



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Organización CSA Ltda



**SOLICITUD
PATENTE DE INVENCION**

21. EXPEDIENTE No.

00-51005

54. TITULO

"POLIMEROS ZWITERIONICOS DE ALTO PESO MOLECULAR"

51. CLASIFICACION INTERNACIONAL

C.08 G83/00

1. SOLICITANTE

NALCO CHEMICAL COMPANY

DOMICILIO

NAPERVILLE, ESTADO DE ILLINOIS, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

74. APODERADO

JOSE ANTONIO LLOREDA

T.P. 10.784

Código 231

22. SANTAFE DE BOGOTA, D.C.

-7 JUL. 2000

702099

**SOLICITUD DE
TE DE
CION**



00 51005

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicacion : 00051005 00000000
Fecha (AMD): 2000-07-07 16:23:37
Folios: 89
Tramite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

DATOS DEL SOLICITANTE

(70) Nombres y Apellidos o Razón Social NALCO CHEMICAL COMPANY sociedad existente y organizada de conformidad con las leyes del Estado de Delaware, Estados Unidos de América

No. de Identificación _____

Representante Legal (Persona Jurídica) JOSE ANTONIO LLOREDA

País de Domicilio Estados Unidos de América

Departamento o Estado Illinois

Dirección One Nalco Center, Naperville, Illinois 60563-1198, Estados Unidos de América

Ciudad Naperville Teléfono 1 312 2012000

(74) DATOS DEL APODERADO

Nombre JOSE ANTONIO LLOREDA

Dirección y Domicilio Calle 72 No. 5-83 Piso 6, Santafé de Bogotá, Colombia

Ciudad Santafé de Bogotá, D. C. Teléfono 57 1 3264270

DATOS DEL INVENTOR

(72) Nombre del Inventor(es) Phillip W. Carter; Patrick G Murray; Larry E. Brammer y Andrew J. Dunham

Identificación _____

Dirección 1223 Sanctuary Lane, Naperville, Illinois 60540; 1737 Columbine Court, Yorkville, Illinois 60560; 1110 Windemere Lane, Aurora, Illinois 60504 y 718 Normal Road, DeKalb, Illinois 60115, Estados Unidos de América

Ciudad Naperville, Yorkville, Aurora y DeKalb Teléfono 1 312 2012000

DATOS DE LA PATENTE DE INVENCIÓN

(54) Título de la Invención "POLIMEROS ZWITERIONICOS DE ALTO PESO MOLECULAR"

PRIORIDAD REIVINDICADA SI ☒ NO ☐ TIPO DE PRIORIDAD ANDINA ☐ UNIONISTA ☒

(63) País US (32) Fecha 07-07-99 (31) No. Solicitud 09/349,054

Para Publicar a los ☐ 6 meses ☐ 12 meses ☐ 18 meses a partir de la fecha de la presente Solicitud

(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C.08 G 83/00

RESUMEN CON EL OBJETO Y LA FINALIDAD DE LA INVENCION

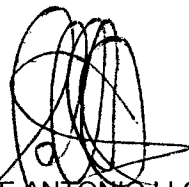
Esta invención es concerniente con polímeros zwiteriónicos solubles en agua de alto peso molecular derivados a partir de unidades monoméricas zwiteriónicas y no iónicas y con el uso de los polímeros en procesos de fabricación de papel.

ANEXOS DE LA SOLICITUD

- | | |
|--|-------------------------------------|
| Certificado de Existencia y Representación Legal cuando el solicitante sea Persona Jurídica | ☐ |
| Los poderes debidamente otorgados, o mención de su protocolización ante la S.I.C. 11.372 | ☒ |
| Recibo de la tasa respectiva \$608.000,00 | ☒ |
| Recibo de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación | ☐ |
| Si se reivindica prioridad Andina: | |
| Copia dela primera solicitud | ☐ |
| Traducción oficial | ☐ |
| Si se reivindica prioridad Unionista: | |
| Copia certificada de la primera solicitud: | ☐ |
| Nota: Debe presentarse dentro de los tres (3) meses, contados a partir de la fecha de radicación de la solicitud posterior | |
| Traducción Simple | ☐ |
| Capítulo descriptivo | ☒ |
| Dibujos, planos necesarios | ☒ |
| Capítulo reivindicatorio | ☒ |
| Tarjeta archivo propietarios según formato | ☒ |
| Tarjeta archivo temático según formato | ☒ |
| Extracto para publicación según formato | ☒ |
| Arte final 12 x 12 cms. Y 6x6 cms | ☐ |
| Otros Documentos | ☐ |
| Nota: Anexo información sobre la fuente normativa de reciprocidad y petición Reconocimiento Personería | ☒ |

SOLICITO LA CONCESIÓN DE LA PATENTE DE INVENCIÓN Y DECLARO QUE LA INVENCIÓN ES NUEVA Y DE MI PROPIEDAD

FIRMA



NOMBRE JOSE ANTONIO LLOREDA

C.C. 17.159.681 de Bogotá TP No. 10.784

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicacion : 00051005 00002000

Folios: 89

Fecha (AMD): 2000-07-07 16:23:37

Trabite : 832 PATENTES D 1 REGISTRO/ 411 PRESENTAC

Dependencia: 2820 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

RECEIVED NATIONAL ID DATA : 11,270
FECREP : JUL 10 7 35 2000

1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024	2025	2026	2027	2028	2029	2030	2031	2032	2033	2034	2035	2036	2037	2038	2039	2040	2041	2042	2043	2044	2045	2046	2047	2048	2049	2050	2051	2052	2053	2054	2055	2056	2057	2058	2059	2060	2061	2062	2063	2064	2065	2066	2067	2068	2069	2070	2071	2072	2073	2074	2075	2076	2077	2078	2079	2080	2081	2082	2083	2084	2085	2086	2087	2088	2089	2090	2091	2092	2093	2094	2095	2096	2097	2098	2099	2100	2101	2102	2103	2104	2105	2106	2107	2108	2109	2110	2111	2112	2113	2114	2115	2116	2117	2118	2119	2120	2121	2122	2123	2124	2125	2126	2127	2128	2129	2130	2131	2132	2133	2134	2135	2136	2137	2138	2139	2140	2141	2142	2143	2144	2145	2146	2147	2148	2149	2150	2151	2152	2153	2154	2155	2156	2157	2158	2159	2160	2161	2162	2163	2164	2165	2166	2167	2168	2169	2170	2171	2172	2173	2174	2175	2176	2177	2178	2179	2180	2181	2182	2183	2184	2185	2186	2187	2188	2189	2190	2191	2192	2193	2194	2195	2196	2197	2198	2199	2200	2201	2202	2203	2204	2205	2206	2207	2208	2209	2210	2211	2212	2213	2214	2215	2216	2217	2218	2219	2220	2221	2222	2223	2224	2225	2226	2227	2228	2229	2230	2231	2232	2233	2234	2235	2236	2237	2238	2239	2240	2241	2242	2243	2244	2245	2246	2247	2248	2249	2250	2251	2252	2253	2254	2255	2256	2257	2258	2259	2260	2261	2262	2263	2264	2265	2266	2267	2268	2269	2270	2271	2272	2273	2274	2275	2276	2277	2278	2279	2280	2281	2282	2283	2284	2285	2286	2287	2288	2289	2290	2291	2292	2293	2294	2295	2296	2297	2298	2299	2300	2301	2302	2303	2304	2305	2306	2307	2308	2309	2310	2311	2312	2313	2314	2315	2316	2317	2318	2319	2320	2321	2322	2323	2324	2325	2326	2327	2328	2329	2330	2331	2332	2333	2334	2335	2336	2337	2338	2339	2340	2341	2342	2343	2344	2345	2346	2347	2348	2349	2350	2351	2352	2353	2354	2355	2356	2357	2358	2359	2360	2361	2362	2363	2364	2365	2366	2367	2368	2369	2370	2371	2372	2373	2374	2375	2376	2377	2378	2379	2380	2381	2382	2383	2384	2385	2386	2387	2388	2389	2390	2391	2392	2393	2394	2395	2396	2397	2398</
------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	--------

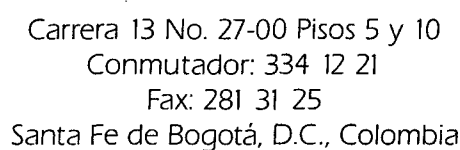
DESCRIPTOR	TYPE	MODE	RANGE	NUMBERS	SLIGHT	NO. PAGE	NO. PAGE
GLORIA	11A	5	1	200074	150	100000	100000

10-11
 12-13
 14-15
 16-17
 18-19
 20-21
 22-23
 24-25
 26-27
 28-29
 30-31
 32-33
 34-35
 36-37
 38-39
 40-41
 42-43
 44-45
 46-47
 48-49
 50-51
 52-53
 54-55
 56-57
 58-59
 60-61
 62-63
 64-65
 66-67
 68-69
 70-71
 72-73
 74-75
 76-77
 78-79
 80-81
 82-83
 84-85
 86-87
 88-89
 90-91
 92-93
 94-95
 96-97
 98-99
 100-101
 102-103
 104-105
 106-107
 108-109
 110-111
 112-113
 114-115
 116-117
 118-119
 120-121
 122-123
 124-125
 126-127
 128-129
 130-131
 132-133
 134-135
 136-137
 138-139
 140-141
 142-143
 144-145
 146-147
 148-149
 150-151
 152-153
 154-155
 156-157
 158-159
 160-161
 162-163
 164-165
 166-167
 168-169
 170-171
 172-173
 174-175
 176-177
 178-179
 180-181
 182-183
 184-185
 186-187
 188-189
 190-191
 192-193
 194-195
 196-197
 198-199
 200-201
 202-203
 204-205
 206-207
 208-209
 210-211
 212-213
 214-215
 216-217
 218-219
 220-221
 222-223
 224-225
 226-227
 228-229
 230-231
 232-233
 234-235
 236-237
 238-239
 240-241
 242-243
 244-245
 246-247
 248-249
 250-251
 252-253
 254-255
 256-257
 258-259
 260-261
 262-263
 264-265
 266-267
 268-269
 270-271
 272-273
 274-275
 276-277
 278-279
 280-281
 282-283
 284-285
 286-287
 288-289
 290-291
 292-293
 294-295
 296-297
 298-299
 300-301
 302-303
 304-305
 306-307
 308-309
 310-311
 312-313
 314-315
 316-317
 318-319
 320-321
 322-323
 324-325
 326-327
 328-329
 330-331
 332-333
 334-335
 336-337
 338-339
 340-341
 342-343
 344-345
 346-347
 348-349
 350-351
 352-353
 354-355
 356-357
 358-359
 360-361
 362-363
 364-365
 366-367
 368-369
 370-371
 372-373
 374-375
 376-377
 378-379
 380-381
 382-383
 384-385
 386-387
 388-389
 390-391
 392-393
 394-395
 396-397
 398-399
 400-401
 402-403
 404-405
 406-407
 408-409
 410-411
 412-413
 414-415
 416-417
 418-419
 420-421
 422-423
 424-425
 426-427
 428-429
 430-431
 432-433
 434-435
 436-437
 438-439
 440-441
 442-443
 444-445
 446-447
 448-449
 450-451
 452-453
 454-455
 456-457
 458-459
 460-461
 462-463
 464-465
 466-467
 468-469
 470-471
 472-473
 474-475
 476-477
 478-479
 480-481
 482-483
 484-485
 486-487
 488-489
 490-491
 492-493
 494-495
 496-497
 498-499
 500-501
 502-503
 504-505
 506-507
 508-509
 510-511
 512-513
 514-515
 516-517
 518-519
 520-521
 522-523
 524-525
 526-527
 528-529
 530-531
 532-533
 534-535
 536-537
 538-539
 540-541
 542-543
 544-545
 546-547
 548-549
 550-551
 552-553
 554-555
 556-557
 558-559
 560-561
 562-563
 564-565
 566-567
 568-569
 570-571
 572-573
 574-575
 576-577
 578-579
 580-581
 582-583
 584-585
 586-587
 588-589
 590-591
 592-593
 594-595
 596-597
 598-599
 600-601
 602-603
 604-605
 606-607
 608-609
 610-611
 612-613
 614-615
 616-617
 618-619
 620-621
 622-623
 624-625
 626-627
 628-629
 630-631
 632-633
 634-635
 636-637
 638-639
 640-641
 642-643
 644-645
 646-647
 648-649
 650-651
 652-653
 654-655
 656-657
 658-659
 660-661
 662-663
 664-665
 666-667
 668-669
 670-671
 672-673
 674-675
 676-677
 678-679
 680-681
 682-683
 684-685
 686-687
 688-689
 690-691
 692-693
 694-695
 696-697
 698-699
 700-701
 702-703
 704-705
 706-7

[illegible][illegible][illegible]

RECEIVED

DIRECTOR DE CA C-7000-1 SUBSECRETARIA DE...



ANEXO

Atentamente manifiesto a usted que la fuente normativa de la reciprocidad de la cual se deriva el derecho del solicitante para reivindicar prioridad en el presente caso, se encuentra:

- a) En el Artículo 2 del Anexo 1C, Aspectos de los Derechos de Propiedad Intelectual relacionados con el Comercio, del Acuerdo por el cual se establece la "Organización Mundial de Comercio (OMC)" suscrito en Marruecos el 15 de abril de 1994. Este acuerdo fue aprobado por el Congreso de Colombia mediante Ley 170 de 1994 y por la Corte Constitucional Colombiana mediante Sentencia C-137-95 de 28 de marzo de 1995, y entró en vigencia en nuestro país el 30 de abril de 1995, 30 días después de su ratificación.

Dicho Artículo establece que en lo que respecta a las partes II, III y IV del Acuerdo (referidas a la existencia, alcance y ejercicio de los derechos de propiedad intelectual, entre otros) los Miembros cumplirán los artículos 1 a 12 y el Artículo 19 del Convenio de París —el Artículo que establece la prioridad de las patentes de invención es el Artículo 4--

- b) En el Artículo 4 del mencionado Anexo 1C, Aspectos de los Derechos de Propiedad Intelectual relacionados con el Comercio, del Acuerdo por el cual se establece la Organización Mundial de Comercio (OMC), el cual consagra el "Trato de la nación más favorecida" para los países Miembros del mismo.
- c) En el Artículo 4 del Convenio de París, del cual ya era parte Colombia en el momento en que se presentó la solicitud cuya prioridad ahora reivindico, con lo cual se cumple la reciprocidad exigida en el Artículo 12 de la Decisión 344 del Acuerdo de Cartagena para con solicitudes provenientes de los Países Miembros del Acuerdo de Cartagena.

4

ANEXO

El documento que acredita la calidad REPRESENTANTES LEGALES en Bogotá de los doctores JOSE LLOREDA CAMACHO y/o ALFONSO LLOREDA CAMACHO y/o JOSE ANTONIO LLOREDA para TODOS LOS ASUNTOS RELACIONADOS CON LA PROPIEDAD INDUSTRIAL de la sociedad peticionaria, que faculta a cada uno de dichos abogados para actuar individualmente, se encuentra protocolizado ante esa División bajo el No. 11.372. En consecuencia, ruego a usted reconocer la personería de cada uno de dichos Representantes Legales para actuar dentro del presente expediente, a fin de que cualquiera de ellos pueda intervenir en cualquier tiempo respecto de la solicitud en él contenida.



JOSE ANTONIO LLOREDA

T.P. No. 10.784

CODIGO 231

RESUMEN OBJETO Y FINALIDAD DE LA INVENCIÓN

POLIMEROS ZWITERIONICOS DE ALTO PESO MOLECULAR

Esta invención es concerniente con polímeros zwiteriónicos solubles en agua de alto peso molecular derivados a partir de unidades monoméricas zwiteriónicas y no iónicas y con el uso de los polímeros en procesos de fabricación de papel.

POLIMEROS ZWITERIONICOS DE ALTO PESO MOLECULAR

CAMPO TÉCNICO

Esta invención es concerniente con polímeros zwiteriónicos solubles en agua de alto peso molecular derivados de unidades monoméricas zwiteriónicas y no iónicas y con el uso de los polímeros en procesos de fabricación de papel.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

En muchas operaciones industriales tales como fabricación de papel o minería o en muchas aplicaciones de tratamiento de agua de desperdicio tales como desagüe de lodo, la floculación de una suspensión acuosa es necesaria o deseable. Polímeros derivados de acrilamida y monómeros catiónicos o aniónicos tales como sal cuaternaria de cloruro de N,N-dimetilaminoetil acrilato de metilo o ácido acrílico, respectivamente, son utilizados ampliamente para mejorar los parámetros de desempeño de floculación en estas operaciones. Ejemplos de parámetros de desempeño frecuentemente medidos son la retención del primer paso (fabricación de papel), velocidades de asentamiento (minería) y reducción de turbidez (desagüe de lodo). Terpolímeros de acrilamida que contienen carga catiónica y aniónica dentro del mismo polímero son denominados poli(anfolitos) y también se han aplicado extensamente en estos sistemas. Tales

7

poli(anfolitos) son preparados mediante polimerización de acrilamida con un monómero que contiene un grupo catiónico y otro monómero que contiene un grupo aniónico. Emulsiones poliméricas anfotéricas agua en aceite de autoinversión y su uso en fabricación de papel se describen en las patentes norteamericanas Nos. 4,330,450, 4,363,886 y 4,392,917.

Todas las químicas de floculantes descritas anteriormente poseen una carga iónica neta dentro de una cadena polimérica ya sea universalmente (como con los copolímeros cuando un comonómero tiene una carga neta) o localmente (como con los polianfolitos). En el caso de los terpolímeros anfotéricos, las diferencias en las proporciones de incorporación del monómero junto con variabilidad estadística crea distribuciones de carga local no homogéneas, dando surgimiento a una carga neta catiónica o aniónica para una cadena polimérica dada. La carga neta dentro de un segmento polimérico dado es importante, debido que cualquier carga positiva o negativa local será atraída a las superficies de carga opuesta. Los segmentos poliméricos que contienen una carga neta se colapsarán o aplastarán o se volverán menos solubles a fuerzas iónicas más altas debido a una reducción en la repulsión electrostática. Tal reducción en la solubilidad del polímero reduce espectacularmente la efectividad de la floculación. Por ejemplo, en los sistemas de fabricación de papel se utilizan frecuentemente

floculantes catiónicos para enlazar el relleno aniónico y las superficies de fibra. Similarmente, los floculantes catiónicos se pueden enlazar efectivamente a superficies de arcilla aniónicas en aplicaciones de minería.

