodos para formar la composición y usar la composición para producir un medio a base de fibras celulósicas.

45

El documento US 7.641.766 A1 divulga un método para mejorar la deshidratación de una hoja de papel en una máquina de papel que comprende añadir a la hoja de papel de aproximadamente 0,05 lb/ton a aproximadamente 15 lb/ton, basado en fibra seca, de uno o más polímeros funcionalizados con aldehído que comprenden grupos amino o amido en los que al menos aproximadamente el 15 por ciento de los grupos amino o amido se funcionalizan haciéndolos reaccionar con uno o más aldehídos y en los que los polímeros funcionalizados con aldehído tienen un peso molecular de al menos aproximadamente 100.000.

50

El documento EP0151994 A2 divulga polímeros de adición de vinilo solubles en agua, cargados catiónicamente, que proporcionan una emulsificación mejorada de agentes de apresto de anhídrido alqueniilsuccínico. Además, se divulga que los productos de papel de apresto preparados a partir de emulsiones de anhídrido alqueniilsuccínico fabricados con los polímeros tienen una retención de tinta y una resistencia superiores.

55

El documento US2006/142535 A1 se refiere a resinas útiles para conferir resistencia al papel, al proceso de incorporación de estas resinas en papel y al papel producido que contiene las resinas. En particular, se describen resinas útiles para conferir resistencia en seco y resistencia en mojado al papel bajo condiciones de altas concentraciones de iones sulfito.

60

El documento US 6.238.521 A1 se refiere a la retención y drenaje en un proceso de fabricación de papel.

65

Por tanto, existe una necesidad industrial en curso en la industria de fabricación de papel para desarrollar formulaciones de apresto que mejoren el apresto del papel y cartón y también proporcionen otras mejoras al proceso de fabricación de papel para reducir la necesidad de múltiples composiciones químicas.

## 5 Sumario

Esta invención, en consecuencia, proporciona mezclas de apresto novedosas para conseguir un apresto mejorado junto con otros beneficios como se describe en el presente documento para el proceso de fabricación de papel. La invención divulgada es una composición de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende una mezcla de apresto que tiene una cantidad estabilizante de uno o más polímeros funcionalizados con aldehído y una cantidad de apresto de una composición de apresto.

En otro aspecto, la invención es un método para mejorar la producción de papel y cartón y mejorar el apresto a través de la adición de una cantidad efectiva de la mezcla de apresto desvelada a la máquina de papel. La composición se puede añadir en cualquier localización o cualquier punto en el proceso de fabricación de papel. En el método, la composición se puede añadir a localizaciones de la parte húmeda utilizadas para aditivos de la parte húmeda convencionales y/o en sistemas de aguas blancas. En el método, la mezcla de apresto también se puede añadir a una pasta fina, una línea de aproximación de pasta fina a una caja de entrada, o una pasta espesa en el proceso de fabricación de papel.

En otro aspecto, la invención es un método de producción de un medio que tiene fibras celulósicas, en donde el método incluye la adición de la mezcla de apresto desvelada al medio en cualquier punto en un proceso de fabricación de papel, teniendo el medio opcionalmente carga(s) mineral(es).

Una ventaja de la invención es proporcionar una composición y un método de apresto que aumenta el efecto del apresto de una emulsión de apresto a dosis de apresto fija.

Otra ventaja de la invención es proporcionar una composición y un método de apresto que reduce la cantidad de apresto usado para lograr una respuesta de apresto dada.

Una ventaja adicional de la invención es proporcionar una composición y un método que mejora la eliminación de agua para aumentar la velocidad de la máquina de papel para una mayor producción.

Aún otra ventaja de la invención es proporcionar una composición y un método que reduce la cantidad de energía de secado (es decir, la demanda de vapor) que se necesita a la tasa de producción fija.

Lo anterior ha esbozado en líneas muy generales las características y ventajas técnicas de la presente invención con el fin de que la descripción detallada de la invención que sigue pueda entenderse mejor. A continuación se describirán características y ventajas adicionales de la invención que forman el objeto de las reivindicaciones de la invención.

### Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1 es una representación gráfica del efecto de una realización de la invención sobre la humedad del carrete y de la presión de vapor en función del tiempo.

La FIG. 2 muestra distribuciones Malvern Mastersizer (% en volumen de partículas de la emulsión con un diámetro dado) para emulsiones de ASA preparadas con un emulsionante polimérico existente que contiene un tensioactivo y con los polímeros de la invención.

La FIG. 3 muestra que el efecto de apresto en hojas de ensayo preparadas en laboratorio tal como se mide por el método de Ensayo de apresto Hércules ("HST") fue inesperadamente mejor con la emulsión de polímero glioxalado.

### Descripción detallada

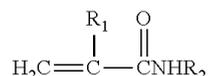
Se ha descubierto inesperadamente que cuando se utilizan uno o más polímeros funcionalizados con aldehído como agente estabilizante para el apresto de mezclas, se logran aumentos espectaculares en la deshidratación de la máquina de papel y, de este modo, aumentos en la producción de papel. "Mezclas de apresto" significa, de acuerdo con realizaciones, una emulsión de apresto o una dispersión de apresto, y "emulsión" y "dispersión" se utilizan a veces indistintamente en este documento para referirse a una mezcla de apresto. Que una mezcla de apresto particular sea una emulsión o una dispersión será evidente para los expertos en la técnica. No se ha comprobado que dichos aumentos en la producción de papel ocurran cuando a la pasta de papel se le añade directamente una cantidad equivalente de uno o más polímeros funcionalizados con aldehído. Además, se lograron aumentos significativos de apresto interno usando los polímeros funcionalizados con aldehído descritos como agente estabilizante para la emulsión de apresto en comparación con cantidades iguales de estabilizantes de polímeros que consisten en almidón o polímeros catiónicos de acrilamida de peso molecular bajo a medio (es decir, estabilizantes

de emulsión de apresto que se utilizan actualmente en la industria de fabricación de papel). Estos últimos polímeros generalmente son copolímeros de acrilamida con monómeros catiónicos comunes (por ejemplo, DADMAC, DMAEA \* MCQ, y DMAEM \* MCQ - véase, por ejemplo, la patente de EE.UU. n.º 4.657.946, "Paper Sizing Method and Emulsion") pero también se ha puesto en práctica el uso de otros polímeros catiónicos y es bien conocido en general.

En realizaciones de la presente invención, los polímeros funcionalizados con aldehído para su inclusión en la composición y el método, son polímeros funcionalizados con aldehído preparados por reacción de un polímero precursor o preformado que comprende uno o más restos reactivos a aldehído con uno o más aldehídos. Tales polímeros pueden tener diferentes arquitecturas incluyendo lineal, ramificada, en estrella, de bloque, de injerto, dendrímico, similares, y cualquier otra arquitectura adecuada. Los polímeros preferidos comprenden los que tienen grupos amino o amido como restos reactivos a aldehído. Estos polímeros precursores o preformados pueden proceder de cualquier fuente adecuada y se pueden sintetizar utilizando cualquier método adecuado. Por ejemplo, los polímeros reactivos a aldehído se pueden formar mediante polimerización en emulsión, dispersión, o solución y pueden contener especies monoméricas no iónicas, catiónicas, aniónicas, y zwitteriónicas con el polímero. Además, estas especies monoméricas pueden estar presentes en cualquier cantidad y en cualquier combinación en el polímero.