En muchas aguas de proceso, pueden haber sustancias aniónicas que compiten con los materiales aniónico objetivo a ser floculados. Cuando el relleno objetivo y las superficies de fibra deben competir por polímero con solutos aniónicos o coloides ("basura" aniónica), la eficiencia de floculación es disminuida espectacularmente debido a la reducción en sitios catiónicos disponibles dentro del polímero. Para resolver este problema, se ha "titulado" tradicionalmente las sustancias aniónicas perjudiciales utilizando un coagulante catiónico. Cuando el coagulante neutraliza la carga aniónica sobre la alta área superficial de las sustancias aniónicas perjudiciales, el floculante permanece entonces "libre" para agregarse a la fibra aniónica restante y superficies de relleno, el cual es el resultado deseado. Sin embargo, las fluctuaciones en demanda de carga del agua de proceso debido a niveles variables de las sustancias aniónicas perjudiciales solubles significa que la dosis de coagulante tendrá que cambiar con el fin de obtener la misma extensión de neutralización. Aunque la eliminación de las variaciones en el desempeño de floculación es crítica para mantener el

control de proceso y operación consistente, el mantenimiento de una carga de solución constante antes de la adición de floculante puede ser bastante difícil en la práctica. Un procedimiento alternativo para la neutralización de la carga utilizando la adición del coagulante es agregar un floculante que, por diseño, es resistente a los cambios en niveles de basura aniónica y concentraciones de especies cargadas en solución.

Un ejemplo de un floculante más resistente a la basura aniónica es poli(acrilamida), que es un homopolímero neutro, no cargado. También se puede fabricar un polímero que, rigurosamente, es neutro eléctricamente de manera global, pero que contiene funcionalidad catiónica y aniónica al incorporar un monómero zwiteriónico.

Los monómeros y polímeros zwiteriónicos se han estudiado ampliamente y sus propiedades únicas en solución acuosa han estado bien documentadas. Por ejemplo, monómeros de sulfobetaina zwiteriónicos tales como betaina de 1-(3-sulfopropil)-1-vinilpiridinio están disponibles comercialmente. Monómeros de carboxibetaina vinilpiridinio son descritos en J. Poly. Sci., 1957, 26, 251. Monómeros zwiteriónicos a base de fósforo tales como 2-metilacrilóiloxietyl fosforilcolina y fosfato de 2-[3-acrilamidopropil]dimetilamonioetyl-2'-isopropilo son descritos en Polymer Journal, 1990, 22(5), 555-566 y Polymer Science.

3

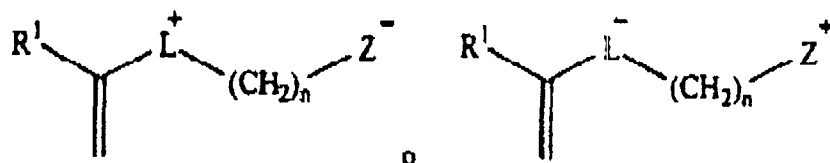
Part A: Polymer Chemistry, 1996, 34, 449-460, respectivamente. Sulfobetainas de vinilimidazolio y sus polímeros son descritos en Polymer, 1977, 18, 1058 y Polymer, 1978, 19, 1157. Carboxibetainas a base de monómeros de acrilato de sulfonio son descritas en las patentes norteamericanas Nos. 3,269,991 y 3,278,501. Monómeros y polímeros de dialil sulfobetaina se describen en las patentes norteamericanas Nos. 4,822,847 y 5,788,866. Un copolímero de acrilamida y 3-(2-acrilamido-2-metilpropandimetilamino)-1-propansulfonato es descrito en McCormick, et al., Polymer, 1992, 33, 4617. Sin embargo, en McCormick, los polímeros son preparados como soluciones homogéneas en agua y la polimerización es detenida a baja conversión del monómero debido a las viscosidades inmanejables. Estudios de floculación/coagulación utilizando homopolímeros zwiteriónicos de pesos moleculares mucho más bajos se han reportado en Polymer Prep., 1991, 32, 323 y Environmental Technology, 1998, 18, 323.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

Se ha descubierto que los polímeros de alto peso molecular elaborados a partir de uno o más monómeros no iónicos y varios monómeros zwiteriónicos son apropiados de manera única para flocular suspensiones acuosas que contienen altas conductividades o altos niveles de

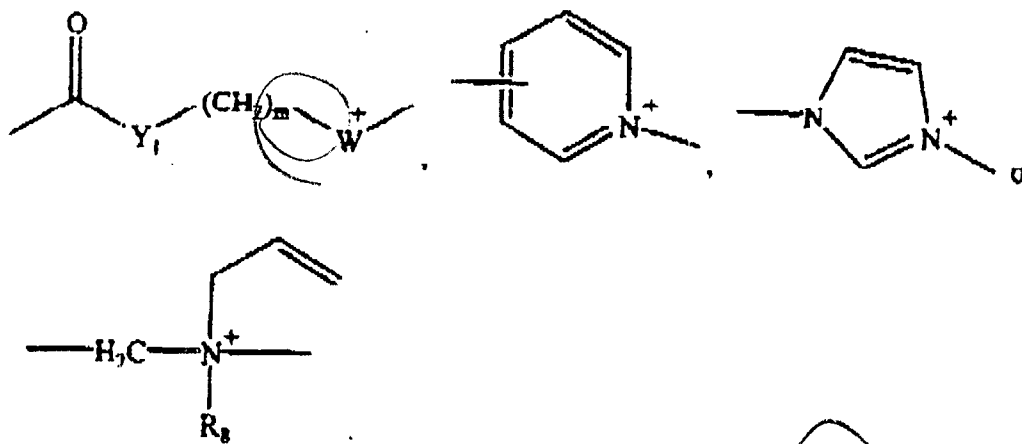
componentes aniónicos o catiónicos. Estos copolímeros zwitteriónicos o de sal interna no se colapsan en altas concentraciones de solución salina o en presencia de polianiones interferentes o coloides aniónicos.

Así, en su aspecto principal, esta invención es concerniente con un polímero zwitteriónico de alto peso molecular soluble en agua que comprende de aproximadamente 50 a aproximadamente 99.9% en mol de uno o más monómeros no iónicos y de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 50% en mol de un monómero zwitteriónico de formula:

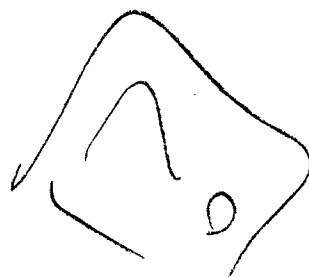
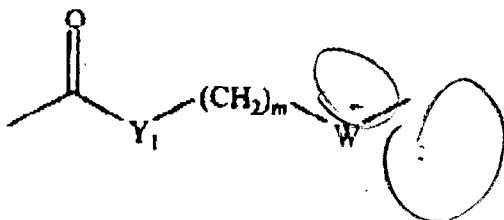


en donde:

L* es un grupo de formula:



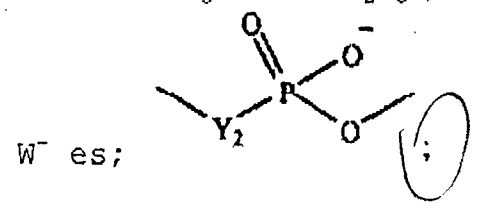
L- es un grupo de formula:



R_1 y R_8 son independientemente hidrógeno o metilo;
 R_2, R_3, R_4, R_5, R_6 y R_7 son seleccionados independientemente de hidrógeno y alquilo de 1 a 4 átomos de carbono;

Y_1 y Y_2 son seleccionados independientemente de O ó NR_2 ;

W^+ es $-S^+R_3-$ ó $-N^+R_2R_3-$;

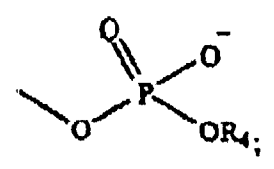
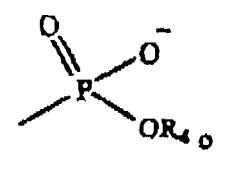


Z^- es CO_2^- , SO_3^- ,

Z^- es $-N^+R_5R_6R_7$;

m es 2 ó 3; y

n es 1-5.



BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La figura 1 es una gráfica de la longitud de cuerda promedio en micras contra el tiempo en segundos que ilustra los cambios en las distribuciones de tamaño de partículas después de la adición de un floculante a una materia prima de papel. Se utiliza un microscopio de láser de barrido como un analizador de floculación. El método es descrito en el artículo "Characterization of the

flocculation dynamics in a papermaking system by non-imaging reflectance scanning laser microscopy" (Nordic Pulp and Paper Research Journal 13(2), 159-165, 1998). La adición de floculante a una materia prima agitada mecánicamente induce un incremento en la longitud de cuerda promedio a algún valor de respuesta pico. Luego los flóculos que se forman son separados mediante esfuerzo cortante bajo condiciones de mezcla, dando como resultado una disminución en la longitud de cuerda promedio después del máximo o pico. Los datos iniciales de la respuesta pico son ajustados a un solo exponencial como se muestra en la figura 1. Los parámetros de ajuste A, B y C son utilizados empíricamente para diferenciar la actividad de floculación de los aditivos. Los siguientes valores son reportados en tablas para cada ejemplo:

Respuesta pico = $(A + C) - \text{Referencia}$

Velocidad de decaimiento = B

Cambio final = $C - \text{Referencia}$

Una respuesta pico más grande significa un proceso de agregación inicial más grande. Un valor de cambio final más grande significa que los flóculos son más resistentes al corte bajo la intensidad de mezclado utilizada. El tiempo de decaimiento es un valor estimativo relativo del tiempo requerido para obtener un tamaño de flóculo estable. Un tiempo de decaimiento más pequeño significa que los flóculos

han llegado a su tamaño final más rápidamente.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Como se utilizan en la presente, las siguientes abreviaturas y términos tendrán los siguientes significados:

AcAm para acrilamida;

DADMAC para cloruro de dialildimetilamonio;

DMAEA para acrilato de dimetilaminoetilo;

DMAEA.BCQ para sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetil acrilato bencilo;

DMAEA.MCQ para sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetil acrilato de metilo;

DMAFMA para dimetilaminopropilmetacrilamida;

cP para centipoises;

AIVN para 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo);

AIBN para 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo);

Na AMPS para la sal de sodio del ácido 2-acrilamido-2-metilpropan sulfónico;

VA-044 para el clorhidrato de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano];

V-501 para el 4,4'-azobis(ácido 4-cianopentanóico);

Versenex 80 para la sal de pentasodio del ácido dietilentriaminopentaacético.

"Alquilo" significa un grupo monovalente derivado

de un hidrocarburo saturado de cadena recta o ramificada mediante la remoción de un solo átomo de carbono. Grupos alquilo representativos incluyen metilo, etilo, n- e iso-propilo, n- sec-, iso- y ter-butilo y los semejantes. Un grupo alquilo preferido es metilo.

"Viscosidad Específica Reducida" (RSV) es una indicación de longitud de cadena del polímero y peso molecular promedio. La RSV es medida a una concentración y temperatura del polímero dadas y es calculada como sigue:

$$RSV = \frac{\left[\left(\frac{\eta}{\eta_0} \right) - 1 \right]}{c}$$

en donde η = viscosidad de la solución polimérica;

η_0 = viscosidad del disolvente a la misma temperatura y

c = concentración del polímero en solución.

Como se usa en la presente, las unidades de concentración " c " son (gramos/100 ml o g/decilitro). Por consiguiente, las unidades de RSV son dl/g. La RSV es medida a 30°C. Las viscosidades η y η_0 son medidas utilizando un viscosímetro de semimicrodilución Cannon-Ubbelohde, tamaño 75. El viscosímetro es montado en una posición perfectamente vertical en un baño a temperatura constante ajustada a $30 \pm 0.02^\circ\text{C}$. El error inherente en el cálculo de RSV es de aproximadamente 2 dl/g. RSV similares medidas para 2 polímeros lineales de composición idéntica o muy similar es

una indicación de que los polímeros tienen pesos moleculares similares, a condición de que las muestras del polímero sean tratadas idénticamente y que las RSV sean medidas bajo condiciones idénticas.

IV significa viscosidad intrínseca, que es la RSV en el límite de dilución infinita del polímero (esto es, la concentración del polímero es igual a cero). La IV, como se utiliza en la presente, es obtenida a partir de la intersección con el eje y de la gráfica de RSV contra la concentración del polímero en el rango de 0.015-0.045% en peso del polímero.

"Coeficiente de Huggins" significa la pendiente obtenida de la gráfica de la viscosidad específica reducida (RSV) contra la concentración del polímero en el rango de 0.015-0.045% en peso del polímero. En general, un coeficiente de Huggins mayor de 1 indica una conformación del polímero más tridimensional en solución que se presenta, por ejemplo, cuando un polímero catiónico es acompañado con sustancias aniónicas tales como PGA.

"Poli(ácido galacturónico) (PGA)" es una sustancia cargada aniónicamente utilizada como modelo para imitar especies aniónicas solubles que pueden estar presentes en varias materias primas de papel. Estas sustancias aniónicas interfieren con el desempeño de floculantes catiónicos convencionales mediante formación de complejos.

"Anfotérico" significa una molécula que contiene sustituyentes catiónicos y aniónicos, aunque no necesariamente en las mismas proporciones.

"Zwiteriónico" significa una molécula que contiene sustituyentes catiónicos y aniónicos en iguales proporciones, de tal manera que la molécula global es netamente neutra.

"Monómero" significa un compuesto alílico, vinílico o acrílico polimerizable. El monómero puede ser aniónico, catiónico o no iónico. Los monómeros de vinilo son preferidos, los monómeros acrílicos son más preferidos.

"Monómero catiónico" significa un monómero tal como se define en la presente que posee una carga neta positiva. Monómeros catiónicos representativos incluyen las sales cuaternarias o de ácido de acrilatos y metacrilatos de dialquilaminoalquilo, las sales cuaternarias o de ácido de dialquilaminoalquilacrilmidas y metacrilamidas, haluros de N,N-dialildialquil amonio, productos de Mannich y los semejantes. Los grupos alquilo son en general alquilos de 1 a 4 átomos de carbono. Monómeros catiónicos representativos incluyen la sal cuaternaria de cloruro de N,N-dimetilaminoetilacrilato de metilo (DMAEA.MCQ), cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC) y los semejantes.

"Monómero Aniónico" significa un monómero como se define en la presente que posee una carga neta negativa.

Monómeros aniónicos representativos incluyen sales de metal de ácido acrílico, ácido metacrílico o ácido itacónico, sulfonato de 2-acrilamido-2-metil propano, 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, sulfato de vinil sodio y los semejantes.

"Monómero no iónico" significa un monómero como se define en la presente que es eléctricamente neutro. Monómeros no iónicos representativos incluyen acrilamida, metacrilamida, N-metilacrilamida, N,N-dimetil(met)acrilamida, N-isopropil(met)acrilamida, N-(2-hidroxipropil)metacrilamida, N-metilolacrilamida, N-vinilformamida, N-vinilacetamida, N-vinil-N-metilacetamida, poli(etilenglicol)-(met)acrilato, poli(etilenglicol)monometil éter mono(met)-acrilato, N-vinil-2-pirrolidona, mono((met)-acrilato) de glicerol, 2-hidroxietil(met)acrilato, vinil metilsulfona, acetato de vinilo y los semejantes. Los monómeros no iónicos preferidos incluyen acrilamida y metacrilamida. La acrilamida es más preferida.

"Monómero zwiteriónico" significa una molécula polimerizable que contiene funcionalidad catiónica y aniónica (cargada) en iguales proporciones, de tal manera que la molécula global es netamente neta. Monómeros zwiteriónicos representativos incluyen:

Betaina de N,N-dimetil-N-acriloiloxietyl-N-(3-sulfopropil)-amonio,

Betaina de N,N-dimetil-N-acrilamidopropil-N-(2-carboximetil)-amonio,

Betaina de N,N-dimetil-N-acrilamidopropil-N-(3-sulfopropil)-amonio,

Betaina de N,N-dimetil-N-acrilamidopropil-N-(2-carboximetil)-amonio,

Betaina de 2-(metiltio)etyl metacriloil-S-(sulfopropil)-sulfonio,

2-metil fosfato de 2-[(2-acriloiletyl)dimetilamonio]etyl,

Fosfato de 2-(acriloiloxietyl)-2'-(trimetilamonio)etyl,

Acido [(2-acriloiletyl)dimetilamonio]metil fosfónico,

2-metacrililoiloxietyl fosforilcolina (MPC),

Fosfato de 2-[(3-acrilamidopropil)dimetilamonio]-etyl-2'-isopropilo (AAPI),

Hidróxido de 1-vinil-3-(3-sulfopropil)imidazolio,

Cloruro de (2-acriloxietyl)carboximetil metil-sulfonio,

Betaina de 1-(3-sulfopropil)-2-vinilpiridinio,

Betaina de N-(4-sulfobutil)-N-metil-N,N-dialilamina amonio (MDABS),

Betaína de N,N-dialil-N-metil-N-(2-sulfoetil)amonio y los semejantes.

"Polianfolito" significa un polielectrolito derivado de monómeros catiónicos y monómeros aniónicos y posiblemente otro(s) monómero(s) no iónico(s). Polianfolitos representativos incluyen un copolímero compuesto de ácido acrílico y DMAEA.MCQ (N,N-dimetilaminoetilacrilato, sal cuaternaria de cloruro de metilo), un terpolímero compuesto de ácido acrílico, DADMAC (cloruro de dialildimetilamonio) y acrilamida y los semejantes. Debido a la distribución estadística y diferentes proporciones de incorporación del monómero durante la polimerización, cadenas poliméricas individuales y/o segmentos dentro de aquellas cadenas pueden tener un exceso de carga catiónica o aniónica. Así, aunque se pueden polimerizar monómeros catiónicos y aniónicos en iguales proporciones molares, esto no asegura que se formen cadenas poliméricas eléctricamente neutras (o segmentos dentro de aquellas cadenas).

"Polímero zwiteriónico" significa un polímero compuesto de monómeros zwiteriónicos y posiblemente otro(s) monómero(s) no iónico(s). Polímeros zwiteriónicos representativos incluyen homopolímeros tales como el homopolímero de betaína de N,N-dimetil-N-(2-acrilóil-oxietil) N (3-sulfopropil) amonio, copolímeros tales como el copolímero de acrilamida y betaína de N,N-dimetil-N-(2-

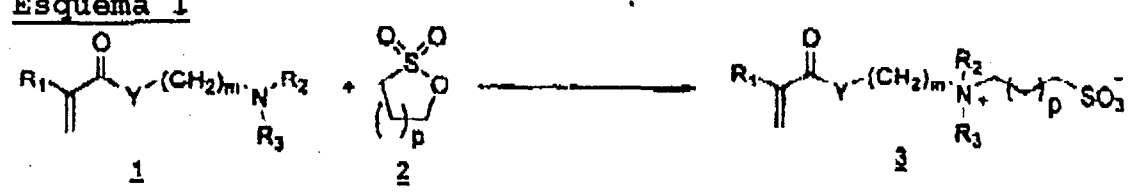
21

acrilóiloxietyl)-N-(3-sulfopropil)amonio y terpolímeros tales como el terpolímero acrilamida, N-vinil-2-pirrolidona y betaina de 1-(3-sulfopropil)-2-vinilpiridinio. En los polímeros zwitteriónicos, todas las cadenas y segmentos poliméricos dentro de aquellas cadenas son de manera rigurosa eléctricamente neutros. Por consiguiente, los polímeros zwitteriónicos representan un subconjunto de polianfolitos, manteniendo necesariamente la neutralidad de carga a través de todas las cadenas y segmentos poliméricos debido a que carga aniónica y carga catiónica son introducidas dentro del mismo monómero zwitteriónico.

"Polímero zwitteriónico de alto peso molecular" significa un polímero zwitteriónico como se define anteriormente en la presente que tiene una RSV mayor de 5 dl/g cuando es medida a 450 ppm en NaNO_3 1 M como se describe en la presente. Los polímeros zwitteriónicos de alto peso molecular preferidos tienen una RSV mayor de 15 dl/g. Los polímeros zwitteriónicos de alto peso molecular más preferidos tienen una RSV mayor de 25 dl/g.

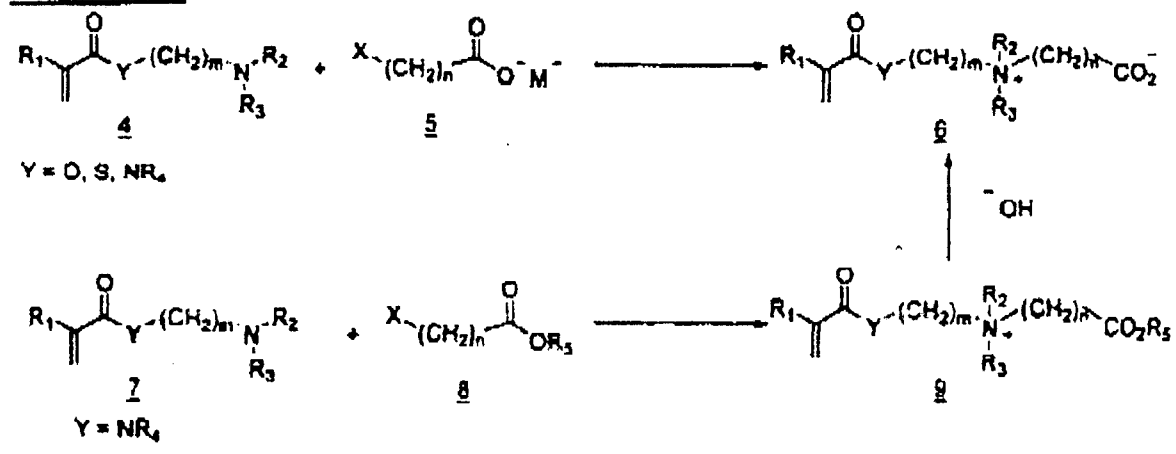
Los monómeros zwitteriónicos utilizados para la preparación de los polímeros solubles en agua de esta invención son preparados como se muestra en los esquemas 1 y 2. En los esquemas 1 y 2, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , Y, m y n son como se definen en la presente, y p es 1 ó 2.

Esquema 1



Como se muestra en el esquema 1 anterior, la reacción de la amina 1 con sulfona 2, ambos disponibles de Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI, da como resultado la formación del monómero zwitteriónico 3. La reacción es llevada a cabo en un disolvente orgánico apropiado a una temperatura de aproximadamente 25°C a aproximadamente 60°C en un periodo de aproximadamente 6 a aproximadamente 36 horas. Disolventes orgánicos representativos incluyen acetona, tetrahidrofurano, dioxano, acetato de etilo y los semejantes. La reacción es llevada a cabo de preferencia en acetona a una temperatura de aproximadamente 30°C a aproximadamente 50°C en un periodo de 12-24 horas.

Esquema 2

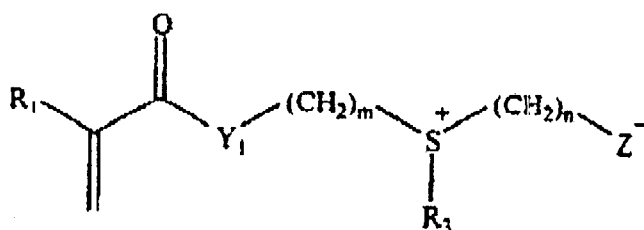


Como se muestra en el esquema de reacción 2

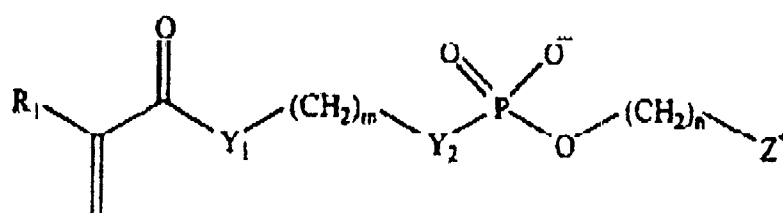
anterior, la reacción de la amina 4 con el carboxilato de alquilo 5 da como resultado la formación del monómero zwitteriónico 6. En el esquema 2, X representa cualquier grupo saliente que puede ser desplazado por el átomo de nitrógeno nucleofílico de las aminas 4 y 7 bajo las condiciones descritas en la presente. Grupos salientes representativos incluyen halógeno, tosilato, mesilato y los semejantes. Un grupo saliente preferido es cloro. La reacción es llevada a cabo en agua o en una mezcla de agua y un disolvente orgánico soluble en agua de tal manera que la sal de acetato es soluble a una temperatura de aproximadamente 25°C a aproximadamente 60°C en un periodo de aproximadamente 6 a aproximadamente 36 horas. Disolventes orgánicos representativos incluyen acetona, tetrahidrofurano, dioxano y los semejantes. La reacción se lleva a cabo de preferencia en agua a una temperatura de aproximadamente 30°C a aproximadamente 50°C en un periodo de 12-24 horas. Alternativamente, como también se muestra en el esquema 2, se puede permitir que la amina 7 reaccione con un éster del cloro- o bromo-metilacetato, por ejemplo en un disolvente orgánico apropiado para formar un intermediario catiónico, que puede ser aislado, purificado e hidrolizado subsecuentemente al monómero zwitteriónico bajo condiciones acuosas.

Los polímeros zwitteriónicos solubles en agua de

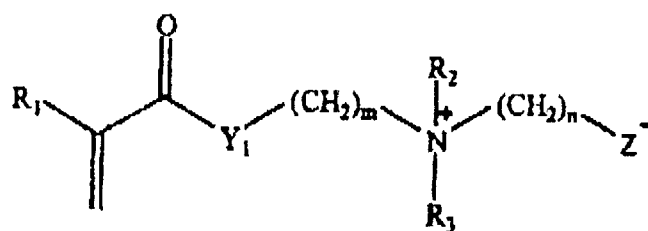
alto peso molecular preferidos de esta invención son copolímeros de acrilamida y el monómero zwiteriónico de formula:



Otros polimeros zwiteriónicos solubles en agua de alto peso molecular preferidos de esta invención son copolímeros de acrilamida y un monómero zwiteriónico de formula:



Otros polimeros zwiteriónicos solubles en agua de alto peso molecular preferidos de esta invención son copolímeros de acrilamida y un monómero zwiteriónico de formula:



Los polimeros zwiteriónicos de alto peso molecular solubles en agua más preferidos de esta invención son copolímeros de acrilamida y un monómero zwiteriónico seleccionado de:

Betaina de N,N-dimetil-N-acriloiloxietil-N-(3-sulfopropil)-amonio,

Betaina de N,N-dimetil-N-acrilamidopropil-N-(2-carboximetil)-amonio,

Betaina de N,N-dimetil-N-metacriloiloxietil-N-(3-sulfopropil)-amonio,

Betaina de N,N-dimetil-N-metacrilamidopropil-N-(3-sulfopropil)-amonio,

Betaina de 2-(metiltio)etil metacriloil-S-(sulfopropil)-sulfonio,

Fosfato de 2-[(2-acriloiletil)dimetilamonio]etil 2-metilo,

Fosfato de 2-(acriloiloxietil)-2'-(trimetilamonio)etilo y

Acido [(2-acriloiletil)dimetilamonio]metil fosfónico.

Polímeros zwiteriónicos solubles en agua de alto peso molecular todavía más preferidos de esta invención son copolímeros de acrilamida y un monómero zwiteriónico seleccionado de:

Betaina de N,N-dimetil-N-acriloiloxietil-N-(3-sulfopropil)-amonio,

Betaina de N,N-dimetil-N-acrilamidopropil-N-(2-carboximetil)-amonio,

Betaina de N,N-dimetil-N-metacriloiloxietil-N-(3-

sulfopropil)-amonio y

Betaína de N,N-dimetil-N-metacrilamidopropil-N-(3-sulfopropil)-amonio.

Como se discute en la presente, la preparación de polímeros y copolímeros de alto peso molecular de acrilamida como soluciones homogéneas en agua es difícil debido a las viscosidades extremadamente altas encontradas. Las altas viscosidades en solución son perjudiciales por una diversidad de razones, una es la pérdida de la capacidad de mezclar la mezcla de reacción y otra es la pérdida de la capacidad de eliminar o retirar efectivamente el calor del reactor. Afortunadamente, existen dos métodos generales que permiten la producción de polímeros y copolímeros que contienen acrilamida de alto peso molecular. El primer método, que consiste de polimerizar el(los) monómero(s) dentro de una fase dispersada, es ejemplificado por la polimerización en emulsión inversa o polimerización mediante dispersión. En el caso de una polimerización por emulsión inversa, la fase dispersada es formada antes de la polimerización, en tanto que en el caso de una polimerización en dispersión, la fase "dispersada" que contiene el polímero se forma durante la polimerización. El segundo método para la preparación de polímeros y copolímeros de alto peso molecular de acrilamida consiste en llevar a cabo una polimerización en gel para producir el

producto polimérico como un polvo seco.

"Polímero de emulsión inversa" y "polímero de látex" significa una emulsión polimérica agua en aceite que se puede invertir, que comprende un polímero zwitteriónico de acuerdo con esta invención en la fase acuosa, un aceite de hidrocarburo para la fase de aceite, un agente de emulsificación de agua en aceite y potencialmente, un tensioactivo de inversión. Los polímeros de emulsión inversa son hidrocarburos continuos con los polímeros solubles en agua dispersados como partículas de tamaño microscópico dentro de la matriz de hidrocarburo. Las ventajas de la polimerización de monómeros solubles en agua como emulsiones inversas incluyen: (1) se puede mantener una baja viscosidad del fluido en toda la polimerización, permitiendo un mezclado y remoción de calor efectivos, (2) los productos pueden ser bombeados, almacenados y utilizados fácilmente puesto que los productos siguen siendo líquidos y (3) los "activos" poliméricos o el nivel de "sólidos" se puede incrementar espectacularmente con respecto a los polímeros en solución simple, que, para los floculantes de alto peso molecular, están limitados a activos inferiores debido a consideraciones de viscosidad. Luego, los polímeros en emulsión inversa son "invertidos" o activados para el uso mediante la liberación del polímero de las partículas utilizando esfuerzo cortante, dilución y en general otro

tensioactivo que puede o no ser un componente de la emulsión inversa.

Los polímeros de emulsión inversa son preparados al disolver los monómeros deseados en la fase acuosa, disolver el(los) agente(s) de emulsificación en la fase de aceite, emulsificar la fase de agua en la fase de aceite para preparar una emulsión agua en aceite, en algunos casos, homogeneizando la emulsión agua en aceite, polimerización de los monómeros disueltos en la fase de agua de la emulsión agua en aceite para obtener el polímero como una emulsión agua en aceite. Si así se desea, un tensioactivo que se autoinvierte puede ser agregado después que la polimerización está completa con el fin de obtener la emulsión de autoinversión agua en aceite.

La fase de aceite comprende cualquier líquido hidrofóbico inerte. Los líquidos hidrofóbicos preferidos incluyen líquidos de hidrocarburo alifáticos y aromáticos en los que se incluyen benceno, xileno, tolueno, aceite de parafina, aceites minerales, queroseno, nafta y los semejantes. Un aceite parafínico es preferido.

Los iniciadores que producen radicales libres tales como peróxido de benzoilo, peróxido de lauroilo, 2,2'-azobis(isobutironitrilo) (AIBN), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) (AIVN), persulfato de potasio y los semejantes son útiles en la polimerización de monómeros vinílicos y

acrílicos. El 2,2'-azobis(isobutironitrilo) (AIBN) y 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) (ATVN) son preferidos. El iniciador es utilizado en cantidades que fluctúan de entre aproximadamente 0.002 y aproximadamente 0.2 por ciento en peso de los monómeros, dependiendo de la solubilidad del iniciador.

Agentes de emulsificación de agua en aceite útiles para la preparación de los polímeros de látex de esta invención incluyen ésteres de sorbitan de ácidos grasos, ácidos de sorbitan etoxilados de ácidos grasos y los semejantes o mezclas de los mismos. Agentes de emulsificación preferidos incluyen monooleato de sorbitan, monoestearato de poliexietilen sorbitan y los semejantes. Detalles adicionales de estos agentes se pueden encontrar en McCutcheon's Detergents and Emulsifiers, North American Edition, 1980. Cualquier tensioactivo inversor o mezcla de tensioactivo de inversión descritos en la técnica previa pueden ser utilizados. Tensioactivos de inversión representativos incluyen nonilfenol etoxilado, alcoholes lineales etoxilados y los semejantes. Los tensioactivos de inversión preferidos son alcoholes lineales etoxilados.

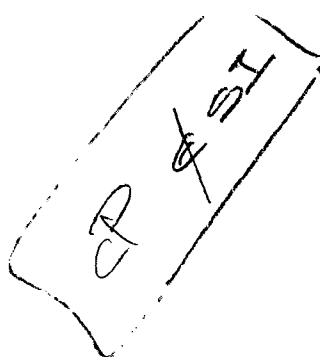
El polímero es preparado mediante la polimerización de los monómeros apropiados a una temperatura de aproximadamente 30°C a aproximadamente 85°C en un periodo de aproximadamente 1 a aproximadamente 24 horas, de

preferencia a una temperatura de aproximadamente 40°C a aproximadamente 70°C en un periodo de aproximadamente 3 a aproximadamente 6 horas.

Los polímeros de látex de esta invención contienen de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 50% en mol de monómeros zwitteriónicos. Los polímeros de látex preferidos de esta invención contienen de aproximadamente 0.3 a aproximadamente 10% en mol de monómeros zwitteriónicos. Los polímeros de látex más preferidos de esta invención tienen de aproximadamente 0.5 a aproximadamente 10% en mol de monómeros zwitteriónicos.

Polímeros de "dispersión" significa un polímero soluble en agua dispersado en una fase continua acuosa que contiene una o más sales inorgánicas. Ejemplos representativos de polimerización en dispersión de polímeros solubles en agua en una fase continua acuosa se pueden encontrar en las siguientes referencias: Takeda, H.; Kawano, C. patente norteamericana 4,929,655, 1990; Takeda, H.; Kawano, C. patente norteamericana 5,006,590, 1991; Hurlock, J.R.; Ramesh, M. patente norteamericana 5,597,859, 1997; Werges, D.L., Ramesh, M. patente europea 657,478, 1996; Ramesh, M., Cramm, J.R., Werges, D.L., Howland, C.P. patente norteamericana 5,597,858, 1997; Ramesh, M., Howland, C.P., Cramm, J.R. patente europea 630,909, 1994.

Los polímeros de dispersión son preparados

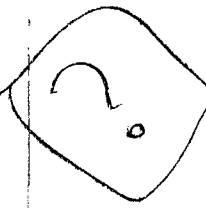


mediante la combinación de agua, una o más sales inorgánicas, uno o más monómeros solubles en agua, cualesquier aditivos de polimerización tales como agentes quelantes, soluciones reguladoras del pH o agentes de transferencia de cadena y un polímero estabilizador soluble en agua. Esta mezcla es cargada a un reactor equipado con un mezclador, un termopar, un tubo de purga de nitrógeno y un condensador de agua. La solución monomérica es mezclada vigorosamente, calentada a la temperatura deseada y luego se agrega un iniciador soluble en agua. La solución es purgada con nitrógeno en tanto que se mantiene la temperatura y mezcla durante varias horas. Durante el curso de la reacción, se forma una fase discontinua que contiene el polímero soluble en agua. Después de este tiempo, los productos son enfriados a temperatura ambiente y cualesquier aditivos de post-polimerización son cargados al reactor. Las dispersiones continuas en agua de polímeros solubles en agua son líquidos que fluyen libremente con viscosidades de producto de en general 100-10,000 (cP), tal como se mide a un bajo esfuerzo cortante. Las ventajas de preparar polímeros solubles en agua como dispersiones continuas en agua son similares a aquellas ya mencionadas en asociación con los polímeros de emulsión inversa. Los polímeros de dispersión continuos en agua tienen las ventajas adicionales de que no contienen aceite de hidrocarburo o tensioactivos y no

requieren la "inversión" o activación del tensioactivo.