Las siguientes definiciones tienen por objeto ser aclarativas.

"Monómero de acrilamida" significa un monómero de fórmula



en la que R<sub>1</sub> es H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y R<sub>2</sub> es H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, arilo, o arilalquilo. Monómeros de acrilamida preferidos son acrilamida y metacrilamida. La acrilamida es más preferida.

"Aldehído" significa un compuesto que contiene uno o más grupos aldehído (-CHO) o un grupo capaz de formar un grupo aldehído reactivo, en el que los grupos aldehído son capaces de reaccionar con los grupos reactivos a aldehído (por ejemplo, grupos amino o amido) de un polímero como se describe en el presente documento. Los aldehídos representativos incluyen formaldehído, paraformaldehído, glutaraldehído, glioxal, y similares, y cualquier otro aldehído mono-funcional o poli-funcional adecuado. Se prefiere el glioxal.

"Aldehído-funcionalizado" significa el producto de reacción de un polímero precursor y un aldehído, en el que el/los grupo(s) reactivo(s) a aldehído del polímero precursor ha reaccionado con el/los grupo(s) carbonilo terminal(es) del/de los aldehído(s).

"Alquilo" significa un grupo monovalente derivado de un hidrocarburo saturado de cadena lineal o ramificada por la eliminación de un único átomo de hidrógeno. Los grupos alquilo representativos incluyen metilo, etilo, n- e iso-propilo, cetilo, y similares.

"Alquileno" significa un grupo divalente derivado de un hidrocarburo saturado de cadena lineal o ramificada por la eliminación de dos átomos de hidrógeno. Los grupos alquileno representativos incluyen metileno, etileno, propileno, y similares.

"Grupo amido" significa un grupo de fórmula -C(O)NHY<sub>1</sub> en la que Y<sub>1</sub> se selecciona entre H, alquilo, arilo y arilalquilo.

"Grupo amino" significa un grupo de fórmula -NHY<sub>2</sub> en la que Y<sub>2</sub> se selecciona entre H, alquilo, arilo y arilalquilo.

"Anfótero" significa un polímero derivado de monómeros tanto catiónicos como aniónicos, y, posiblemente, otro(s) monómero(s) no iónico(s). Polímeros anfóteros representativos incluyen copolímeros compuestos por ácido acrílico y DMAEA-MCQ, terpolímeros compuestos por ácido acrílico, DADMAC y acrilamida, y similares.

"Arilo" significa un sistema de anillo aromático monocíclico o multicíclico de aproximadamente 6 a aproximadamente 10 átomos de carbono. El arilo está opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, alcoxi, o haloalquilo. Los grupos arilo representativos incluyen fenilo o naftilo, o fenilo sustituido o naftilo sustituido.

"Arilalquilo" significa un grupo aril-alquileno en el que arilo y alquileno se definen en el presente documento. Los grupos arilalquilo representativos incluyen bencilo, feniletilo, fenilpropilo, 1-naftilmetilo, y similares. Se prefiere bencilo.

"Monómero de haluro de dialilamonio N,N-disustituido" significa un monómero de la siguiente fórmula.



en la que R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son independientemente alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, arilo, o arilalquilo y X es un contraión aniónico. Contraiones aniónicos representativos incluyen halógeno, sulfato, nitrato, fosfato, y similares. Un contraión aniónico preferido es haluro. Se prefiere el cloruro. Un monómero de haluro de dialilamonio N,N-disustituido preferido es el cloruro de dialildimetilamonio.

“Polímero de dispersión” significa un polímero soluble en agua dispersado en una fase continua acuosa que contiene una o más sales orgánicas o inorgánicas y/o uno o más polímeros acuosos. Ejemplos representativos de la polimerización en dispersión de polímeros solubles en agua en una fase continua acuosa se pueden encontrar en las patentes de Estados Unidos n.º 5.605.970; 5.837.776; 5.985.992; 4.929.655; 5.006.590; 5.597.859; y 5.597.858 y en la patente Europea n.º 183.466; 657.478; y 630.909.

“Polímero de emulsión” y “polímero de látex” significan una emulsión de polímero que comprende un polímero funcionalizado con aldehído de acuerdo con esta invención en la fase acuosa, un aceite de hidrocarburo para la fase oleosa y un agente emulsionante de agua en aceite. Los polímeros de emulsión inversa son hidrocarburos continuos con los polímeros solubles en agua dispersados dentro de la matriz de hidrocarburo. Los polímeros en emulsión inversa entonces se “invierten” o se activan para su uso liberando el polímero de las partículas usando cizalladura, dilución, y, generalmente, otro tensioactivo. Véase la patente de los Estados Unidos n.º 3.734.873, incorporada en el presente documento por referencia. Preparaciones representativas de polímeros de emulsión inversa de peso molecular elevado se describen en las patentes de Estados Unidos n.º 2.982.749; 3.284.393; y 3.734.873. Véase también, Hunkeler, et al., “Mechanism, Kinetics and Modeling of the Inverse-Microsuspension Homopolymerization of Acrylamide,” *Polymer*, vol. 30(1), páginas 127-42 (1989); y Hunkeler et al., “Mechanism, Kinetics and Modeling of Inverse-Microsuspension Polymerization: 2. Copolymerization of Acrylamide with Quaternary Ammonium Cationic Monomers,” *Polymer*, vol. 32(14), páginas 2626-40 (1991).

“Monómero” significa un compuesto alílico, vinílico, o acrílico polimerizable. El monómero puede ser aniónico, catiónico, no iónico, o zwitteriónico. Se prefieren monómeros de vinilo, y son más preferidos los monómeros acrílicos.

Los monómeros no iónicos solubles en agua representativos incluyen acrilamida, metacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N,N-dietilacrilamida, N-isopropilacrilamida, N-vinilformamida, N-vinilmetilacetamida, N-vinilpirrolidona, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxipropilo, N-t-butilacrilamida, N-metilacrilamida, acetato de vinilo, alcohol vinílico, y similares.

Los monómeros aniónicos representativos incluyen ácido acrílico, y sus sales, incluyendo, pero no limitado a acrilato de sodio y acrilato de amonio, ácido metacrílico, y sus sales, incluyendo, pero no limitado a, metacrilato de sodio, y metacrilato de amonio, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS), la sal sódica del AMPS, sulfonato de vinilo de sodio, sulfonato de estireno, ácido maleico, y sus sales, incluyendo, pero no limitado a la sal de sodio y la sal de amonio, sulfonato, itaconato, acrilato o metacrilato de sulfopropilo u otras formas solubles en agua de estos u otros ácidos carboxílicos o sulfónicos polimerizables, acrilamida sulfometilada, sulfonato de alilo, vinil sulfonato de sodio, ácido itacónico, ácido acrilamidometilbutanoico, ácido fumárico, ácido vinilfosfónico, ácido vinilsulfónico, ácido alilfosfónico, acrilamida sulfometilada, acrilamida fosfometilada, anhídrido itacónico, y similares.