Los polímeros de dispersión de esta invención contienen de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 50% en mol de monómeros zwitteriónicos. Los polímeros de dispersión preferidos de esta invención contienen de aproximadamente 0.3 a aproximadamente 10% en mol de monómeros zwitteriónicos. Los polímeros de dispersión más preferidos de esta invención contienen de aproximadamente 0.5 a aproximadamente 10% en mol de monómeros zwitteriónicos.

Una polimerización en "gel" es definida como un proceso para producir polímeros como polvos secos. La preparación de polímeros solubles en agua de alto peso molecular como polvos secos utilizando una polimerización en gel se lleva a cabo en general como sigue: una solución acuosa de monómeros solubles en agua, en general a una concentración de 20-60% en peso, ~~junto con cualesquier~~ aditivo de polimerización o de proceso, tales como agentes de transferencia de cadena, quelantes, soluciones reguladoras del pH o tensioactivos, es colocada en un recipiente de reacción aislado equipado con un tubo de purga de nitrógeno. Un iniciador de polimerización es agregado, la solución es purgada con nitrógeno y se permite que la temperatura de reacción se eleve de manera incontrolada. Cuando la masa polimerizada es enfriada, el gel resultante es retirado del reactor, cortado, secado y molido al tamaño



de partícula deseado.

Los polímeros secos de esta invención contienen de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 50% en mol de monómeros zwitteriónicos. Los polímeros secos preferidos de esta invención contienen de aproximadamente 0.3 a aproximadamente 10% en mol de monómeros zwitteriónicos. Los polímeros secos más preferidos de esta invención contienen de aproximadamente 0.5 a aproximadamente 10% en mol de monómeros zwitteriónicos.

Los polímeros zwitteriónicos solubles de agua de esta invención son útiles como auxiliares de retención y drenaje en la fabricación de papel y como floculante para separar sólidos suspendidos de agua blanca en el proceso de fabricación de papel con particular importancia para los grados mecánicos con altas cantidades de "basura aniónica".

En la fabricación de papel, se forma una suspensión celulósica acuosa o materia prima en una hoja de papel. La pasta aguada de fibra celulósica es en general diluida a una consistencia (por ciento en peso seco de sólidos en la materia prima) de aproximadamente 4 por ciento en peso de fibra o menos y en general alrededor de 1.5% o menos y frecuentemente menor de 1.0% adelante de la máquina de papel, en tanto que la hoja terminada tiene comúnmente menos de 7% en peso de agua. De aquí, los aspectos de desagüe y retención de la fabricación de papel son

extremadamente importantes para la eficiencia y costo de la fabricación.

El desagüe por gravedad es un método preferido de drenaje debido a su costo relativamente bajo. Después del drenaje por gravedad métodos más caros son utilizados para el desagüe, por ejemplo vacío, prensado, teñido de manta de fieltro y prensado, evaporación y los semejantes. En la práctica real, se emplea una combinación de tales métodos para desaguar o secar la hoja al contenido de agua deseado.

Otro aspecto de la fabricación de papel que es extremadamente importante a la eficiencia y costo es la retención de componentes de materia prima sobre y dentro de la estera de fibra. La materia prima de fabricación de papel presenta un sistema que contiene cantidades significativas de partículas pequeñas estabilizadas mediante fuerzas coloidales. Una materia prima de fabricación de papel contiene en general, además de fibras celulósicas, partículas que fluctúan en tamaño de aproximadamente 5 a aproximadamente 1000 nm consistentes de por ejemplo finos celulósicos, rellenos minerales (empleados para incrementar la opacidad, brillantez y otras características de papel) y otras partículas pequeñas que en general, sin la inclusión de uno o más auxiliares de retención, pasarían en una porción significativa a través de los espacios (poros) entre la estera formada mediante las fibras celulósicas en la

máquina de fabricación de papel.

Una mayor retención de finos, rellenos y otros componentes de la materia prima permite, para un grado de papel dado, que el fabricante de papel reduzca el contenido de fibra celulósica de tal papel abatiendo así el costo de producción. Ya que se emplean pulpas de calidad inferior para reducir los costos de fabricación de papel, el aspecto de retención del proceso de fabricación de papel se vuelve más importante debido a que el contenido de finos de tales pulpas de calidad inferior es en general mayor. Una retención mayor también disminuye la cantidad de tales sustancias perdidas al agua blanca y de aquí reduce la cantidad de desperdicios de material, el costo de desecho de desperdicio y los efectos ambientales adversos de los mismos. Es en general deseable reducir la cantidad de material empleado en un proceso de fabricación de papel para un propósito dado, sin disminuir el resultado buscado. Tales reducciones adicionales pueden realizar ahorros de costos de material y beneficios de manipulación y procesamiento.

Otros puntos en el proceso de fabricación de papel en donde los ahorros de material son importantes incluyen los lavadores o espesadores de pulpa. Estos procesos fijan la pulpa con el propósito de desplazar los materiales solubles o coloidales indeseables de la suspensión de pulpa o espesamiento de la pulpa para una etapa de procesamiento

subsecuente. Rellenos o finos de celulosa valiosos se pueden perder ya sea en lo procesos de espesamiento o lavado. La adición de aditivos de tratamiento, tales como coagulantes o floculantes, puede ser benéfica para la eficiencia de estos procesos.

Varios aditivos químicos se han utilizado en un intento por incrementar la velocidad a la cual el agua se drena de la hoja formada y para incrementar la cantidad de finos y relleno retenidos en la hoja. El uso de polímeros solubles en agua de alto peso molecular es una mejora significativa en la fabricación de papel. Estos polímeros de alto peso molecular actúan como floculantes, formando flóculos grandes que se depositan sobre la hoja. También ayudan en el desagüe de la hoja. Con el fin de ser efectivos, los programas de retención y drenaje del polímero individuales y dobles convencionales requieren la incorporación de un componente de peso molecular más alto como parte del programa. En estos programas convencionales, el componente de alto peso molecular es agregado después de un punto de alto corte el sistema de flujo de la materia prima que conduce al espacio superior de la máquina de fabricación de papel. Esto es necesario puesto que los flóculos son formados principalmente mediante el mecanismo de formación de puente y su rompimiento es un proceso bastante irreversible. Por esta razón, la mayor parte del



desempeño de retención y drenaje de un floculante se pierde al alimentarlo antes de un punto de alto corte. Una alternativa, la floculación de prerelleno, es una aplicación común en donde un floculante es agregado directamente a una pasta aguada del relleno antes de su introducción a la materia prima de fabricación de papel diseñada para incrementar la retención del relleno (Paper Technology and Industry, 1985, p. 129).

En tanto que son exitosos, los programas de floculantes de alto peso molecular son mejorados mediante la adición de las llamadas "micropartículas" inorgánicas. Uno de tales programas empleado para proporcionar una combinación mejorada de retención y desagüe se describe en las patentes norteamericanas Nos. 4,753,710 y 4,913,775 incorporadas en la presente por referencia, en el cual un polímero catiónico lineal de alto peso molecular es agregado a la suspensión de fabricación de papel celulósica acuosa antes de que se aplique el corte a la suspensión, seguida por la adición de bentonita después de la aplicación de esfuerzo cortante. El cizallamiento o corte es en general proporcionado por una o más de las etapas de limpieza, mezcla y bombeo del proceso de fabricación de papel y el corte o cizallamiento rompe los flóculos grandes formados por el polímero de alto peso molecular en microflóculos. Luego la aglomeración se presenta con la adición de las

partículas de arcilla de bentonita.

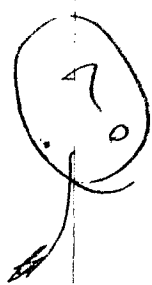
Aunque, como se describe anteriormente, las micropartículas son agregadas comúnmente a la materia prima de fabricación de papel después del floculante y después de por lo menos una zona de corte, el efecto de micropartícula puede también ser observado si la micropartícula es agregada antes del floculante y la zona de corte (patente norteamericana No. 4,305,781). Otro programa en donde un aditivo es inyectado antes del floculante es el llamado tratamiento de "mejorador/floculante". Los programas de mejorador consisten de la adición de un mejorador, tal como resina de fenol formaldehído, a la materia prima, seguida por la adición de un floculante no iónico de alto peso molecular tal como óxido de polietileno (patente norteamericana No. 4,070,236). En tales sistemas, el mejorador mejora el desempeño del floculante.

En un programa de retención de un solo polímero/micropartícula y auxiliar de drenaje, un floculante, normalmente un polímero catiónico, es el único material polimérico agregado junto con la micropartícula. Otro método de mejorar la floculación de finos celulósicos, rellenos minerales y otros componentes de materia prima de fabricación de papel sobre la estera de fibra utilizando una micropartícula es en combinación con un programa de polímero doble que utiliza, además de la micropartícula, un sistema

de coagulante y floculante. En tal sistema, un coagulante es agregado primero, por ejemplo un polímero catiónico sintético de bajo peso molecular o almidón catiónico. El coagulante también puede ser un coagulante inorgánico tal como alumbre o cloruro de polialuminio. Esta adición puede tomar lugar en uno o varios puntos dentro del sistema de compensación de la materia prima de fabricación de papel, que incluye pero no está limitado a la materia prima espesa, sistema de agua blanca o solución concentrada delgada de una máquina. Este coagulante reduce en general las cargas superficiales negativas presentes sobre las partículas en la materia prima, tales como finos celulósicos y rellenos minerales se lleva a cabo mediante esto un grado de aglomeración de tales partículas. Sin embargo, en presencia de otras especies aniónicas perjudiciales, el coagulante sirve para neutralizar las especies interferentes permitiendo la agregación con la adición subsecuente de un floculante. Tal floculante es en general un polímero sintético de alto peso molecular que forma puentes con las partículas y/o aglomerados de una superficie a otra, enlazando las partículas en aglomerados más grandes. La presencia de tales aglomerados grandes en la materia prima de fabricación de papel, a medida que la estera de fibra de la hoja de papel es formada, incrementa la retención. Los aglomerados son filtrados del agua sobre la cinta de fibra,

mientras que las partículas no aglomeradas pasarían, a una extensión mayor, a través de tal cinta de papel. En tal programa, el orden de adición de las micropartículas y floculantes puede ser invertido exitosamente.

El pulpeo mecánico frecuentemente produce materias primas de fabricación de papel que pueden ser problemáticas para flocular. En pulpas mecánicas, aproximadamente 1-5% de la madera es transformada a componentes solubles contenidos en el agua de proceso. Debido al lavado ineficiente de las pulpas mecánicas (particularmente pulpas laqueadas), las sustancias disueltas y coloidales (DCS) son transferidas a la máquina de fabricación de papel en donde pueden interferir con la fabricación de papel. Las DCS están frecuentemente cargadas aniónicamente y son denominadas frecuentemente como basura aniónica. La presencia de DCS puede afectar espectacularmente el desempeño de floculación y drenaje de los aditivos descritos anteriormente que están diseñados para mejorar tales procesos. En los sistemas altamente cerrados, los DCS se pueden acumular a altas concentraciones que son perjudiciales para la operación de la máquina y/o calidad de producto óptimas. Además, las fluctuaciones en los niveles de blanqueo pueden provocar variaciones en las concentraciones de DCS. La variabilidad del DCS crea un control de proceso deficiente con respecto al desempeño de retención y drenaje cuando la efectividad



del aditivo es dependiente del DCS. Así, pulpas con niveles de DCS altos y/o variables (o altas conductividades) o especies cargadas específicas perjudiciales a los floculantes tradicionales requieren floculantes más especializados para mantener una retención y desempeño de drenaje efectivo/eficiente.

Así, en otro aspecto, esta invención es concerniente con un método para incrementar la retención en suspensiones fibrosas de pulpa durante el procesamiento de la pulpa que comprende agregar a la pulpa una cantidad de floculación efectiva del polímero de látex zwitteriónicos soluble en agua de la reivindicación 1.

En un aspecto mejorado, se agrega bentonita a la pulpa como una micropartícula representativa. También se puede agregar resina de fenol-formaldehído para mejorar la actividad de floculación de los floculantes eléctricamente neutros o casi neutros.

En otro aspecto, esta invención es concerniente con un método para mejorar la eficiencia de drenaje del agua de una materia prima de fabricación de papel, que comprende agregar una cantidad efectiva del polímero zwitteriónico soluble en agua de la reivindicación 1 a la materia prima de fabricación de papel.

En un aspecto mejorado, se agrega coagulante a la pulpa.

En otro aspecto, esta invención es concerniente con un método para retirar o separar sólidos suspendidos del agua blanca en el proceso de fabricación de papel que comprende agregar al agua blanca una cantidad de floculación efectiva del polímero zwitteriónico soluble en agua de la reivindicación 1.

Lo anterior se puede comprender mejor por referencia a los siguientes ejemplos que son presentados por propósito de ilustración y no se proponen limitar el alcance de esta invención. Las siguientes abreviaturas se utilizan en los ejemplos a continuación:

PAM: homopolímero de poliacrilamida (Nalco Chemical Company, Naperville, IL);

1-CPAM: copolímero de DMAEA.MCQ-acrilamida al 1% en mol (Nalco Chemical Company, Naperville, IL);

X-ZPAM: monómero zwitterionico al X% en mol, copolímero de acrilamida al (100-X)% en mol;

1,1-APAM: DMAEA.MCQ al 1% en mol, monómero aniónico 1% en mol, 98% en mol de terpolímero de acrilamida.

Ejemplo 1

Monómero A de betaina de N,N-dimetil-N-acriloloxiethyl-N-(3-sulfopropil)-amonio

10 g de acrilato de N,N-dimetilaminoetilo (CPS Chemical Company, Old Bridge, NJ) se disuelven en

aproximadamente 150 ml de acetona en un matraz de fondo redondo de 250 ml que contiene una barra de agitación magnética. A esta solución se agregan 8.35 g de propano sulfona (Aldrich). El matraz es equipado con un condensador de reflujo y calentado a 30°C con agitación durante toda la noche. En la mañana, el sólido blanco resultante es aislado mediante filtración, lavado dos veces con éter dietílico y secado bajo vacío en un desecador durante 24 horas. Un espectro de RMN de ^{13}C del producto es consistente con la estructura del monómero de sulfobetaina.

Ejemplo 2

Monómero B de betaina de N,N-dimetil-N-acrilamidopropil-N-(2-carboximetil)-amonio

20 g de N,N-dimetilaminopropilacrilamida (Kohjin, Co., Ltd., Tokio, Japón) se disuelven en aproximadamente 150 ml de acetona en un matraz de fondo redondo de 250 ml que contiene una barra de agitación magnética. A esta solución se agregan 13.90 g de cloroacetato de metilo (Aldrich). El matraz es equipado con un condensador de reflujo y calentado a 30°C con agitación durante toda la noche. En la mañana, el sólido blanco resultante es aislado mediante filtración, lavado 2 veces con éter dietílico y secado en vacío para separar todas las trazas del disolvente. El monómero zwitteriónico es generado in situ al

44

hacer elevar el pH de una solución acuosa al 10% del producto de reacción, sal cuaternaria de metil cloroacetato de dimetilaminopropilacrilamida, a alrededor de 10.0 durante varias horas. Después que la hidrólisis del metil éster está consumada, el pH de la solución acuosa que contiene ahora el monómero zwitteriónico es abatido a 4.0 utilizando ácido clorhídrico concentrado y la solución del monómero es utilizada tal como es en las polimerizaciones subsecuentes.

Ejemplo 3

Monómero C, betaina de 2-(metiltio)etil metacrilato-S-(sulfopropil)-sulfonio

15 g de metacrilato de 2-(metiltio)etilo (Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI) se disuelven en 20 ml de acetona en un matraz de fondo redondo de 100 ml que contiene una barra de agitación magnética. A esta solución se agregan 12.6 g de propano sulfona (Aldrich) y 0.06 g (Aldrich) de hidroquinona. El matraz es equipado con un condensador de reflujo y calentado a 50°C con agitación durante toda la noche. En la mañana, el sólido blanco resultante es aislado mediante filtración, lavado dos veces con éter dietílico y secado en vacío durante 24 horas. Los espectros de RMN ^1H y ^{13}C del producto son consistentes con la estructura del monómero de sulfobetaina.

Ejemplo 4

Monómero D, fosfato de 2-[(2-acriloil-etil)dimetilamonio]etil 2-metilo

9.66 g de 2-metoxi-1,3,2-dioxafosfolano (preparado de acuerdo con el procedimiento de Wang et al, en J. Polymer Science; Part A: Polymer Chemistry, Vol 34, 449-460, 1996) y 10.54 g de acrilato de N,N-dimetilaminoetilo (CPS Chemical Company, Old Bridge, NJ) se disuelven en 40 ml de acetonitrilo anhidro en un tubo a presión que tiene una barra de agitación magnética y 15 ppm de fenotiazina. El tubo de presión es sellado y la reacción es calentada a 60°C durante 18 horas. El disolvente es separado en vacío y el residuo es disuelto en metanol. Luego la solución de metanol es agregada a 200 ml de tetrahidrofurano, del cual un polvo ligeramente amarillo precipita. El precipitado amarillo es recolectado mediante filtración y secado. El producto es libremente soluble en agua. Los espectros de RMN de ^{13}C y ^1H de producto son consistentes con la estructura del monómero de fosfobetaína.