Los monómeros o multímeros catiónicos representativos incluyen monoalil amina, dialil amina, vinil amina, acrilatos y metacrilatos de dialquilaminoalquilo y sus sales cuaternarias o ácidas, incluyendo, pero no limitado a, sal cuaternaria de metilcloruro de acrilato de dimetilaminoetilo (DMAEA • MCQ), sal cuaternaria de metilsulfato de acrilato de dimetilaminoetilo, sal cuaternaria de bencilcloruro de acrilato de dimetilaminoetilo, sal del ácido sulfúrico de acrilato de dimetilaminoetilo, sal del ácido clorhídrico de acrilato de dimetilaminoetilo, sal cuaternaria de metilcloruro de metacrilato de dimetilaminoetilo, sal cuaternaria de metilsulfato de metacrilato de dimetilaminoetilo, sal cuaternaria de bencilcloruro de metacrilato de dimetilaminoetilo, sal del ácido sulfúrico de metacrilato de dimetilaminoetilo, sal del ácido clorhídrico de metacrilato de dimetilaminoetilo, dialquilaminoalquilacrilamidas o metacrilamidas y sus sales cuaternarias o ácidas tales como cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio, sal cuaternaria de metilsulfato de dimetilaminopropil acrilamida, sal del ácido sulfúrico de dimetilaminopropil acrilamida, sal del ácido clorhídrico de dimetilaminopropil acrilamida, cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio, sal cuaternaria de metil sulfato de dimetilaminopropil metacrilamida, sal del ácido sulfúrico de dimetilaminopropil metacrilamida, sal del ácido clorhídrico de dimetilaminopropil metacrilamida, dietilaminoetilacrilato, dietilaminoetilo, cloruro de dialildietilamonio y cloruro dialildimetilamonio (DADMAC). Los grupos alquilo generalmente son alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>.

Los monómeros zwitteriónicos representativos son aquellos que son una molécula polimerizable que contiene una funcionalidad catiónica y aniónica (cargada) en relaciones iguales, de modo que la molécula tiene una carga global neta neutra. Los monómeros zwitteriónicos representativos específicos incluyen N,N-dimetil-N-acrilolioxietil-N-(3-sulfopropil)-amonio betaína, N,N-dimetil-N-acrilamidopropil-N-(2-carboximetil)-amonio betaína, N,N-dimetil-N-acrilamidopropil-N-(3-sulfopropil)-amonio betaína, N,N-dimetil-N-acrilamidopropil-N-(2-carboximetil)-amonio betaína, 2-(metiltio) etil metacrilato-S-(sulfopropil)-sulfonio betaína, 2-metilfosfato de 2-[(2-acriloletil) dimetilamonio] de etilo, fosfato de 2-(acrilolioxietil)-2'-(trimetilamonio) etilo, ácido [(2-acriloletil) dimetilamonio] metil fosfónico, 2-metacrilolioxietil fosforilcolina (MPC), 2'-isopropilfosfato de 2-[(3-acrilamidopropil) dimetilamonio] etilo (AAP), hidróxido de 1-vinil-3-(3-sulfopropil) imidazolío, cloruro de (2-acrilolioxietil) carboximetil metilsulfonio, 1-(3-sulfopropil)-2-

vinilpiridinio betaína, N-(4-sulfobutil)-N-metil-N,N-dialilamina amonio betaína (MDABS), N,N-dialil-N-metil-N-(2-sulfoetil) amonio betaína, y similares.

5 “Proceso de fabricación de papel” significa un método de fabricación de papel y cartón a partir de pulpa que comprende la formación de una composición de papel celulósica acuosa (opcionalmente, con cargas minerales, tales como carbonatos de calcio, arcillas, etc.), el drenado de la composición de papel para formar una hoja, y secado de la hoja. Se debe apreciar que se puede utilizar cualquier composición de fabricación adecuada. Las pastas representativas incluyen, por ejemplo, pulpa virgen, pulpa reciclada, pulpa kraft (blanqueada y sin blanquear), 10 pulpa de sulfito, pulpa mecánica, fibras de plástico poliméricas, y similares, y cualquier combinación de las pulpas anteriores. Las etapas de formación de la composición de papel, el drenaje y el secado de fabricación de papel se pueden llevar a cabo de cualquier manera conocida en general por los expertos en la técnica. Además de las emulsiones de apresto descritas en este documento, se pueden utilizar otros aditivos de fabricación de papel como aditivos al tratamiento del polímero de esta invención, aunque se debe enfatizar que no se requieren aditivos para una actividad efectiva. Tales aditivos de fabricación de papel incluyen, por ejemplo, adyuvantes de retención (por ejemplo, micropartículas, floculantes, coagulantes poliméricos e inorgánicos, etc.), aditivos de resistencia en húmedo y en seco (por ejemplo, almidones catiónicos, polímeros basados en poliamidoamina epíclorhidrina), similares, y combinaciones de los anteriores.

20 En una realización, las poliaminas se preparan mediante la modificación de una poliamida pre-formada, por ejemplo por hidrólisis de un copolímero de acrilamida-vinilformamida usando ácido o base como se describe en la patente de los Estados Unidos n.º 6.610.209 y 6.426.383.

25 En una realización, se pueden preparar poliaminoamidas mediante amidación directa de ácidos polialquil carboxílicos y transamidación de copolímeros que contienen ácido carboxílico y unidades de (met)acrilamida tal como se describe en la patente de Estados Unidos n.º 4.919.821.

30 En otra realización, los polímeros preformados se preparan como un polímero de emulsión o de látex. Por ejemplo, la fase acuosa se prepara mezclando juntos en agua uno o más monómeros solubles en agua, y cualquier aditivo de polimerización tal como sales inorgánicas, quelantes, tampones de pH, y similares. La fase oleosa se prepara mezclando juntos un líquido de hidrocarburo inerte con uno o más tensioactivos solubles en aceite. La mezcla de tensioactivos debería tener un bajo equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB), para asegurar la formación de una emulsión continua de aceite. Los tensioactivos apropiados para las polimerizaciones en emulsión de agua en aceite, que están disponibles en el mercado, se recopilan en la edición norteamericana de McCutcheon Emulsifiers & Detergents. Puede ser necesario calentar la fase oleosa para asegurar la formación de una solución de aceite homogénea. La fase oleosa se carga después en un reactor equipado con un mezclador, un termopar, un tubo de purga de nitrógeno, y un condensador. La fase acuosa se añade al reactor que contiene la fase oleosa con agitación vigorosa para formar una emulsión.

40 La emulsión resultante se calienta a la temperatura deseada, se purga con nitrógeno, y se añade un iniciador de radicales libres. La mezcla de reacción se agita durante varias horas bajo una atmósfera de nitrógeno a la temperatura deseada. Una vez completada la reacción, el polímero de emulsión de agua en aceite se enfría a temperatura ambiente, cuando se puede añadir cualquier aditivo post-polimerización deseado, tal como antioxidantes, o un agente tensioactivo de alto HLB (como se describe en la patente de Estados Unidos n.º 3.734.873). El polímero de emulsión resultante es un líquido de flujo libre. Se puede generar una solución acuosa del polímero de emulsión de agua en aceite mediante la adición de una cantidad deseada del polímero de emulsión al agua con mezcla vigorosa en presencia de un tensioactivo de alto HLB (como se describe en la patente de Estados Unidos n.º 3.734.873).

50 En otra realización, el polímero preformado usado en la invención puede ser un polímero de dispersión. En un procedimiento típico para preparar un polímero en dispersión, una solución acuosa que contiene una o más sales inorgánicas u orgánicas, uno o más monómeros solubles en agua, cualquier aditivo de polimerización tal como adyuvantes de procesamiento, quelantes, tampones de pH y un polímero estabilizante soluble en agua se carga en un reactor equipado con un mezclador, un termopar, un tubo de purga de nitrógeno, y un condensador de agua. La solución de monómero se mezcla vigorosamente, se calienta a la temperatura deseada, y después se añade un iniciador de radicales libres. La solución se purga con nitrógeno mientras se mantiene la temperatura y se mezcla durante varias horas. Después de este tiempo, la mezcla se enfría a temperatura ambiente, y se carga en el reactor cualquier aditivo post-polimerización. Las dispersiones continuas en agua de polímeros solubles en agua son líquidos que fluyen libremente con viscosidades del producto en general, en el intervalo de aproximadamente 100 a aproximadamente 10.000 mPa·s, medida a baja cizalladura.

60 En otra realización, los polímeros preformados o precursores utilizados en la invención son polímeros en solución. En un procedimiento típico para la preparación de polímeros en solución, se prepara una solución acuosa que contiene uno o más monómeros solubles en agua y cualquier aditivo de polimerización adicional tal como quelantes, tampones de pH, y similares. Esta mezcla se cargó en un reactor equipado con un mezclador, un termopar, un tubo de purga de nitrógeno y un condensador de agua. La solución se mezcla vigorosamente, se calienta a la temperatura deseada, y después se añaden uno o más iniciadores de polimerización por radicales libres. La solución

se purga con nitrógeno mientras se mantiene la temperatura y mezclando durante varias horas. Normalmente, la viscosidad de la solución aumenta durante este período. Después de que la polimerización se haya completado, el contenido del reactor se enfría a temperatura ambiente y después se transfiere a almacenamiento. Las viscosidades del polímero en solución varían ampliamente, y dependen de la concentración y el peso molecular y la estructura del componente de polímero activo.

Las reacciones de polimerización normalmente se inician por cualquier medio que dé lugar a la generación de un medio de radicales libres adecuado. Se prefieren los radicales derivados térmicamente, en los que las especies de radicales resultan de la disociación térmica homolítica de un compuesto azo, peróxido, hidroperóxido y peréster. Los iniciadores preferidos son los azo compuestos que incluyen diclorhidrato de 2,2'-azobis (2-amidinopropano), diclorhidrato de 2,2'-azobis [2-(2-imidazolin-2-il) propano], 2,2'-azobis (isobutironitrilo) (AIBN), 2,2'-azobis (2,4-dimetilvaleronitrilo) (AIVN), y similares, y combinaciones de los mismos. Iniciadores más preferidos incluyen peróxidos, tales como persulfato de amonio, persulfato de sodio, y similares, y combinaciones de los mismos.

En realizaciones alternativas, los métodos de polimerización se pueden llevar a cabo como un proceso discontinuo o en etapas. En un proceso discontinuo representativo, todos los monómeros se hacen reaccionar juntos, mientras que en un proceso por etapas o semi-continuo, una parte del monómero se retiene de la reacción principal y se añade con el tiempo para afectar a la variación compositiva del copolímero o a la formación de las partículas de la dispersión. En una realización de un proceso continuo, se añade todo el monómero con el tiempo y afecta a la variación compositiva de forma diferente.

Las condiciones de reacción de polimerización y/o post-polimerización se seleccionan de tal manera que el polímero resultante que comprende restos reactivos a aldehído (es decir, el preformado o polímero precursor) tiene un peso molecular de al menos aproximadamente 1000 g/mol, preferentemente de aproximadamente 2000 a aproximadamente 10.000.000 g/mol. Este polímero se funcionaliza entonces mediante reacción con uno o más aldehídos. Los aldehídos adecuados incluyen cualquier compuesto que contenga uno o más grupos funcionales aldehído (-CHO) (es decir, aldehídos mono-funcionales o poli-funcionales) y que tienen reactividad suficiente para reaccionar con los restos reactivos a aldehído (por ejemplo, grupos amino o amido) del polímero. Los aldehídos representativos incluyen formaldehído, paraformaldehído, glutaraldehído, glioxal, similares, y cualquier otro aldehído reactivo adecuado.

En una realización, el polímero funcionalizado con aldehído se prepara por reacción de la poliamida o poliamina con uno o más aldehídos a un pH entre 4 y 12. La concentración total de la cadena principal del polímero (es decir, polímero preformado o precursor que tiene restos reactivos a aldehído) más aldehído se encuentra entre aproximadamente el 2 y aproximadamente el 35 por ciento en peso. Generalmente, se prepara una solución acuosa de la cadena principal del polímero para un mejor control de la velocidad de reacción y el aumento de la estabilidad del producto. El pH de la solución acuosa de la cadena principal del polímero se incrementa a entre aproximadamente 4 y aproximadamente 12. La temperatura de reacción generalmente se encuentra entre aproximadamente 20 °C y aproximadamente 80 °C, preferentemente entre aproximadamente 20 °C y aproximadamente 40 °C. Una solución acuosa de aldehído se añade a la solución acuosa de la cadena principal polimérica con una buena mezcla para evitar la formación de gel. La tasa de aumento de la viscosidad se controla usando un viscosímetro Brookfield para seguir la reacción de reticulación. Un aumento de la viscosidad de 0,5 mPa·s indica un aumento del peso molecular del polímero y un incremento de la reticulación del precursor del polímero.

En general, el aumento de la viscosidad deseada corresponde a un nivel deseado de actividad que generalmente alcanza un máximo o un punto de actividad decrecientes a una viscosidad específica. La velocidad de reacción depende de la temperatura, de la concentración total de polímero y aldehído, de la relación de aldehído a grupos funcionales amida/amina, y del pH. Se esperan tasas de glioxilación más altas (en el caso de que se use glioxal como aldehído) cuando se aumenta la temperatura, la concentración total de polímero y aldehído, la relación de aldehído a grupos funcionales amida/amina o el pH. La velocidad de reacción se puede reducir al disminuir la concentración total de polímero y aldehído, la temperatura, la relación de aldehído a grupos funcionales amida/amina o el pH (a entre aproximadamente 2 y aproximadamente 3,5). Se incrementa la cantidad de aldehído sin reaccionar al final de la reacción a medida que aumenta la relación de aldehído a grupos funcionales amida/amina.

En una realización preferida, el polímero precursor se prepara a partir de un copolímero de DADMAC y acrilamida. Los monómeros de DADMAC y acrilamida pueden estar presentes en relaciones de peso a peso en el polímero precursor que oscilan de aproximadamente 5/95 a aproximadamente 95/5, respectivamente. Este copolímero precursor preferentemente tiene un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 17.000 g/mol y se hace reaccionar, por ejemplo, con glioxal. La cantidad de glioxal puede variar, pero por lo general se añade para lograr una relación molar de glioxal a acrilamida de 0,1 a 1,0. Una relación de peso a peso preferida de DADMAC/acrilamida es de 10/90.