Ejemplo 5

Monómero E, fosfato de 2-(acriloiloxietil)-2'-(trimetilamonio)etilo

5 gramos de 2 cloro-1,3,2-dioxafosfolano (disponible de Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI) se

disuelven en 10 ml de tetrahydrofurano anhidro y son agregados gota a gota a una solución de 4.1 g de 2-hidroxietilacrilato (Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI) que contiene 3.54 g de trietilamina en tetrahydrofurano anhidro a -20°C . Se permite que la solución se caliente a temperatura ambiente con agitación durante 3 horas. La filtración y separación de disolvente producen un líquido amarillo viscoso. El líquido consiste de 2-(acrilóiloxietil)-1,3,2-dioxafosfolano-2-óxido esencialmente puro tal como se determina mediante RMN de ^1H y ^{13}C .

7.9 g del 2-(acrilóiloxietil)-1,3,2-dioxafosfolano-2-óxido se disuelven en 30 ml de acetonitrilo anhidro y se colocan en un tubo a presión de 100 ml con una barra de agitación. A esta solución se agregan 4.1 g de trimetilamina anhidra. El tubo de presión es tapado y calentado a 60°C durante 18 horas, tiempo durante el cual se forma un sólido blanco. El sólido es aislado e identificado como la fosforilcolina zwitteriónica mediante análisis de RMN de ^1H y ^{13}C .

Ejemplo 6

Monómero F, ácido [(2-acrilóiletil)dimetilamonio]metil fosfónico

10.975 g de N,N-dimetilaminooctilacrilato (CPS Chemical Company, Old Bridge, NJ) se agregan a una solución

de 13.36 g de sal de disodio del ácido clorometilfosfónico (Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt, Alemania) en 50 ml de agua desionizada. La solución es calentada a 60°C durante 24 horas y luego enfriada a temperatura ambiente. El análisis de RMN de ^1H y ^{13}C de la solución resultante indica una síntesis esencialmente cuantitativa del monómero zwitteriónico.

Ejemplo 7

Un polímero en emulsión agua en aceite que consiste de Monómero A 1% en mol/99% en mol de acrilamida (1-ZPAM).

Una fase de aceite es preparada mediante calentamiento de 260 g de un aceite parafínico, 12 g de un monooleato de sorbitan (ICI Americas, Inc. Wilmington, DE) y 9.2 g de triestearato de polioxietilen sorbitan (ICI Americas, Inc. Wilmington, DE) hasta que los tensioactivos están disueltos.

Una fase acuosa del monómero es preparada mediante la combinación de 527.16 g de acrilamida (solución al 50%) 131.5 g de agua desionizada, 9.94 g del Monómero A, 10 g de ácido adípico, 40 g de cloruro de sodio y 0.2 de ácido etilendiamintetraacético, sal de tetrasodio (Dow Chemical Co., Midland MI).

La fase de aceite es cargada a un reactor de 1.5

litros equipado con un agitador, un termopar, un condensador de agua y un tubo de burbujeo de nitrógeno. Con agitación vigorosa, la fase acuosa del monómero es agregada a la fase de aceite para formar una emulsión agua en aceite. Esta emulsión es calentada a 44°C y se agregan 0.200 g de AIBN ((2,2'-azobis(isobutirilnitrilo), E.I. DuPont Nemours & Co., Inc., Wilmington, DE) y 0.025 g de AIVN ((2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), E.I. DuPont Nemours & Co., Inc., Wilmington, DE). La polimerización se lleva a cabo a 44°C durante 4 horas y luego a 70°C durante 1 hora. El producto polimérico tiene una viscosidad específica reducida (RSV) de 25.4 dl/g (450 ppm en NaNO₃ 1 M).

Ejemplo 8

Polímero en emulsión agua en aceite consistente de 2% en mol de Monómero A/98% en mol de acrilamida (2-ZPAM).

Una fase de aceite es preparada al calentar 260 g de un aceite parafínico, 12 g de un monooleato de sorbitan (ICI Americas, Inc. Wilmington, DE) y 9.2 g de un triestearato de polioxietilen sorbitan (ICI Americas, Inc. Wilmington, DE) hasta que los tensioactivos están disueltos.

Una fase acuosa del monómero es preparada mediante la combinación de 525.43 g de acrilamida (solución al 50%), 123.06 g de agua desionizada, 19.88 g de Monómero A, 10 g de ácido adípico, 40 g de cloruro de sodio y 0.2 g de ácido

etilendiamintetraacético, sal de tetrasodio (Dow Chemical Co., Midland, MI).

La fase de aceite es cargada a un reactor de 1.5 litros equipado con un agitador, un termopar, un condensador de agua y un tubo de burbujeo de nitrógeno. Con agitación vigorosa, la fase acuosa del monómero es agregada a la fase de aceite para formar una emulsión agua en aceite. Esta emulsión es calentada a 44°C y se agregan 0.200 g de AIBN (2,2'-azobis(isobutirilnitrilo), E.I. DuPont Nemours & Co., Inc., Wilmington, DE) y 0.025 g de AIVN ((2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), E.I. DuPont Nemours & Co., Inc., Wilmington, DE). La polimerización se lleva a cabo a 44°C durante 4 horas y luego a 70°C durante 1 hora. El producto polimérico tiene una viscosidad específica reducida (RSV) de 30.5 dl/g (450 ppm en NaNO₃ 1 M).

Ejemplo 9

Polímero en emulsión agua en aceite consistente de 5% en mol de Monómero A/95% en mol de acrilamida (5-ZPAM).

Una fase de aceite es preparada al calentar 260 g de un aceite parafínico, 15 g de un monooleato de sorbitan (ICI Americas, Inc. Wilmington, DE) y 5 g de un monoestearato de polioxietilen sorbitan (ICI Americas, Inc. Wilmington, DE) hasta que los tensioactivos están disueltos.

Una fase acuosa del monómero es preparada mediante

la combinación de 435.97 g de acrilamida (solución al 49.4%), 195.44 g de agua desionizada, 42.82 g de Monómero A, 15 g de ácido adipico, 30 g de cloruro de sodio y 0.2 g de ácido etilendiamintetraacético, sal de tetrasodio (Dow Chemical Co., Midland, MI).

La fase de aceite es cargada a un reactor de 1.5 litros equipado con un agitador, un termopar, un condensador de agua y un tubo de burbujeo de nitrógeno. Con agitación vigorosa, la fase acuosa del monómero es agregada a la fase de aceite para formar una emulsión agua en aceite. Esta emulsión es calentada a 44°C y se agregan 0.250 g de AIBN (2,2'-azobis(isobutirilnitrilo), E.I. DuPont Nemours & Co., Inc., Wilmington, DE). La polimerización se lleva a cabo a 44°C durante 4 horas y luego a 70°C durante 1 hora. El producto polimérico tiene una viscosidad específica reducida (RSV) de 24.2 dl/g (450 ppm en NaNO₃ 1 M).

Ejemplo 10

Polímero en emulsión agua en aceite consistente de 1% en mol de Monómero B/99% en mol de acrilamida (1-ZPAM).

Una fase de aceite es preparada al calentar 260 g de un aceite parafínico, 12 g de un monooleato de sorbitan (ICI Americas, Inc. Wilmington, DE) y 9.2 g de un triestearato de polioxietilén sorbitan (ICI Americas, Inc. Wilmington, DE) hasta que los tensioactivos están disueltos.

Una fase acuosa del monómero es preparada al hidrolizar 11.77 g del precursor al Monómero B en 115.37 g de agua desionizada como se describe en el ejemplo 2 y luego combinación de esta solución con 541.23 g de acrilamida (solución al 49.4%), 10 g de ácido adípico, 40 g de cloruro de sodio y 0.2 g de ácido etilendiamintetraacético, sal de tetrasodio (Dow Chemical Co., Midland, MI).

La fase de aceite es cargada a un reactor de 1.5 litros equipado con un agitador, un termopar, un condensador de agua y un tubo de burbujeo de nitrógeno. Con agitación vigorosa, la fase acuosa del monómero es agregada a la fase de aceite para formar una emulsión agua en aceite. Esta emulsión es calentada a 44°C y se agregan 0.200 g de AIBN (2,2'-azobis(isobutirilnitrilo), E.I. DuPont Nemours & Co., Inc., Wilmington, DE) y 0.025 g de AIVN ((2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), E.I. DuPont Nemours & Co., Inc., Wilmington, DE). La polimerización se lleva a cabo a 44°C durante 4 horas y luego a 70°C durante 1 hora. El producto polimérico tiene una viscosidad específica reducida (RSV) de 22.6 dl/g (450 ppm en NaNO₃ 1 M).

Ejemplo 11

Polímero en emulsión agua en aceite consistente de 2% en mol de Monómero C/98% en mol de acrilamida (2-ZPAM).

Una fase de aceite es preparada al calentar 18.2 g

de un aceite parafínico, 12 g de un monooleato de sorbitan (ICI Americas, Inc. Wilmington, DE) y 9.2 g de un triostearato de polioxietilen sorbitan (ICI Americas, Inc. Wilmington, DE) hasta que los tensioactivos están disueltos.

Una fase acuosa del monómero es preparada al combinar 37.66 g de acrilamida (solución al 50%), 7.68 g de agua desionizada, 1.45 g de Monómero C, 0.7 g de ácido adípico, 2.8 g de cloruro de sodio y 0.014 g de ácido etilendiamintetraacético, sal de tetrasodio (Dow Chemical Co., Midland, MI).

La fase de aceite es cargada a un reactor de 125 ml equipado con una barra de agitación, un termómetro y un tubo de burbujeo de nitrógeno. Con agitación vigorosa, la fase acuosa del monómero es agregada a la fase de aceite para formar una emulsión agua en aceite. Esta emulsión es calentada a 44°C y se agregan 0.014 g de AIBN (2,2'-azobis(isobutírilnitrilo), E.I. DuPont Nemours & Co., Inc., Wilmington, DE) y 0.0018 g de AIVN (2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), E.I. DuPont Nemours & Co., Inc., Wilmington, DE). La polimerización se lleva a cabo a 44°C durante 4 horas y luego a 70°C durante 1 hora. El producto de la reacción es un fluido de baja viscosidad.

Ejemplo 12

Un polímero en emulsión agua en aceite consistente

de 1% en mol de DMAEA.MCQ/1% en mol de Na AMPS/98% en mol de acrilamida (1,1-APAM) es preparado para comparación con los polímeros en emulsión agua en aceite de esta invención.

Una fase de aceite es preparada al calentar 260 g de un aceite parafínico, 12 g de un monooleato de sorbitan (ICI Americas, Inc. Wilmington, DE) y 9.2 g de un triestearato de polioxietilen sorbitan (ICI Americas, Inc. Wilmington, DE) hasta que los tensioactivos están disueltos.

Una fase acuosa del monómero es preparada mediante la combinación de 527.16 g de acrilamida (solución al 50%), 8.70 g de DMAEA.MCQ (solución al 80%), 14.25 g de ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico, sal de sodio (solución al 58%), 120 g de agua desionizada, 10 g de ácido adípico, 40 g de cloruro de sodio y 0.20 g de ácido etilendiamintetraacético, sal de tetrasodio (Dow Chemical Co., Midland, MI).

La fase de aceite es cargada a un reactor de 1.5 litros equipado con un agitador, un termopar, un condensador de agua y un tubo de burbujeo de nitrógeno. Con agitación vigorosa, la fase acuosa del monómero es agregada a la fase de aceite para formar una emulsión agua en aceite. Esta emulsión es calentada a 44°C y se agregan 0.200 g de AIBN (2,2'-azobis(isobutirilnitrilo), E.I. DuPont Nemours & Co., Inc., Wilmington, DE) y 0.025 g de AIVN ((2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), E.I. DuPont Nemours & Co.,

Inc., Wilmington, DE). La polimerización se lleva a cabo a 44°C durante 4 horas y luego a 70°C durante 1 hora. El producto polimérico tiene una viscosidad específica reducida (RSV) de 25.2 dl/g (450 ppm en NaNO₃ 1 M).

Ejemplo 13

Un polímero en emulsión agua en aceite consistente de 1% en mol de DMAEA.MCQ/1% en mol de ácido acrílico/98% en mol de acrilamida (1,1-APAM) es preparado por comparación con los polímeros en emulsión agua en aceite de esta invención.

Una fase de aceite es preparada al calentar 260 g de un aceite parafínico, 12 g de un monooleato de sorbitan (ICI Americas, Inc. Wilmington, DE) y 9.2 g de un triestearato de polioxietilen sorbitan (ICI Americas, Inc. Wilmington, DE) hasta que los tensioactivos están disueltos.

Una fase acuosa del monómero es preparada mediante la combinación de 527.16 g de acrilamida (solución al 50%), 8.70 g de DMAEA.MCQ (solución al 80%), 2.58 g de ácido acrílico, 124 g de agua desionizada, 10 g de ácido adípico, 40 g de cloruro de sodio y 0.20 g de ácido etilendiamintetraacético, sal de tetrasodio (Dow Chemical Co., Midland, MI).

La fase de aceite es cargada a un reactor de 1.5 litros equipado con un agitador, un termopar, un

condensador de agua y un tubo de burbujeo de nitrógeno. Con agitación vigorosa, la fase acuosa del monómero es agregada a la fase de aceite para formar una emulsión agua en aceite. Esta emulsión es calentada a 44°C y se agregan 0.200 g de AIBN (2,2'-azobis(isobutirilnitrilo), E.I. DuPont Nemours & Co., Inc., Wilmington, DE) y 0.025 g de AIVN ((2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), E.I. DuPont Nemours & Co., Inc., Wilmington, DE). La polimerización se lleva a cabo a 44°C durante 4 horas y luego a 70°C durante 1 hora. El producto polimérico tiene una viscosidad específica reducida (RSV) de 28.1 dl/g (450 ppm en NaNO₃ 1 M).

Ejemplo 14

Polímero en dispersión continua de agua con una composición de 1% en mol de Monómero A/99% en mol de acrilamida.

Se combinan 459.19 g de agua desionizada, 292.13 g de solución de acrilamida (50.1%), 5.93 g de Monómero A, 80 g de sulfato de amonio, 120 g de sulfato de sodio, 0.40 g de formiato de sodio, 0.25 g de ácido etilendiamintetraacético, sal de tetrasodio (Dow Chemical Co., Midland, MI) y 40 g de una solución al 15% de un copolímero de ácido acrílico/Na AMPS (proporción molar 77/23) para formar una solución homogénea. Esta solución es ajustada a un pH de 4.0 con hidróxido de sodio al 50% y

luego cargada a un reactor de 1.5 litros equipado con un propulsor de banda helicoidal, un termopar, un tubo de purga de nitrógeno y un condensador de agua. El contenido del reactor es agitado y calentado a 36°C. Se agregan 0.3 gramos de una solución al 2% de VA-044 (Wako Chemicals USA, Inc., Richmond, VA) y el contenido del reactor se burbujea con nitrógeno. La reacción es proseguida por dos horas bajo estas condiciones y luego se agregan 0.3 g de una solución al 2% de VA-044. La reacción es proseguida por dos horas adicionales y luego se agregan 0.3 g de una solución al 2% de VA-044 y la reacción es proseguida por otras dos horas. Después de este tiempo, se agregan 1.2 g de una solución al 2% de VA-044 y la reacción es proseguida durante toda la noche. La siguiente mañana, se agregan 20 g de sulfato de sodio al reactor y después de mezcla durante 30 minutos, la dispersión polimérica es retirada del reactor y transferida al almacenamiento. El producto tiene una viscosidad de Brookfield de 1200 (cP) y una RSV de 14.0 dl/g (450 ppm en NaNO₃ 1 M).

Ejemplo 15

Polímero anhidro con una composición de 1% en mol de betaina de N,N-dimetil-N-metacrililoiloxietil-N-(3-sulfopropil)ammonio/99% en mol de acrilamida.

En un matraz aislado de 600 ml se combinan

125.77 g de agua desionizada, 254 g de solución de acrilamida (48.7%), 4.92 g de betaina de N,N-dimetil-N-metacrililoiloxietil-N-(3-sulfopropil)-amonio (Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI), 0.190 g de solución de hidróxido de sodio (50%) y 0.43 g de ácido acético. A esta solución se agregan 5.0 g de una solución al 4% de V-501 (Wako Chemicals USA, Inc., Richmond, VA), 1.54 g de una solución al 10% de Versenex 80 (Dow Chemical Co., Midland, MI), 2.8 g de una solución al 0.10% de hipofosfito de sodio, 4.8 g de una solución al 0.125% de persulfato de amonio y 2.0 g de una solución al 0.2% de sulfato de amonio ferroso. La solución es purgada con nitrógeno y en el transcurso de pocos minutos la temperatura de la solución se comienza a elevar. Se permite que la temperatura se incremente adiabáticamente. El producto es un gel de hule que es cortado, secado y molido a un polvo fino. El producto polimérico tiene una RSV de 9 dl/g (450 ppm en NaNO_3 1 M).

Ejemplo 16

Polímero en emulsión agua en aceite consistente de 2% en mol de Monómero D/98% en mol de acrilamida.

Una fase de aceite es preparada mediante calentamiento de 18.2 g de un aceite parafínico, 0.84 g de un monoalcanoato de sorbitan (ICI Americas, Inc. Wilmington, DE) y 0.65 g de un triestearato de polioxietilen sorbitan

(ICI Americas, Inc. Wilmington, DE) hasta que los tensioactivos están disueltos.

Una fase acuosa del monómero es preparada mediante la combinación de 36.43 g de acrilamida (solución al 49.6%), 4.13 g de agua desionizada, 6.24 g de una solución al 23.4% de Monómero D, 0.7 g de ácido adípico, 2.8 g de cloruro de sodio y 0.014 g de ácido etilendiamintetraacético, sal de tetrasodio (Dow Chemical Co., Midland, MI).

La fase de aceite es cargada a un reactor de 125 ml equipado con una barra de agitación, un termómetro, y un tubo de burbujeo de nitrógeno. Con agitación vigorosa, la fase acuosa del monómero es agregada a la fase de aceite para formar una emulsión agua en aceite. Esta emulsión es calentada a 44°C y se agregan 0.014 g de AIBN (2,2'-azobis(isobutirilnitrilo), E.I. DuPont Nemours & Co., Inc., Wilmington, DE) y 0.0018 g de AIVN (2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), E.I. DuPont Nemours & Co., Inc., Wilmington, DE). La polimerización se lleva a cabo a 44°C durante 4 horas y luego a 70°C durante 1 hora. El producto polimérico tiene una RSV de 9.5 dl/g (450 ppm en NaNO₃ 1 M).

Ejemplo 17

Polímero en emulsión de agua en aceite consistente de 2% en mol de Monómero E/98% en mol de acrilamida.

Una fase de aceite es preparada mediante el

calentamiento de 18.2 g de un aceite parafínico, 0.84 g de un monooleato de sorbitan (ICI Americas, Inc. Wilmington, DE) y 0.65 g de un triestearato de polioxietilen sorbitan (ICI Americas, Inc. Wilmington, DE) hasta que los tensioactivos están disueltos.

Una fase acuosa del monómero se prepara al combinar 36.43 g de acrilamida (solución al 49.6%), 8.91 g de agua desionizada, 1.46 g de Monómero E, 0.7 g de ácido adípico, 2.8 g de cloruro de sodio y 0.014 g de ácido etilendiamintetraacético, sal de tetrasodio (Dow Chemical Co., Midland, MI).

La fase de aceite es cargada a un reactor de 125 ml equipado con una barra de agitación, un termómetro y un tubo de burbujeo de nitrógeno. Con agitación vigorosa, la fase acuosa del monómero es agregada a la fase de aceite para formar una emulsión agua en aceite. Esta emulsión es calentada a 44°C y se agregan 0.014 g de AIBN (2,2'-azobis(isobutirilnitrilo), E.I. DuPont Nemours & Co., Inc., Wilmington, DE) y 0.0018 g de AIVN ((2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), E.I. DuPont Nemours & Co., Inc., Wilmington, DE). La polimerización se lleva a cabo a 44°C durante 4 horas y luego a 70°C durante 1 hora.

Ejemplo 18

Polímero en emulsión agua en aceite consistente de

2% en mol de Monómero F/98% en mol de acrilamida.

Una fase de aceite es preparada al calentar 18.2 g de un aceite parafínico, 0.84 g de un monooleato de sorbitan (ICI Americas, Inc. Wilmington, DE) y 0.65 g de un triestearato de polioxietilen sorbitan (ICI Americas, Inc. Wilmington, DE) hasta que los tensioactivos están disueltos.

Una fase acuosa del monómero es preparada al combinar 36.43 g de acrilamida (solución al 49.6%), 6.95 g de agua desionizada, 3.42 g de una solución al 39.6% de Monómero F, 0.7 g de ácido adípico, 2.8 g de cloruro de sodio y 0.014 g de ácido etilendiamintetraacético, sal de tetrasodio (Dow Chemical Co., Midland, MI).

La fase de aceite es cargada a un reactor de 125 ml equipado con una barra de agitación, un termómetro y un tubo de burbujeo de nitrógeno. Con agitación vigorosa, la fase acuosa del monómero es agregada a la fase de aceite para formar una emulsión agua en aceite. Esta emulsión es calentada a 44°C y se agregan 0.014 g de AIBN (2,2'-azobis(isobutirilnitrilo), E.I. DuPont Nemours & Co., Inc., Wilmington, DE) y 0.0018 g de ATVN (2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), E.I. DuPont Nemours & Co., Inc., Wilmington, DE). La polimerización se lleva a cabo a 44°C durante 4 horas y luego a 70°C durante 1 hora. El producto polimérico tiene una RSV de 14.8 dl/g (450 ppm en NaNO₃ 1M).

Ejemplo 19

Polimero en emulsión agua en aceite consistente de 1% en mol de betaina de N,N-dimetil-N-(2-metacrililoiloxietil)-N-(3-sulfopropil) amonio/99% en mol de acrilamida (1-ZPAM).

Una fase de aceite es preparada al calentar de 260 g de un aceite parafínico, 12 g de un monooleato de sorbitan (ICI Americas, Inc. Wilmington, DE) y 9.2 g de un triestearato de polioxietilen sorbitan (ICI Americas, Inc. Wilmington, DE) hasta que los tensioactivos están disueltos.

Una fase acuosa del monómero es preparada al combinar 541.33 g de acrilamida (solución al 48.7%), 116.5 g de agua desionizada, 10.47 g de betaina de N,N-dimetil-N-(2-metacrililoiloxietil)-N-(3-sulfopropil)amonio (Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI), 10 g de ácido adípico, 40 g de cloruro de sodio y 0.2 g de ácido etilendiamin-tetraacético, sal de tetrasodio (Dow Chemical Co., Midland, MI).

La fase de aceite es cargada a un reactor de 1.5 litros equipado con un agitador, un termopar, un condensador de agua y un tubo de burbujeo de nitrógeno. Con agitación vigorosa, la fase acuosa del monómero es agregada a la fase de aceite para formar una emulsión agua en aceite. Esta emulsión es calentada a 44°C y se agregan 0.200 g de AIRN (2,2'-azobis(isobutirilnitrilo), E.I. DuPont Nemours &

Co., Inc., Wilmington, DE) y 0.025 g de AIVN ((2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), E.I. DuPont Nemours & Co., Inc., Wilmington, DE). La polimerización se lleva a cabo a 44°C durante 4 horas y luego a 70°C durante 1 hora. El producto polimérico tiene una viscosidad específica reducida (RSV) de 27.6 dl/g (450 ppm en NaNO₃ 1 M).

Ejemplo 20

Polímero en emulsión agua en aceite consistente de 1% en mol de betaina de N,N-dimetil-N-(3-metacrilamidopropil)-N-(3-sulfopropil)amonio/99% en mol de acrilamida (1-ZPAM)

Una fase de aceite es preparada al calentar 260 g de un aceite parafínico, 12 g de un monooleato de sorbitan (ICI Americas, Inc. Wilmington, DE) y 9.2 g de un triestearato de polioxiectilen sorbitan (ICI Americas, Inc. Wilmington, DE) hasta que los tensioactivos están disueltos.

Una fase acuosa del monómero es preparada al combinar 541.33 g de acrilamida (solución al 48.7%), 116.5 g de agua desionizada, 10.96 g de betaina de N,N-dimetil-N-(3-metacrilamidopropil)-N-(3-sulfopropil)amonio (Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI), 10 g de ácido adípico, 40 g de cloruro de sodio y 0.2 g de ácido etilendiamintetraacético, sal de tetrasodio (Dow Chemical Co., Midland, MI).

La fase de aceite es cargada a un reactor de 1.5 litros equipado con un agitador, un termopar, un condensador de agua y un tubo de burbujeo de nitrógeno. Con agitación vigorosa, la fase acuosa del monómero es agregada a la fase de aceite para formar una emulsión agua en aceite. Esta emulsión es calentada a 44°C y se agregan 0.200 g de AIBN (2,2'-azobis(isobutirilnitrilo), E.I. DuPont Nemours & Co., Inc., Wilmington, DE) y 0.025 g de AIVN ((2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), E.I. DuPont Nemours & Co., Inc., Wilmington, DE). La polimerización se lleva a cabo a 44°C durante 4 horas y luego a 70°C durante 1 hora. El producto polimérico tiene una viscosidad específica reducida (RSV) de 28.6 dl/g (450 ppm en NaNO₃ 1 M).

Ejemplo 21. Viscosidades de solución polimérica

Las viscosidades de solución son calculadas para una serie de polímeros utilizando los tiempo de efusión medidos a 30°C en un viscosímetro Cannon-Ubbelohde de tamaño 75. Las mediciones de viscosidad se llevan a cabo en las siguientes 3 soluciones: [1] una solución de nitrato de sodio 1 M, pH = 4 y [polímero] = 0.045% en peso, [2] una solución de cloruro de sodio 2 mM pH = 5.6 (solución reguladora del pH de ácido succínico/succinato de sodio 8 mM), 5 ppm de poli(ácido galacturónico) o PGA y [polímero] = 0.045% en peso y [3] una dilución triplicada de una solución

#2 para producir [polímero] = 0.015% en peso. La solución [1] se utiliza como un valor estimativo inicial de los pesos moleculares relativos de los polímeros. La solución [2] es preparada como un agua de proceso modelo que tiene pH = 5.6, conductividad = 1.5 mS/cm y 5 ppm de un componente DCS modelo, PGA. La solución [3] se utiliza para obtener la dependencia de la concentración de la viscosidad en el agua de proceso modelo de tal manera que se pueden calcular una viscosidad intrínseca (IV) y coeficiente de Huggins. El PGA utilizado en las soluciones anteriores tiene un peso molecular de ~ 7,000.

Los resultados que citan la viscosidad específica reducida (RSV) para los polímeros se resumen en la tabla 1. En la solución [1], todos los polímeros tienen RSV similares indicando que tienen pesos moleculares comparables. A partir de mediciones en solución [2] y [3], el 1-CPAM tiene la IV más baja en la solución que contiene PGA y el coeficiente de Huggins más alto. Los terpolímeros poli(anfolíticos) tienen la IV más baja siguiente y un coeficiente de Huggins mayor de uno. El PAM no iónico y los copolímeros zwitteriónicos producen la IV más alta y tienen coeficientes de Huggins menores de uno.

Los resultados demuestran claramente que el 1-CPAM es altamente susceptible a la acomplejación con el PGA que colapsa su estructura extendida en solución. Aún los

polianfolitos mostraron reducciones significativas en volumen específico del polímero en presencia de PGA. Así, aunque la neutralidad eléctrica global de la composición del polímero puede ser obtenida localmente, segmentos o hebras poliméricas pueden tener una carga neta positiva (y negativa). La no homogeneidad de la distribución de carga deja tales segmentos catiónicos y hebras susceptibles a la acomplejación de PGA como se hace evidente por una IV reducida y un coeficiente de Huggins incrementado.

Solamente el PAM no iónico y los copolímeros zwiteriónicos tienen viscosidades intrínsecas mayores de 15 y coeficientes de Huggins menores de 0.8 indicando que estos polímeros no cambian la conformación significativamente en presencia de PGA. Los polímeros son insensibles a tales componentes de polianión que pueden estar presentes en muchas materias primas de fabricación de papel y otras aguas de proceso. La insensibilidad a las especies iónicas en las aguas de proceso significa que tales polímeros serán insensibles a los cambios/fluctuaciones en tales especies, proporcionando mediante esto beneficios significativos en términos de control de proceso.

Tabla 1. Viscosidades Específicas Reducidas

Polímero	[1] (dl/g)	RSV	[2] (dl/g)	RSV	[3] (dl/g)	RSV	IV (dl/g)	Coeficiente de Huggins
1-CPAM	25.2		14.83		10.2		7.87	2.50
1,1-APAM ^a	25.2		16.91		12.0		9.6	1.76
A,1-APAM ^b	28.1		18.19		13.0		10.4	1.61
1-ZPAM ^c	25.4		23.1		18.0		15.5	0.71
2-ZPAM ^d	30.5		24.3		20.2		18.2	0.40
5-ZPAM ^e	25.0		20.9		17.2		15.4	0.51
PAM	27.3		23.5		19.2		17.0	0.50

^aejemplo 12; ^bejemplo 13; ^cejemplo 7; ^dejemplo 8, ^eejemplo 9

Ejemplo 22. Actividad de floculación en presencia de DCS

Para ilustrar los efectos del DCS sobre el desempeño del polímero, la actividad de floculación del 1-CPAM y 1-ZPAM se examina en presencia y ausencia de DCS. Una materia prima de fabricación de papel modelo es preparada mediante lavado de una muestra concentrada gruesa de fábrica de hidrosulfito y TMP blanqueado por peróxido. El lavado se lleva a cabo al suspender repetidamente y filtrar la muestra de fibra hasta que la conductividad de la materia prima cae a un valor menor de 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$. La fibra lavada es diluida a 0.5% en peso con: (1) una solución reguladora del pH de acetato a pH = 5.0 y (2) una solución reguladora del pH de acetato con 10% de agua de filtración concentrada espesa

(DCS). La floculación de las materias primas "limpias" y "sucias" se verifican utilizando SLM. Cada experimento utiliza 300 ml de 0.5% en peso de materia prima mezclada para 750 r.p.m. con 0.90 Kg (2 libras)/t del floculante agregado después de 30 segundos de mezcla y un tiempo de prueba total de 90 segundos.

Los resultados de floculación son ilustrados en la tabla 2. Después de la adición del polímero hay un rápido incremento en la longitud de acuerdo al promedio debido a la floculación. La respuesta pico máxima se obtiene aproximadamente 40 segundos después de lo cual las fuerza de corte de la mezcla destruyen los flóculos y reducen la longitud de acuerdo a promedio. En la materia prima "limpia" el 1-CPAM y 1-ZPAM parecen funcionar bastante similarmente con una respuesta pico de aproximadamente 36 micras y un tiempo de decaimiento de entre 7.7 y 8.7 segundos. Sin embargo, en la solución que contiene DCS, la respuesta pico de 1-CPAM y la carga final es reducida al 50% en tanto que el desempeño del 1-ZPAM es equivalente al su funcionamiento en el agua "limpia". Estos desempeños relativos son consistentes con el ejemplo 21 en donde se muestra que el 1-ZPAM no es afectado por el DCS y el floculante catiónico 1-CPAM se acompleja con un componente de DCS modelo. La interacción entre los polímeros catiónicos y la basura aniónica ha sido bien establecida (Nordic Pulp and Paper

Research Journal, 1993, 8(1), 226).

Tabla 2

Polímero	% de DCS	Respuesta pico (micras)	Tiempo de decaimiento (segundos)	Cambio final (micras)
1-CPAM	0	37.8	8.7	3.9
1-CPAM	10	18.6	7.1	2.2
1-ZPAM (ejemplo 7)	0	35.0	7.7	3.0
1-zpam (ejemplo 7)	10	35.5	7.4	2.0

Ejemplo 23. Retención del primer paso (FPR) y retención de ceniza del primer paso (FPAR)

El recipiente de drenaje dinámico (DDJ) se utiliza como un método de prueba estándar para determinar el desempeño de retención de un floculante en una materia prima de papel (Tappi 59(2), 67, 1976). El FPR y FPAR para tres floculantes se determinan utilizando el DDJ para un materia prima de fabricación de papel reciclado blanqueada con peróxido al 100% con una consistencia de caja superior de 0.9% en peso (20% de ceniza). La velocidad de mezclado es de 1500 revoluciones por minuto y el floculante es agregado después de 15 segundos de mezcla de la materia prima.

Después de 15 segundos de mezcla adicional, el drenaje de la materia prima se inicia y el filtrado es recolectado a tiempos de 20-80 segundos después de la adición del floculante. Aproximadamente 90 ml de filtrado se hacen pasar a través del tamiz de malla 200 durante el tiempo de recolección de 60 segundos. Los resultados mostrados en la tabla 3 ilustran el desempeño de FPR y FPAR superior del floculante zwitteriónico en relación con los polímeros no iónicos y catiónicos. Las propiedades de hoja tales como brillantes serán mejoradas con un incremento en el FPAR. Una retención de relleno mejorada sugiere que el floculante también será benéfico en aplicaciones de prefloculación de relleno en donde el floculante es agregado directamente a la pasta aguada de relleno antes de la adición a la materia prima de papel.

Tabla 3

Polímero	Dosificación (Kg (lb)/t)	FPR (%)	FPAR (%)
PAM	0.36 (0.8)	61.8	52.8
1-ZPAM (ejemplo 7)	0.36 (0.8)	62.8	55.8
1-CPAM	0.36 (0.8)	59.6	50.1

Ejemplo 24. Estabilidad al cizallamiento del flóculo

La actividad de floculación de los polímeros en una materia prima de fabricación de papel de reciclado blanqueado con peróxido al 100% es probada mediante microscopía de láser de barrido (SLM). La materia prima es obtenida de una fábrica como una solución concentrada del espacio superior, sin tratar al 0.9% en peso de consistencia. Cada experimento utiliza 300 ml de materia prima de fabricación de papel al 0.8% en peso mezclada a 450 r.p.m. con 0.34 Kg (0.75 libras)/t del floculante agregado después de 20 segundos de mezcla y un tiempo de prueba total de 90 segundos.

Los resultados son mostrados en la tabla 4. El PAM tiene la respuesta pico más alta (35.4 micras), pero los flóculos inducidos por PAM son degradados a una extensión mayor bajo el mezclado con cizallamiento que el 1-ZPAM. El cambio final para el tratamiento de PAM es de 4.0 micras que es el 50% del cambio final para el 1-ZPAM (8.3 micras). La adición del 1-CPAM da como resultado una respuesta pico pequeña (7.1 micras) pero los flóculos que se forman son bastante estables al corte (cambio final = 4.5 micras). El desempeño del 1-APAM es similar a aquel del CPAM. Así, después de un tiempo total de 90 segundos, la materia prima tratada con 1-ZPAM tiene la longitud de cuerda promedio más grande de los tras tratamientos. Esto significa que el

polímero de 1-ZPAM produce flóculos más grandes que tienen resistencia al corte mejorada y se traducirá a velocidades de máquina más altas sin pérdida en desempeño de retención.

Tabla 4

Polímero	Respuesta pico (micras)	Tiempo de decaimiento (segundos)	Cambio final (micras)
PAM	35.4	15.1	4.0
1-ZPAM (ejemplo 7)	28.3	11.9	8.3
1-CPAM	7.1	21.1	4.5
1-APAM (ejemplo 12)	7.0	17.5	4.5

Ejemplo 25. Drenaje para aplicaciones de tablero

Los tiempos de drenaje para materias primas de fabricación de papel de grado tablero o cartón son medidos para los floculantes casi neutros utilizando un analizador de drenaje dinámico (DDA. Tappi Proceedings, 1990 Papermakers Conference, pp. 239-245). La materia prima para fabricación de papel obtenida de una fábrica consistía de 60% de recipientes corrugados viejos reciclados (OCC), 10% de desperdicio de oficina mezclado y 30% de semiquímico de sulfito neutro virgen (NSSC). Las condiciones experimentales para el DDA son como sigue: velocidad de mezclado = 100 r.p.m., consistencia = 1.2% en peso, dosificación de

floculante = 0.23 Kg (0.5 libras)/t agregado a 10 segundos hasta el drenaje, vacío = 0.3 bar y tamiz de malla 200.