Las condiciones de reacción se seleccionan preferentemente de manera que la relación molar de aldehído a resto reactivo a aldehído sea de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 1,5. Este intervalo de relaciones molares

puede dar lugar a que se funcionalice un amplio intervalo de restos reactivos a aldehído del polímero precursor. Por ejemplo, se puede funcionalizar de aproximadamente el 0,5 por ciento en moles a más del 40 por ciento en moles de los restos reactivos a aldehído. Por otra parte, dependiendo de la combinación particular de aldehídos elegidos, de aproximadamente el 2 a aproximadamente el 40 por ciento o más de los restos reaccionados pueden participar en las reticulaciones a través del aldehído multifuncional.

En una realización, el 15 por ciento en moles, preferentemente al menos aproximadamente el 20 por ciento en moles de los grupos amino o amido en el polímero reacciona con el aldehído para formar el polímero funcionalizado con aldehído. Los polímeros funcionalizados con aldehído resultantes tienen un peso molecular promedio en peso de al menos aproximadamente 100.000 g/mol, preferentemente de al menos aproximadamente 300.000 g/mol.

En una realización, el polímero funcionalizado con aldehído se forma a partir de uno o más polímeros precursores que tienen restos reactivos a aldehído seleccionados de entre cualquier combinación de aminas, amidas, e hidroxilos.

En otra realización, el polímero funcionalizado con aldehído es un copolímero que comprende de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 99 por ciento en moles de monómeros acrilamida y de aproximadamente el 95 por ciento en moles a aproximadamente el 1 por ciento en moles de uno o más monómeros catiónicos, aniónicos, no iónicos, o zwitteriónicos, o una mezcla de los mismos. Los copolímeros preparados a partir de monómeros no iónicos reactivos a aldehído y monómeros catiónicos preferentemente tienen una carga catiónica de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 50 por ciento en moles, más preferentemente de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 30 por ciento en moles. Los copolímeros preparados a partir de monómeros no iónicos reactivos a aldehído y monómeros aniónicos preferentemente tienen una carga aniónica de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 50 por ciento en moles, más preferentemente de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 30 por ciento en moles. Los polímeros zwitteriónicos preferentemente comprenden del 1 al 95 por ciento en moles aproximadamente, preferentemente del 1 al 50 por ciento en moles aproximadamente de monómeros zwitteriónicos.

En otra realización, los polímeros funcionalizados con aldehído son polímeros anfóteros que tienen preferentemente una carga global positiva. Los polímeros anfóteros preferidos se componen de hasta aproximadamente el 40 por ciento en moles de monómeros catiónicos y hasta aproximadamente el 20 por ciento en moles de monómeros aniónicos siendo los monómeros restantes preferentemente monómeros reactivos a aldehído. Los polímeros anfóteros más preferidos comprenden monómeros catiónicos de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 10 por ciento en moles y monómeros aniónicos de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 4 por ciento en moles siendo los monómeros restantes preferentemente monómeros reactivos a aldehído.

En una realización, la composición de polímero descrita comprende de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 90 por ciento en moles de aldehído que permanece sin reaccionar. En realizaciones, la cantidad de aldehído que permanece sin reaccionar puede oscilar (todos los intervalos en porcentaje en moles) de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 80, o de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 70, o de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 60. En otras realizaciones, la cantidad de aldehído que permanece sin reaccionar es superior a aproximadamente el 60 por ciento en moles.

En la presente invención, los agentes de apresto incluyen apresto de colofonia y los agentes de apresto de celulosa hidrófobos insolubles en agua, dímero de alquil ceteno ("AKD") o anhídrido alquenil succínico (ASA) y mezclas de los mismos que se emulsionan con los polímeros de la invención en solución acuosa. Tales agentes de apresto preparados a partir de diferentes cadenas de hidrocarburos de alquilo o alquenilo, por ejemplo, son bien conocidos en la técnica.

En realizaciones, el AKD y los agentes de apresto de colofonia se utilizan en forma de dispersiones (es decir, sólidos suspendidos en un medio líquido) en lugar de una emulsión. Tales dispersiones a veces se utilizan en circunstancias en las que el punto de fusión para ciertos AKD y agentes de apresto de colofonia son más bajos que la temperatura de uso. Las dispersiones, por ejemplo, se pueden realizar fundiendo y emulsionando el AKD o resina de apresto de colofonia, lo que permite que se enfríe y solidifique, y dispersando en un disolvente líquido. Por lo tanto, en tales realizaciones, cuando el agente de apresto es sólido a temperatura ambiente normalmente es necesaria la conversión del sólido a un líquido para formar la emulsión.

Las emulsiones de apresto estabilizadas generalmente se pueden preparar utilizando los procedimientos que se enseñan en la ciencia de coloides (por ejemplo, S. E. Friberg & S. Jones, "Emulsions" en Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 9 (4ª edición)). El concepto general consiste en impartir energía a una mezcla de material hidrófobo (apresto en este caso) y agua en presencia de estabilizante (en este caso los polímeros catiónicos descritos en el presente documento) que da como resultado gotitas o partículas "pequeñas" del material hidrófobo suspendidas en la fase acuosa. La mezcla se puede llevar a cabo en cualquiera de una serie de formas siendo el método de mezcla irrelevante para la aplicación mientras se consigan los resultados deseados.

Los resultados deseados normalmente se refieren al tamaño promedio de partícula y la distribución del tamaño de partícula. Los medios mecánicos para la emulsión, por ejemplo, pueden incluir agitadores de alta velocidad,

homogeneizadores mecánicos, o bombas de turbina. Estas últimas se emplean con frecuencia para preparar emulsiones de apresto. El equipo debe ser capaz de preparar un tamaño de partícula de la emulsión en el intervalo generalmente de entre aproximadamente 0,01 y aproximadamente 10 micrómetros. Un tamaño de partícula preferido está entre aproximadamente 0,5 y 3 micras. El tamaño de la emulsión en el presente documento se refiere a la mediana del diámetro de una distribución en % en vol. obtenido con un instrumento de difracción láser Malvern Mastersizer (disponible en Malvern Instruments, Ltd., Malvern, RU). La mediana se define como el diámetro en el que el 50 % de las partículas son mayores que este valor y el 50 % son menores que el valor. El tamaño de la emulsión se puede controlar por la cantidad de energía y estabilizante añadido. Normalmente, la emulsión se prepara a partir de una mezcla del tamaño, el estabilizante polimérico, y agua suficientes para lograr la dilución deseada. Como se indica en, por ejemplo, las patentes de Estados Unidos n.º 4.657.946 y 7.455.751, se puede añadir un tensioactivo de los tipos allí identificados para mejorar la emulsificación.