Los resultados son mostrados en la tabla 5. El tiempo de drenaje para la solución concentrada delgada sin tratar, en blanco es de 43 segundos. Cada floculante es efectivo para reducir los tiempos de drenaje medidos y así mejorar el desempeño de drenaje de la materia prima de fabricación de papel de tablero. Sin embargo, el PAM no es casi tan efectivo ya sea como el 1-CPAM o 1-ZPAM. El tiempo de drenaje de la materia prima tratada con PAM es de 29.3 segundos comparado con 21.0 segundos para polímeros de 1-ZPAM y 1-CPAM. Así, el 1-ZPAM ofrece drenaje superior de la materia prima de fabricación de papel de cartón en tanto que es insensible a las fluctuaciones en DCS como se muestra en los ejemplos 19 y 20 anteriores. Un tiempo de drenaje más bajo se indica que se puede esperar una velocidad de drenaje mejorada en la máquina de fabricación de papel, junto con un drenaje mejorado en los procesos de lavado o espesamiento en el proceso de fabricación de papel.

Tabla 5. Tiempos de drenaje para una materia prima de fabricación de papel de fabrica de cartón

Tratamiento polimérico (0.23 Kg (0.5 libras)/t)	Tiempo de drenaje (segundos)
Blanco	43.0
PAM	29.3
1-ZPAM (ejemplo 7)	21.0
1-CPAM	21.0

Ejemplo 26. Drenaje de materias primas de para la fabricación de papel periódico

El tiempo de drenaje de una materia prima de fabricación de papel de reciclado blanqueada con peróxido al 100% obtenida de una fábrica de fabricación de papel periódico se mide utilizando un analizador de drenaje dinámico. La solución concentrada del espacio superior de 0.8% en peso es diluida a 0.21% en peso con agua de la llave o agua del grifo sintética y mezclada a 1,000 r.p.m. La dilución se hace para reducir los tiempos de drenaje totales de la materia prima de la fabricación de papel. El floculante es agregado a 15 segundos hasta el drenaje a una dosificación de 0.45 Kg (1 libra)/t.

Los resultados mostrados en la tabla 6 muestran que la materia prima de fabricación de papel sin tratar, en blanco, tiene un tiempo de drenaje de casi 15.5 segundos. La adición de floculantes disminuye el tiempo de drenaje a extensiones variables. El PAM no iónico es más perjudicial a un tiempo de drenaje ($t = 36.1$ segundos), el 1-ZPAM ($t = 22.3$ segundos) significativamente mejor que el PAM. El 1-CPAM es más cercano al blanco a 18.2 segundos, pero el 5-ZPAM tiene los tiempos de drenaje más rápidos de los floculantes probados ($t = 16.3$ segundos).

En esta materia prima de fabricación de papel, los floculantes casi neutros estudiados no mejoran el drenaje en

relación con el blanco. Sin embargo, la actividad de floculación de estos polímeros puede proporcionar beneficios en términos de retención de relleno y propiedades de hoja por ejemplo. Los copolímeros zwiteriónicos pueden ofrecer desempeño de floculación similar al PAM no iónico sin los efectos perjudiciales observados en el drenaje. Esta es una ventaja significativa.

Tabla 6. Tiempos de drenaje para la materia prima de fabricación de papel de fábrica de papel periódico

Tratamiento de polímero (0.45 Kg (1.0 libra)/t)	Tiempo de drenaje (segundos)
Blanco	15.5
PAM	36.1
1-ZPAM (ejemplo 7)	22.3
5-ZPAM (ejemplo 9)	16.3
1 CPAM	18.2

Ejemplo 27. Sinergia con bentonita

Una materia prima de fabricación de papel modelo es preparada a partir de una solución concentrada espesa de fábrica (TMP blanqueado con peróxido). La solución concentrada espesa es diluida al 0.5% en peso con una solución reguladora del pH de acetato a pH 5.0. La floculación de las materias primas es verificado mediante

SLM. Cada experimento utiliza 300 ml de una materia prima de fabricación de papel al 0.5% en peso mezclada a 750 r.p.m. con 0.45 Kg (1 libra)/t del floculante agregado después de 20 segundos de mezcla y un tiempo de prueba total de 80 segundos. Una solución de bentonita hinchada es agregada a 10 segundos y 0.91 Kg (2 libras)/t antes de la adición del floculante en el segundo conjunto de experimentos.

Los resultados de floculación son mostrados en la tabla 7. En ausencia de bentonita, el PAM y 1-ZPAM son extensamente no efectivos en la floculación de esta materia prima sin relleno con respuestas pico menores de 3 micras. El 1-CPAM y 5-ZPAM tienen respuestas de floculación significativas cuando son agregados solos. Cuando la bentonita es agregada antes del floculante, hay un gran incremento en respuesta del floculante para todos los tratamientos. Con la bentonita agregada, el desempeño de los programas de floculante son bastante similares teniendo una respuesta pico igual cerca de 30 micras con un cambio final de entre 1.3-2.4 micras. Puesto que la bentonita sola no tiene ningún efecto sobre la respuesta de cuerda promedio, estos resultados demuestran la sinergia obtenida entre los floculantes zwiteriónicos y el sustrato precursor, bentonita. La misma sinergia se puede esperar con otras de tales micropartículas o mejoradores que trabajan con los floculantes poliméricos no iónicos tradicionales.

Tabla 7

Polímero	Respuesta pico (micras)	Tiempo de decaimiento (segundos)	Cambio final (micras)
1-CPAM	13.1	8.9	0.6
PAM	2.5	6.7	0.8
1-ZPAM (ejemplo 7)	2.6	32.3	0
5-ZPAM (ejemplo 9)	15.5	5.0	1.0
Bent/1-CPAM	31.1	7.4	2.0
Bent/PAM	29.4	5.6	2.4
Bent/1-ZPAM	29.2	9.4	1.5
Bent/5-ZPAM	29.5	7.4	1.3

Ejemplo 28. Sinergia con el coagulante

Una materia prima consistente de 70% de madera molida blanqueada con peróxido y 30% de Kraft es tratada con una serie de floculantes con y sin coagulante, utilizando el DDJ y analizador de drenaje dinámico (DDA). Para los experimentos con el DDJ, la velocidad de mezcla es de 1,500 r.p.m. y se agregan 0.36 Kg (0.8 libras)/t del floculante a 25 segundos. Después de 15 segundos de mezcla adicional, el drenaje de la materia prima es iniciado y el filtrado es recolectado a tiempos de 20-80 segundos después de la adición del floculante. Aproximadamente 100 ml del filtrado se hacen pasar a través del tamiz de malla 200 durante el

tiempo de recolección de 60 segundos y las turbideces del filtrado son registradas después de una dilución duplicada (Hach DR-2000). Para experimentos comparativos un polímero coagulante catiónico es agregado a 2.27 Kg (5.0 libras)/t, diez segundos antes de la adición del floculante. El coagulante representativo tenía una demanda de carga de 7.3 meq/g y peso molecular de -- 200,000. Para los experimentos con el DDA, la materia prima de fabricación de papel es diluida tres veces en tanto que mantiene una secuencia de dosificación de aditivo. Las turbideces del filtrado de DDJ y tiempos de drenaje de DDA (Tabla 8) muestran que el polímero zwiteriónico tiene la mejor calidad de filtrado y tiempo de drenaje más rápido con la adición de coagulante en relación con los tratamientos de floculante no iónico o catiónico. La combinación de bajas turbideces del filtrado y velocidades de drenaje rápidas significan que los floculantes zwiteriónicos deben ser benéficos cuando son aplicados a procesos de lavado y espesamiento de pulpa en la fabrica de papel también.

Tabla 8

Aditivo	Turbideces del filtrado en DDJ (NTU)	Tiempo de drenaje en DDA (segundos)
Blanco	5231	56
0.36 Kg (0.8 libras)/t de 1-CPAM	4990	55
0.8 libras/t de PAM	4651	>120
0.36 Kg (0.8 libras)/t de 1-ZPAM (ejemplo 7)	4674	65
2.27 Kg (5.0 libras)/t de coagulante & 0.8 libras/t de 1-CPAM	4806	45
2.27 Kg (5.0 libras)/t de coagulante & 0.8 libras/t de PAM	4597	50
2.27 Kg (5.0 libras)/t de coagulante & 0.8 libras/t de 1-ZPAM	4436	42

Ejemplo 29. Agua de reciclado

Una solución concentrada espesa de 100% de reciclado blanqueado con peróxido (67.3 g de 4.47% en peso) es diluida con DCS (133 g) y agua desionizada (100 g) para producir una solución concentrada de espacio superior modelo al 1.0% en peso. La caracterización mediante SLM del

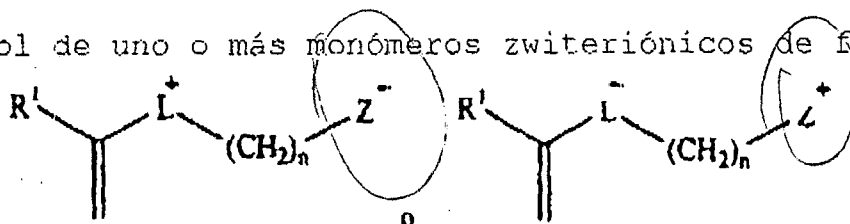
tratamiento de floculante a 0.23 Kg (0.5 libras)/t es seguida por filtración a través de un tamiz de malla 200. Este filtrado (233 g) se utiliza para diluir la solución concentrada espesa (67.3 g de 4.47% en peso) para la siguiente solución concentrada de espacio superior modelo. Los resultados para la primera y cuarta corrida se muestran a continuación para el PAM y 1-ZPAM (ejemplo 7) en la tabla 9. La actividad de floculación de cada materia prima parece bastante similar para el primer tratamiento con una respuesta pico de aproximadamente 6.5 micras y un cambio final de 0.4-0.9 micras. Por el tercer reciclado del agua del filtrado (cuarta corrida) la respuesta en pico de PAM es reducida al 50% en tanto que la respuesta pico de 1-ZPAM sigue siendo similar. Los requerimientos de la química de agua blanca para que cada floculante exhiba actividad es diferente y los floculantes pueden tener un efecto separado sobre la concentración del DCS en el agua blanca. Estos resultados demuestran la diferencia en el programa de tratamiento químico sobre la concentración del DCS y así un desempeño en el programa global.

Tabla 9

Polímero (corrida #)	Respuesta pico (micras)	Tiempo de decaimiento (segundos)	Cambio final (micras)
PAM (1)	6.5	17.3	0.6
PAM (4)	2.9	16.5	0.2
1-ZPAM (1)	6.4	10.9	0.9
1-ZPAM (4)	6.1	10.4	0.8

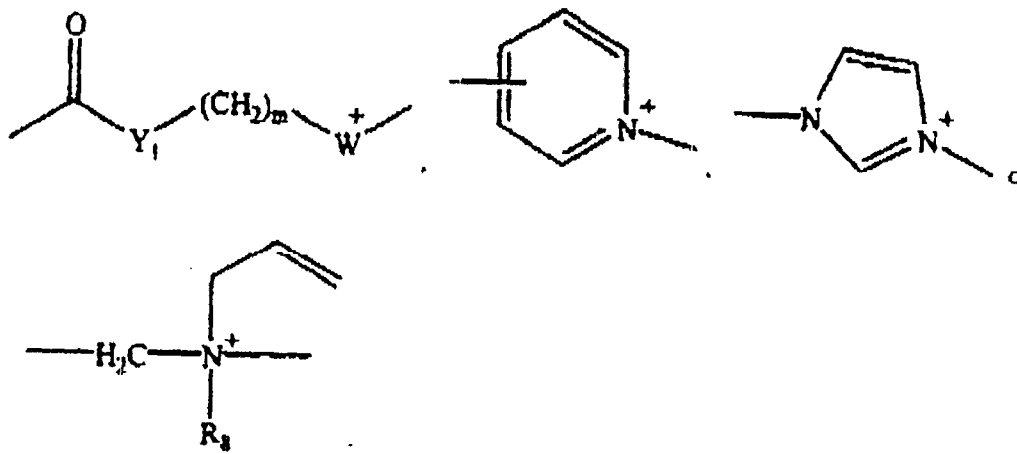
REIVINDICACIONES

1. Un polímero zwitteriónico soluble en agua de alto peso molecular caracterizado porque comprende de 50 a 99.9% en mol de uno o más monómeros no iónicos y de 0.1 a 50% en mol de uno o más monómeros zwitteriónicos de formula:

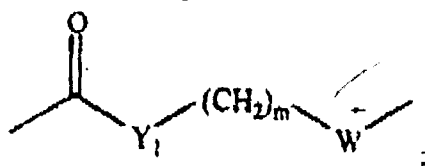


en donde:

L^+ es un grupo de formula:



L^- es un grupo de formula:



R_1 y R_8 son independientemente hidrógeno o metilo;

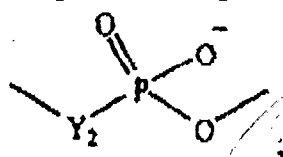
R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 y R_7 son seleccionados independientemente de hidrógeno y alquilo de 1 a 4 átomos de carbono;

Y_1 y Y_2 son seleccionados independientemente de O

ó NR_2 ;

W^+ es $-\text{S}^+\text{R}_3-$ ó $-\text{N}^+\text{R}_2\text{R}_3-$;

W^- es;

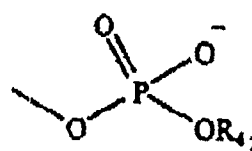
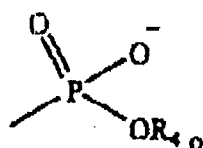


Z^- es CO_2^- , SO_3^- ,

Z^- es $-\text{N}^+\text{R}_5\text{R}_6\text{R}_7-$;

m es 2 ó 3; y

n es 1-5.

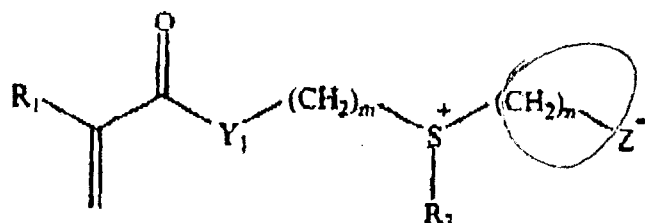


2. El polímero zwitteriónico soluble en agua de alto peso molecular de la reivindicación 1, caracterizado porque los monómeros no iónicos son seleccionados de acrilamida, metacrilamida, N-metilacrilamida, N,N-dimetil-(met)acrilamida, N-isopropil(met)acrilamida, N-(2-hidroxipropil)metacrilamida, N-metiloilacrilamida, N-vinilformamida, N-vinilacetamida, N-vinil-N-metilacetamida, poli(etilenglicol)(met)acrilato, poli(etilenglicol)monometiléter mono(met)acrilato, N-vinil-2-pirrolidona, glicerol mono(met)acrilato, 2-hidroxietil(met)acrilato, vinil metilsulfona y acetato de vinilo.

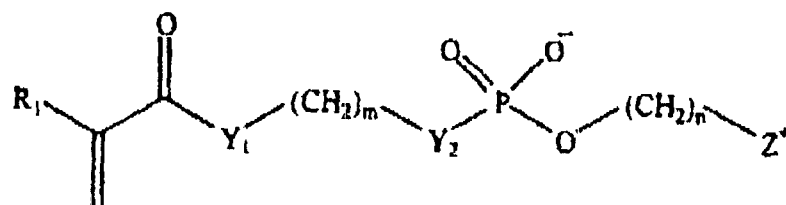
3. El polímero zwitteriónico soluble en agua de alto peso molecular de la reivindicación 1, caracterizado porque los monómeros no iónicos son seleccionados de

acrilamida y metacrilamida.

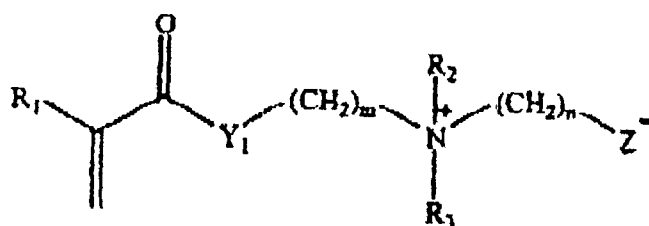
4. El polímero zwiteriónico soluble en agua de alto peso molecular de la reivindicación 1, caracterizado porque el monómero no iónico es acrilamida y el monómero zwiteriónico es:



5. El polímero zwiteriónico soluble en agua de alto peso molecular de la reivindicación 1, caracterizado porque el monómero no iónico es acrilamida y el monómero zwiteriónico es:



6. El polímero zwiteriónico soluble en agua de alto peso molecular de la reivindicación 1, caracterizado porque el monómero no iónico es acrilamida y el monómero zwiteriónico es:



7. El polímero zwiteriónico soluble en agua de alto peso molecular de la reivindicación 1, caracterizado

porque el monómero no iónico es acrilamida y el monómero zwitteriónico es seleccionado de:

Betaína de N,N-dimetil-N-acriloiloxietil-N-(3-sulfopropil)-amonio,

Betaína de N,N-dimetil-N-acrilamidopropil-N-(2-carboximetil)-amonio,

Betaína de N,N-dimetil-N-metacriloiloxietil-N-(3-sulfopropil)-amonio,

Betaína de N,N-dimetil-N-metacrilamidopropil-N-(3-sulfopropil)-amonio,

Betaína de 2-(metillico)etil metacriloil-S-(sulfopropil)-sulfonio,

metil fosfato de 2-[(2-acriloiletil)dimetil-amonio]etilo,

Fosfato de 2-(acriloiloxietil)-2'-(trimetil-amonio)etilo y

Acido [(2-acriloiletil)dimetilamonio]metil fosfónico.

8. Un método para incrementar la retención y drenaje en suspensiones fibrosas de pulpa durante el procesamiento de la pulpa, caracterizado porque comprende la adición a la pulpa de una cantidad floculante efectiva de polímero zwitteriónico soluble en agua de alto peso molecular de la reivindicación 1.

9. El método de la reivindicación 10,

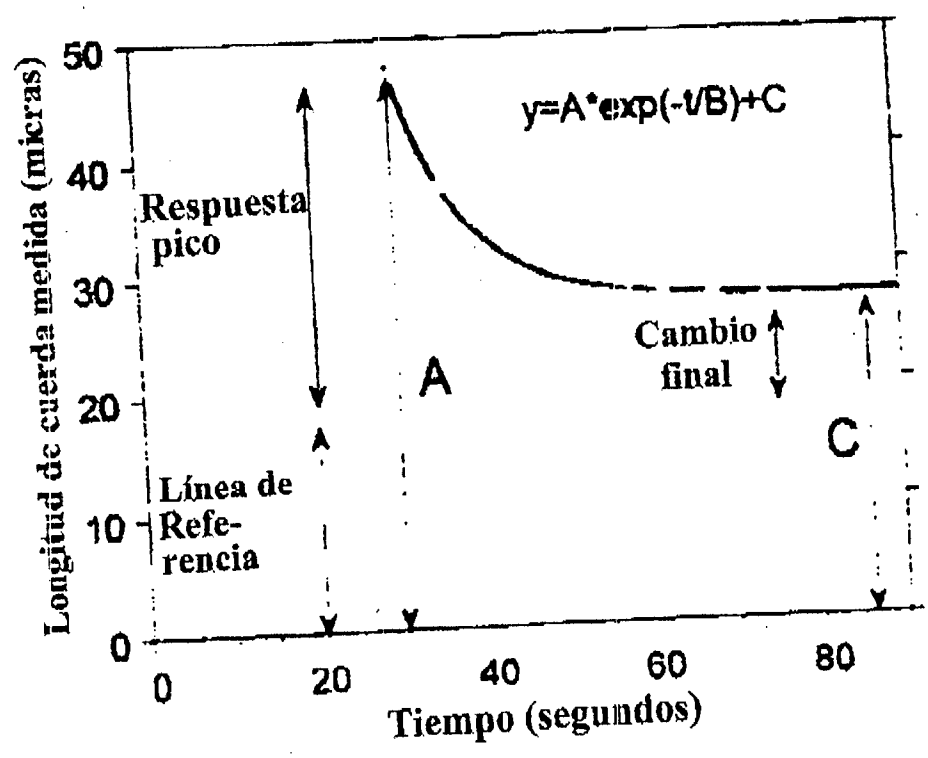
caracterizado porque comprende además la adición de bentonita, micropartículas o mejoradores de resina a la pulpa.

10. El método de la reivindicación 10, caracterizado porque comprende además agregar coagulante a la pulpa.

11. Un método para separar sólidos suspendidos y clarificar agua blanca en el proceso de fabricación de papel, caracterizado porque comprende agregar al agua blanca, lavadores de pulpa o espesadores de pulpa, una cantidad de floculación efectiva del polímero zwitteriónico soluble en agua de alto peso molecular de la reivindicación 1.

12. Un método para incrementar la retención de relleno caracterizado porque comprende agregar una cantidad de floculación efectiva del polímero zwitteriónico soluble en agua de alto peso molecular de la reivindicación 1 a la pasta aguada de relleno antes de la adición a la materia prima de fabricación de papel.

FIGURA 1



EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN
SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION

(21) No. SOLICITUD:

(51) INT. CL.:

(22) FECHA DE PRESENTACIÓN: 07-07-00

(71) SOLICITANTE: NALCO CHEMICAL COMPANY

(30) PRIORIDAD:

(31) No. DE SOLICITUD: 09/349,054

(72) INVENTOR/ES: Phillip W. Carter; Patrick G Murray; Larry E. Brammer y Andrew J. Dunham

(32) FECHA DE PRESENTACIÓN: 07-07-99

(33) PAÍS: US

(74) APODERADO: JOSE ANTONIO LLOREDA

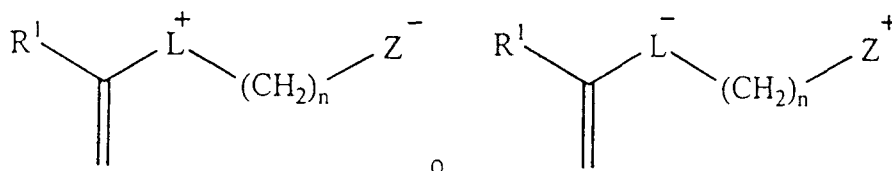
(54) TÍTULO:

"POLIMEROS ZWITERIONICOS DE ALTO PESO MOLECULAR"

(57) RESUMEN:

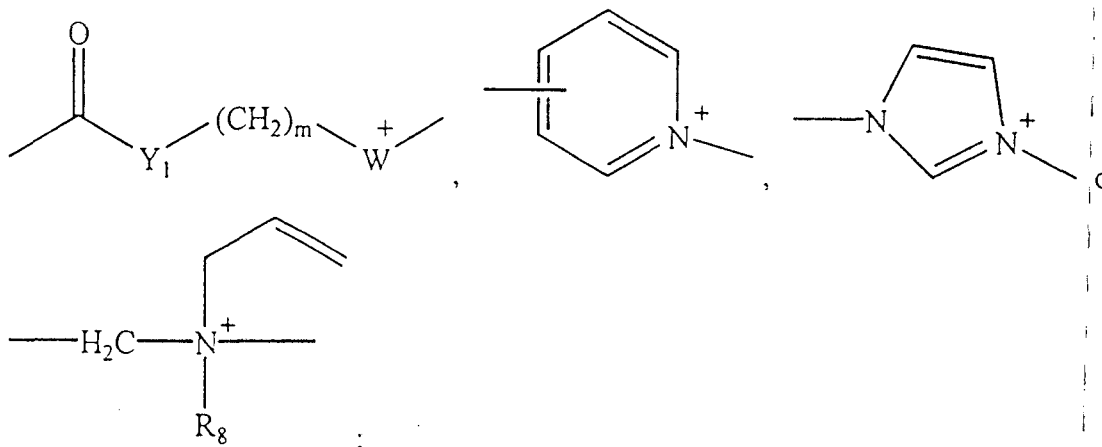
Reivindicación número 1.-

Un polímero zwiteriónico soluble en agua de alto peso molecular caracterizado porque comprende de 50 a 99.9% en mol de uno o más monómeros no iónicos y de 0.1 a 50% en mol de uno o más monómeros zwiteriónicos de fórmula:



en donde:

L^+ es un grupo de fórmula:



L^- es un grupo de fórmula:

n es 1-5.

REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE

PATENTE DE INVENCION [✓]

MODELO DE UTILIDAD []

- Nombre e identificación del Solicitante (1)
- Nombre e identificación del Inventor (1)
- Título o nombre de la Invención (1)
- Descripción (6)
- Reivindicaciones (81)
- Resumen (5)
- Comprobante de Pago (2)

[✓]
[✓]
[✓]
[✓]
[✓]
[✓]
[✓]

COMPLETA [✓]

INCOMPLETA []

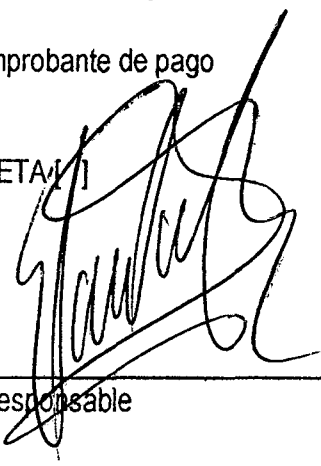
DISEÑO INDUSTRIAL []

- Nombre e identificación del peticionario
- Nombre e identificación del inventor o diseñador
- Indicación del género de productos para los cuales debe utilizarse
- Representación gráfica
- Comprobante de pago

[]
[]
[]
[]
[]

COMPLETA []

INCOMPLETA []


Firma Responsable

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicación : 00051005 00000000 Folios: 89
Fecha (AMD): 2000-07-07 16:23:37
Fecha: Trámite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5 y 10
Conmutador: 334 12 21-2-3-4
Fax: 281 31 25 e-mail: info@sic.gov.co
Santa Fe de Bogotá D.C. - Colombia

INFORME DE PROTOCOLO

Expediente 00-51005

Fecha: 10 de Julio del 2000.

Se certifica que:

Desde fecha 27 de febrero de 1987,
del folio 52.348 al folio 52.355 del
libro de Protocolo No 175, obra el poder
No 11.372 conferido por NALCO CHEMICAL
COMPANY

domiciliado(a) en Naperville - Illinois.
E.U.A.

al doctor JOSE LLORED A CAMACHO y/o ALFONSO
LLORED A CAMACHO y/o JOSE ANTONIO LLORED A

Representante en Santafé de Bogotá D.C. Los
mismos

Facultad para desistir si.

Revisado _____.

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

PRIMER EXAMEN DE FORMA

EXPEDIENTE 00-51005

Practicado el examen jurídico de acuerdo con lo establecido en el art. 21 de la Decisión 344 se determinó que esta solicitud de Patente de Invención:

SI ☒ NO ☐ **NO APLICABLE** ☐ Presentó los poderes necesarios en forma correcta (Decisión 344, art. 14-a).

SI ☒ NO ☐ **NO APLICABLE** ☐ Acreditó, en forma correcta, la existencia y representación de la persona jurídica solicitante (art. 14-c de la Decisión 344; literal g) del art. 4 del Decreto 117/94).

SI ☒ NO ☐ **NO APLICABLE** ☐ Presentó, en forma correcta, el comprobante de pago por la tasa de presentación establecida (art. 13-f de la Decisión 344 y la Resolución 02 del 4 de Enero del 2000)

SI ☒ NO ☐ **EXTEMPORANEAMENTE** ☐ Reivindicó prioridad, dentro del plazo y de acuerdo con lo previsto en el Artículo 4 del Convenio de Paris.

SI ☐ NO ☒ **NO APLICABLE** ☐ Presentó copia, certificada su conformidad por la Administración que recibió la solicitud de la cual reivindica prioridad, al momento de radicar la solicitud nacional.

SI ☐ NO ☒ **NO APLICABLE** ☐ Presentó la traducción del capítulo reivindicatorio de la solicitud de la cual se reivindica prioridad (Art. 4, D-3 Convenio de Paris; Concepto: 5 de enero de 1999 S.I.C.).

SI ☐ NO ☒ **CUMPLE LOS REQUISITOS JURIDICOS**

OBSERVACIONES JURÍDICAS CONVENIO DE PARIS: Deberá presentar copia certificada su conformidad por la Administración que recibió la solicitud de la cual reivindica prioridad, en cualquier momento dentro del plazo de tres (3) meses, contados a partir de la fecha de depósito de la solicitud posterior. La omisión de esta formalidad implicará la pérdida del derecho de prioridad.

En consecuencia, se conceptúa que esta solicitud:

SI ☐ NO ☒ Se ajusta a los aspectos **FORMALES** indicados en la Decisión 344 y por tanto,

SI ☐ NO ☒ Se recomienda **PUBLICAR** el extracto correspondiente.

Santafé de Bogotá, D.C., 10 de Julio del 2000

EXAMINADOR JURIDICO.

202022

PRIMER EXAMEN DE FORMA

430
2000-08-14

RADICACIÓN N°

00 - 51005

CONCEPTO TÉCNICO N°

1368

Clasificación Internacional de Patentes:

C 08 G 83/00 .

Practicado el examen de acuerdo a lo establecido en el Art. 21 de la Decisión 344 se determinó que esta solicitud de **Patente de Invención**:

- SI ☒ NO ☐ Contiene la identificación correcta del inventor (Art.8, Art.13-a).
- SI ☒ NO ☐ Contiene la identificación correcta del solicitante (Artículo 13-a).
- SI ☒ NO ☐ Contiene el resumen con el objeto y finalidad de la invención en forma correcta (Art.13-e).
- SI ☒ NO ☐ Contiene el título o nombre de la invención en forma correcta (Art.13b).
- SI ☐ NO ☒ Contiene la descripción clara y completa de la invención (Art.13-c).
- SI ☐ NO ☒ Contiene los dibujos correctos (Art.14-c junto con el literal d) del Art. 4 del Dto. 117 del 94).
- SI ☐ NO ☒ Contiene las unidades de medida en el sistema exigido (Art.14-c junto con el Decreto 3464 del 26 de diciembre de 1980).
- SI ☐ NO ☒ Contiene una o más reivindicaciones, en forma correcta, que precisen la materia para la cual se solicita la protección mediante la patente (Art.13-d).
- SI ☐ NO ☒ Contiene el extracto de acuerdo con el literal c) del artículo 4 del Dto. 117 /94.
- SI ☐ NO ☒ Contiene el arte final del dibujo característico de acuerdo con el literal c) del artículo 4 y el artículo 27 del Dto. 117 /94.
- SI ☐ NO ☒ Contiene la tarjeta del Archivo Temático [formato P-104] en forma correcta (Art.14-c junto con el literal b) del artículo 4 del Dto. 117 /94).
- SI ☐ NO ☒ Contiene la tarjeta del Archivo de Propietarios [formato P-105] en forma correcta (Art.14-c junto con el literal b) del artículo 4 del Dto. 117 /94).

SI ☐ NO ☒ **CUMPLE LOS REQUISITOS TÉCNICOS**

OBSERVACIONES Y OTROS: SI ☒ NO ☐ ver hoja(s) anexa(s)

Santa Fe de Bogotá, D. C., 14 de agosto 2000 .

EXAMINADOR TÉCNICO
202003

94
92

372
2000-08-14

1 er EXAMEN DE FORMA

RADICACIÓN N° 00-51005

CONCEPTO TÉCNICO N° 1368

C 08 G 83/00

Las siguientes son observaciones que se desprenden del primer examen de forma:

1. Capítulo reivindicatorio.

1.1. De acuerdo con la legislación colombiana el uso no se considera para protección, como se lee en el artículo 1 de la Decisión 344 del Acuerdo de Cartagena "... Los Países Miembros otorgarán patentes para las invenciones sean de **productos o procedimientos** en todos los campos de la tecnología..."; AQUÍ NO se hace alusión al uso. Continuando con la última parte del Artículo 1: "... (Los Países Miembros otorgarán patentes para las invenciones sean de **productos o procedimientos** en todos los campos de la tecnología) siempre que sean nuevas, tengan nivel inventivo y sean susceptibles de aplicación industrial." Las reivindicaciones 8 y siguientes se refieren exclusivamente al uso que se le va a dar al producto objeto de las primeras reivindicaciones. Tal como se expresó en el párrafo anterior el uso no es patentable. Por tanto, se sugiere al solicitante reconsidere o replantee las reivindicaciones mencionadas.

1.2. El documento viene con partes ilegibles, borrosas y que no permiten que se evalúen de forma completa. Debe anexarse nuevo capítulo **redactado en original** y con las formulas correctamente presentadas.

Debe anexarse nuevo capítulo reivindicatorio completo y con las correcciones pedidas.

2. Anexar extracto para publicación y tarjeta de archivo temático diligenciados de forma completa con las correcciones aquí pedidas.

3. Descripción

La solicitud no viene adecuadamente presentada y existen apartes que no se identifican: renglones, palabras, formulas, comentarios, etc.

Debe presentarse **NUEVO DOCUMENTO EN ORIGINAL**.

5. Los dibujos no se encuentran presentados de acuerdo a lo establecido en el Decreto Reglamentario 117 de 1 994. Deben presentarse en original, en tinta negra indeleble, en tamaño oficio y siguiendo las normas del dibujo técnico.

6. Anexar copia de la figura característica en papel fotográfico o mantequilla en tamaños de 12 cm * 12 cm (duplicado) y 6 cm * 6 cm.

7. Las unidades de medida deben estar de acuerdo al Sistema Internacional lo mismo que sus abreviaturas. Los centipoises no corresponden al Sistema.

8. La solicitud debe ser presentada en original, no se aceptan fax ni fotocopias ya que estas se deterioran muy rápido, no se entiende, su presentación es pésima y no son aptas para microfilmación. Se debe anexar nueva solicitud completa.

95
93

9. No se puede realizar un análisis formal completo por el documento pésimamente presentado que en muchos de sus apartes no es legible.

Examinador técnico de Patentes
202003

14 de agosto de 2000

DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES

EXPEDIENTE 00-51005

AUTO 2402

LA JEFE DE DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES

DISPONE:

ARTICULO PRIMERO: Reconocer personería al doctor JOSE ANTONIO LLOREDA, como apoderado de la Sociedad solicitante, en los términos y para los efectos del poder conferido.

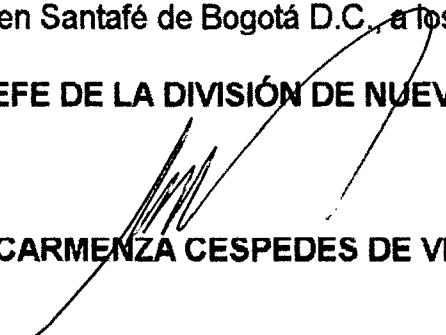
ARTICULO SEGUNDO: Conforme lo establece el artículo 22 de la Decisión 344 de la Comisión del Acuerdo de Cartagena, requiérese al solicitante, para que dentro del plazo de treinta (30) días hábiles siguientes a la fecha de notificación del auto, presente respuesta a las observaciones o complementé los antecedentes señalados en el examen de forma.

ARTICULO TERCERO: Notificar por estado el presente auto, advirtiéndole que contra el no procede recurso alguno en la vía gubernativa.

NOTIFIQUESE Y CUMPLASE

Dado en Santafé de Bogotá D.C., a los 05 SEP 2000

LA JEFE DE LA DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES,


ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL

NOTIFICADO POR ESTADO

Santafé de Bogotá D.C., 07 SET. 2000 notificado por anotación en estado de esta misma fecha.

VENCIMIENTO NOTIFICACION ESTADO

SOLICITO PRORROGA TERMINO SI ☐ NO ☐

VENCIMIENTO TERMINO PRORROGA