La relación de apresto de ASA a estabilizante polimérico catiónico en general oscila entre 1:1 y 20:1, preferentemente entre aproximadamente 2:1 y aproximadamente 15:1 y lo más preferentemente esta relación oscila entre aproximadamente 2,5:1 y aproximadamente 10:1. Las relaciones son en peso de ingredientes activos. El apresto se puede introducir entonces al papel o cartón como emulsión que contiene un contenido de sólidos en una fase acuosa que oscila de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 10 % en peso conteniendo este contenido de sólidos las relaciones de apresto a polímero catiónico descrito anteriormente. La emulsión de apresto final normalmente se introduce a la parte húmeda de la máquina de papel, que puede incluir la pasta fina, pasta gruesa, o sistemas de aguas blancas. Más habitualmente el apresto se introduce en la línea de aproximación de pasta fina a una caja de entrada, que también incluye el sistema de agua blanca (por ejemplo, una bomba previa al ventilador). Aunque la adición final en húmedo de la emulsión de apresto es la norma, cualquier punto de adición que pueda introducir el apresto de la hoja de papel final podría producir una hoja de apresto y se podría utilizar en la aplicación del método de la invención en diversas realizaciones. Los ejemplos se describen en las patentes de Estados Unidos n.º 4.657.946 y 7.455.751.

En otra realización, se utiliza una cámara de mezcla para introducir la emulsión de apresto en el proceso de fabricación de papel. Ejemplos de tales cámaras de mezcla se describen en la patente de Estados Unidos n.º de serie 11/339.169, "Method and Arrangement for Feeding Chemicals into a Process Stream," (disponible en Nalco Company in Naperville, Ill.) y el Ultra Turax, modelo n.º UTI-25 (disponible en IKA® Works, Inc. en Wilmington, N.C.). Se prevé que en el método de la invención se pueda utilizar cualquier reactor o dispositivo/cámara de mezcla adecuados.

Lo anterior puede entenderse mejor por referencia a los siguientes ejemplos, que están destinados para fines ilustrativos.

**Ejemplo 1**

En este ejemplo, se utilizó una realización de la invención usando el 5 % en moles de DADMAC (cloruro de dialildimetilamonio)/polímero de AcAm glioxalado con una relación molar de glioxal a AcAm de 0,8 como estabilizante de la emulsión (Polímero 1) y se comparó contra un estabilizante de la emulsión de DMAEM \* MCQ (sal cuaternaria de metil cloruro de dimetilamonioetilmetilacrilato)/AcAm (acrilamida) al 10 % en moles (Polímero 2). El ASA utilizado en los ensayos era una formulación disponible en el mercado derivada de una mezcla de cadenas de alqueno C<sub>16</sub> y C<sub>18</sub> (disponible como N7540 de Nalco Company, Naperville, Illinois.) a una concentración del 100 % (normalmente el ASA está disponible puro) utilizado para el siguiente método de ensayo.

Los ensayos se realizaron en una máquina de cartón Fourdrinier de doble caja de entrada que produce aproximadamente 600 toneladas/día de cartón de revestimiento usando el 100 % de fibra de reciclaje derivada de envases viejos de cartón ondulado. El método de ensayo comprendía la sustitución de Polímero 1 en lugar de Polímero 2 como estabilizante de la emulsión para una aplicación de apresto interno. La relación de Polímero 1 a Polímero 2 se incrementó lentamente, con una relación de 1:1 que se produce en el Carrete n.º 5 terminando con 1:0 en el Carrete n.º 8. En el Carrete n.º 11, la relación se modificó a 0:1 (es decir, una reversión al 100 % de Polímero 2). Las diversas relaciones de polímeros se añadieron a la turbina de apresto sobre el patín de emulsificación en la parte húmeda de la máquina de papel, en la que la consistencia varió del 0,35-0,90 %. La emulsión se alimentó justo después de la pantalla de presión sobre la aproximación de composición de pasta a la caja de entrada. Los resultados se muestran en la Tabla 1

Tabla 1

Carrete n.º	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Superior 10 min. Cobb	115	110	95	92	96	92	83	64	103	111	106	110	103
Inferior 10 min. Cobb	110	106	94	84	88	83	73	54	93	105	95	100	97

Observado a partir de los resultados de la Tabla 1, suponía una mejora inesperada importante en el apresto en el Polímero 1 al 100 % (Carrete n.º 10). Además, la línea húmeda parecía ir hacia el molde de transferencia, incluso cuando la hoja en el carrete se volvió más seca, y se efectuó una orientación de las fibras por orientación de la rigidez por tracción ("TSO") suficiente para provocar una necesidad de ajustes a la máquina de papel (por ejemplo, demanda de arrastre, lo que indica un aumento significativo en la velocidad de drenaje). La sustitución parcial del Polímero 1 (Carrete n.º 5) no produjo ninguno de los efectos observables.

### Ejemplo 2

Los ensayos se realizaron en una máquina de cartón Fourdrinier de doble caja de entrada que produce aproximadamente 600 toneladas/día de cartón de revestimiento usando el 100 % de fibra de reciclaje derivada de envases viejos de cartón ondulado. En este ejemplo, se han usado el Polímero 1 y Polímero 2 y se comparan como estabilizantes de emulsión como en el Ejemplo 1. La FIG. 1 ilustra gráficamente la humedad del carrete y la presión de vapor en función del tiempo.

Se hicieron varias observaciones inesperadas a partir de los datos mostrados en la FIG. 1. La humedad de la hoja en el carrete cayó drásticamente del 7,6 al 6,1 % en peso en cuestión de unos pocos minutos después de cambiar de Polímero 1 a Polímero 2. La caída de la humedad de la hoja se recuperó posteriormente de forma automática mediante reducciones de vapor de 1100 a 1055 kPa (160 a 153 psi). También se observaron incrementos en el nivel del sello de vacío de la capa superior, lo que indica una deshidratación por vacío más eficaz, y se observaron incrementos en el exceso de desbordamiento blanco de la capa inferior en pocos minutos, lo que indica un aumento de la extracción de agua en la sección de formación. Cuando el ensayo se devolvió a la emulsión de Polímero 1, se observó una reversión casi inmediata de estos beneficios. Además, los ensayos CSF (es decir, pulpa de refinado) no reveló ningún aumento apreciable en la velocidad de drenaje cuando se añadió la emulsión de apresto que tiene el Polímero 2, lo que indica que esta medición convencional de drenaje no cambió.

### Ejemplo 3

Los ensayos se realizaron en una máquina de cartón Fourdrinier de doble caja de entrada que produce aproximadamente 600 toneladas/día de cartón de revestimiento usando el 100 % de fibra de reciclaje derivada de envases viejos de cartón ondulado. Se observó que el uso de una cadena principal del 5 % en moles de DADMAC/AcAm utilizada para preparar el Polímero 2 por emulsificación de ASA dio lugar a una pérdida en el apresto, lo que indica que los copolímeros catiónicos simples sin funcionalización con aldehído sufren en cuanto al rendimiento y que demuestra la necesidad de dicha funcionalización en esta aplicación.

### Ejemplo 4

Los ensayos se realizaron en una máquina de cartón Fourdrinier de doble caja de entrada que produce aproximadamente 600 toneladas/día de cartón de revestimiento usando el 100 % de fibra de reciclaje derivada de envases viejos de cartón ondulado. Se observó que la adición de Polímero 2 (por sí mismo sin emulsionarse con el aditivo de apresto ASA) a la parte húmeda de la máquina de papel (por ejemplo, pasta de papel fina) en realidad produce menos apresto (medido por el aumento del valor Cobb) lo que demuestra que se debe añadir el polímero de la invención como parte del aditivo de apresto ASA para lograr los resultados de apresto beneficiosos demostrados.

### Ejemplo 5

Se sabe que las emulsiones preparadas con menor tamaño de partícula y las distribuciones más estrechas producirán un apresto mejorado (por ejemplo, la patente de Estados Unidos n.º 4.657.946; J. C. Roberts, "Neutral and Alkaline Sizing" en Paper Chemistry, J. C. Roberts, Ed., Chapman and Hall: Nueva York, 1991). La FIG. 2 muestra distribuciones Malvern Mastersizer (% en volumen de partículas de la emulsión con un diámetro dado) para emulsiones de ASA preparadas con un emulsionante polimérico existente que contiene aproximadamente el 1 % en peso de tensioactivo (por ejemplo, éster de alquil fosfato etoxilado) y con los polímeros funcionalizados con aldehído de la invención. Como se indica en la FIG. 2, la mediana del diámetro de la emulsión preparada con DADMAC/AcAm glioxalado (relación 10/90 en peso) con una relación de glioxal a AcAm de 0,8 (Polímero 1) es un 78 % más grande que con el mejor emulsionante convencional (que consiste en el 19,8 % en peso de DMAEM \* MCQ (sal cuaternaria de metil cloruro de dimetilamonioetilmetilacrilato)/AcAm (acrilamida) (relación molar 10/90) + 1 % en peso de tensioactivo de éster de fosfato de alcohol tridecílico etoxilado (Polímero 2). Adicionalmente, el tamaño de emulsión superior a 2 micras de diámetro es drásticamente mayor para la emulsión preparada con el polímero glioxalado. La distribución del tamaño de la emulsión preparada de polímero glioxalado también se ve que es mucho más amplia. La FIG. 2 también muestra que el polímero glioxalado producía una emulsión más pobre como se juzga por propiedades del tamaño de partícula.

A pesar de que la distribución del tamaño de partícula de la emulsión de ASA preparada con el polímero glioxalado era más pobre que la emulsión preparada con el emulsionante convencional, la FIG. 3 muestra que el efecto del apresto en hojas de ensayo preparadas en laboratorio tal como se mide por el método de HST fue inesperadamente mejor con la emulsión de polímero glioxalado, en contradicción con la creencia aceptada por los expertos en la

5 técnica de que una mejor emulsión produce un mejor apresto. La composición de pasta utilizada en el ensayo de la FIG. 3 era composición de pasta de cartón reciclado. El ensayo HST evalúa el apresto (la penetración del agua en la hoja) midiendo ópticamente el tiempo que tarda una solución de colorante en penetrar en la hoja. En los ensayos HST realizados, la solución de colorante también contenía ácido fórmico al 1 % en peso. La FIG. 3 muestra el apresto mejorado obtenido con las emulsiones de ASA preparadas con la distribución del tamaño de partícula de la emulsión de ASA preparada con el polímero glioxalado a pesar de que la distribución del tamaño de la emulsión es más pobre que la emulsión comparativa.

10 Además, a menos que se indique expresamente lo contrario, el uso del término “un” o “una” tiene por objeto incluir “al menos un” o “al menos una”, o “uno o más” o “una o más”. Por ejemplo, “un dispositivo” tiene por objeto incluir “al menos un dispositivo” o “uno o más dispositivos”.

15 Además, la invención abarca cualquiera y todas las combinaciones posibles de algunas o todas las diversas realizaciones que se describen en este documento.

## REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende una mezcla de apresto que tiene una cantidad estabilizante de uno o más polímeros funcionalizados con aldehído que tienen al menos una especie monomérica reactiva a aldehído presente en cualquier cantidad y en cualquier combinación en dicho polímero funcionalizado con aldehído, dicha especie monomérica seleccionada de: monómeros no iónicos; monómeros catiónicos; monómeros aniónicos; monómeros zwitteriónicos; y cualquier combinación de los anteriores; y una cantidad de apresto de una composición de apresto, en la que el uno o más polímeros funcionalizados con aldehído tienen un peso molecular promedio en peso de al menos aproximadamente 50.000 g/mol, en la que la composición de apresto comprende aprestos de colofonia, dímeros de alquilenceteno, anhídridos alqueniilsuccínicos y combinaciones de los mismos.
2. La composición de la reivindicación 1, en la que el uno o más polímeros funcionalizados con aldehído están presentes de manera estable en una cantidad de aproximadamente el 2 % en peso a aproximadamente el 33 % en peso, basado en el peso total de la composición.
3. La composición de la reivindicación 1, en la que el uno o más polímeros funcionalizados con aldehído se forman a partir de uno o más polímeros precursores que tienen restos reactivos con aldehído seleccionados del grupo que consiste en: aminas, amidas, hidroxilos y cualquier combinación de los anteriores.
4. La composición de la reivindicación 1, en la que el uno o más polímeros funcionalizados con aldehído comprenden un copolímero formado a partir de monómeros de cloruro de dialildimetilamonio y monómeros de acrilamida en una relación de peso a peso de aproximadamente 10/90, respectivamente.
5. La composición de la reivindicación 1, en la que el uno o más polímeros funcionalizados con aldehído se forman haciendo reaccionar uno o más polímeros precursores que tienen restos reactivos a aldehído con uno o más tipos de aldehídos mono-funcionales y/o poli-funcionales en una relación molar de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 1,5, respectivamente.
6. La composición de la reivindicación 1, en la que el uno o más polímeros funcionalizados con aldehído se forman a partir de la reacción de un polímero preformado que tiene uno o más restos reactivos a aldehído con uno o más aldehídos seleccionados del grupo que consiste en: formaldehído, paraformaldehído, glioxal, glutaraldehído, y combinaciones de los mismos.
7. La composición de la reivindicación 1, en la que los polímeros funcionalizados con aldehído tienen un peso molecular promedio en peso de al menos aproximadamente 300.000 g/mol.
8. La composición de la reivindicación 1, que comprende además un contenido de sólidos que oscila de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 10 % en peso en una fase acuosa.
9. Un método para mejorar la producción de papel y cartón y mejorar el apresto, comprendiendo el método la adición de una cantidad eficaz de la composición de la reivindicación 1 a la máquina de papel.
10. El método de la reivindicación 9, que además comprende la adición de dicha composición a (i) localizaciones de la parte húmeda usadas para aditivos convencionales de la parte húmeda y/o (ii) en sistemas de agua blanca.
11. El método de la reivindicación 9, que además comprende añadir dicha composición a una pasta fina en el proceso de fabricación de papel y/o añadir dicha composición a una pasta gruesa en el proceso de fabricación de papel.
12. Un método para producir un medio que tiene fibras celulósicas, que comprende añadir la composición de la reivindicación 1 al medio en cualquier punto en un proceso de fabricación de papel, teniendo el medio opcionalmente carga(s) mineral(es).
13. El método de la reivindicación 12, en el que la composición se añade en un punto seleccionado del grupo que consiste en: la parte húmeda, que incluye pasta fina y/o pasta gruesa; directamente a la hoja de papel; y cualquier combinación de lo anterior.
14. El método de la reivindicación 12, en el que dicha composición tiene una relación de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 20:1 de la composición de apresto a uno o más polímeros funcionalizados con aldehído, respectivamente.

FIG. 1

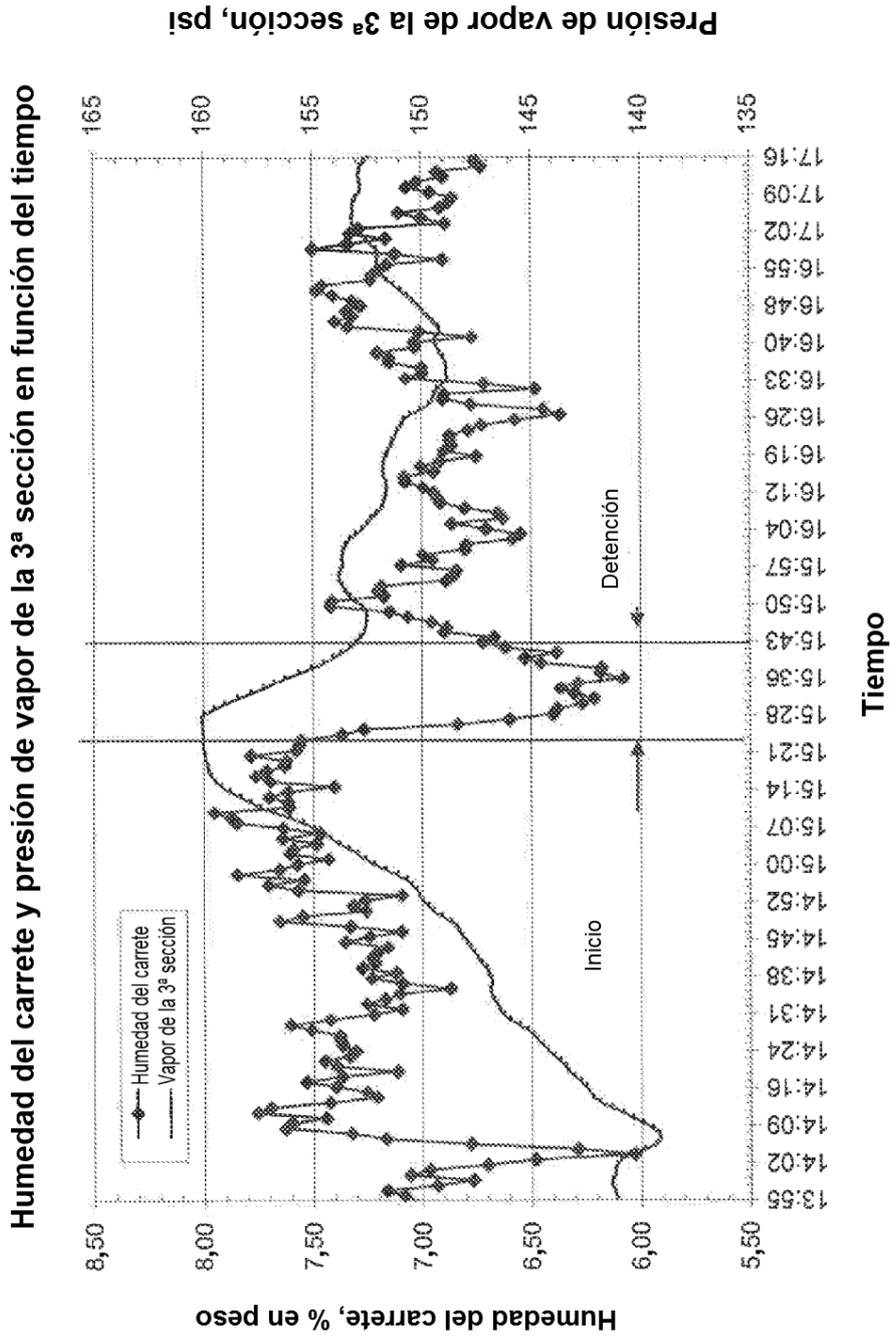


FIG. 2

Tamaño de partícula Malvern para la emulsificación de ASA con diferentes polímeros

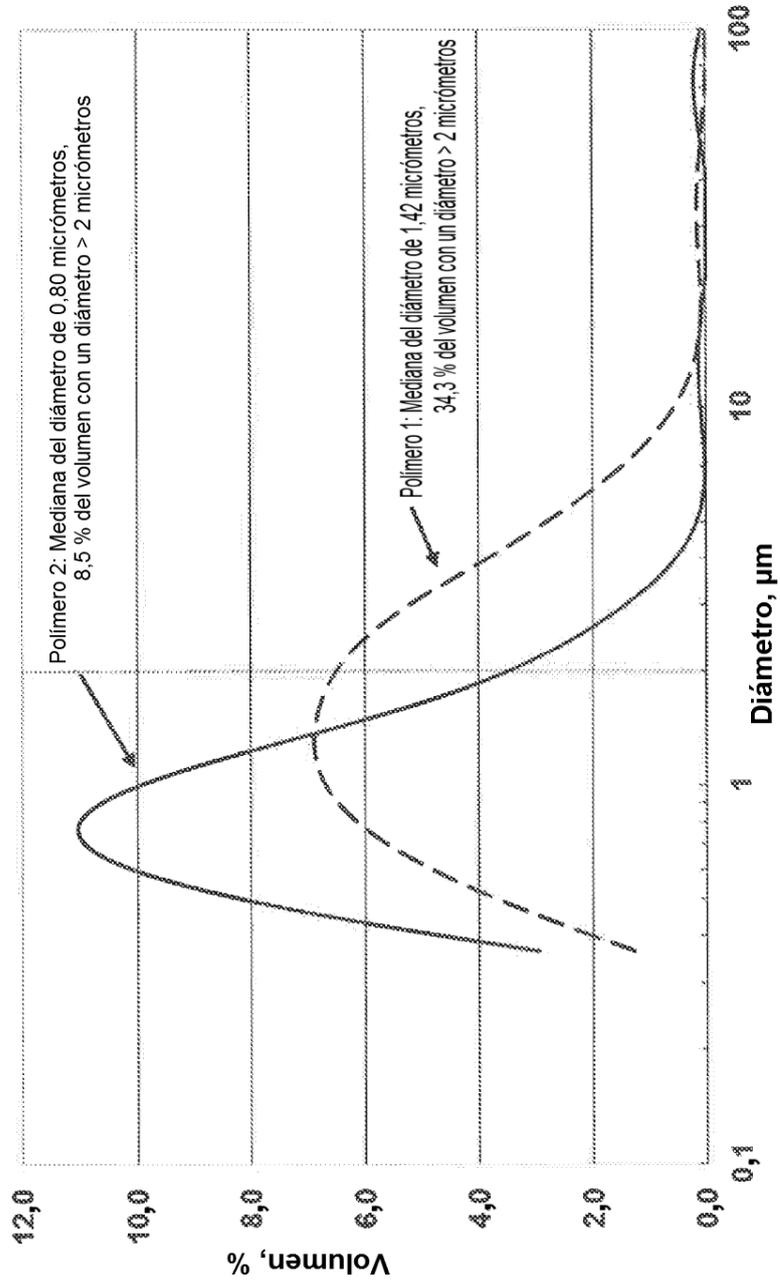


FIG. 3

Apresto como se mide por HST en función de la dosis de ASA emulsionado con emulsionantes convencionales de Polímero 2 y Polímero 1

