

00172 172

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicacion : 00051005 00000003

Folios: 99

Fecha (AMD): 2000-11-28 16:26:46

Tramite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 444 REPUESTA

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

Señor

SUPERINTENDENTE DE INDUSTRIA Y COM

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

E. _____ S. _____ D. _____

Re: P1.-NALCO CHEMICAL COMPANY.-Solicitud de
Patente de Invención para "POLIMEROS
ZWITERIONICOS DE ALTO PESO MOLECULAR".-
Clase C.08.-Expediente número 00-051.005.-

1. Me refiero auto dictado por ese Despacho notificado por Estado de 7 de Septiembre de 2000 y a mi memorial de plazo de 17 de Octubre del mismo año.

2. En relación con la objeción del señor Examinador de acuerdo con la cual **"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", de la manera más atenta me permito llamar la atención al hecho de que las reivindicaciones 8 y siguientes (reivindicaciones 8, 9, 10, 11 y 12) no están protegiendo el "uso" indicado por el señor Examinador.

Tal como se lee en dichas reivindicaciones allí se protege "un método para incrementar la retención y drenaje en suspensiones fibrosas de pulpa" (reivindicaciones 8, 9 y 10), "un método para separar sólidos suspendidos y clarificar agua en el proceso de fabricación de papel" (reivindicación 11) y "un método para incrementar la retención de relleno" (reivindicación 12). Estos tres métodos son procedimientos industriales claramente cubiertos por el Artículo 1 de la Decisión 344 que indica --como bien lo cita el señor Examinador-- que "...Los Países Miembros otorgarán patentes para las invenciones sean de productos o **procedimientos** en todos los campos de la tecnología...".

No es claro por qué el señor Examinador considera a dichas reivindicaciones como reivindicaciones de uso. En el campo de la propiedad industrial, las reivindicaciones de uso son evidentemente aquellas cuyo preámbulo indica, por ejemplo, "El uso de un compuesto....", como así se observa en el documento de patente WO 99/34689 (copia adjunta de la página frontal y de la primera página de las reivindicaciones). Tal clase de reivindicaciones es, por

supuesto, diferente a lo observado en las reivindicaciones 8, 9, 10, 11 y 12 de la presente invención.

Las reivindicaciones 8 a 12 protegen procedimientos industriales que hacen parte del procedimiento general de la fabricación de papel. Tales procedimientos o métodos se dirigen hacia aspectos característicos en la elaboración de papel, tales como la retención y el drenaje, la separación de sólidos suspendidos y la retención del relleno. Dichos procedimientos solo requieren una etapa específica para ser llevados a cabo, esto es, la adición del polímero zwiteriónico soluble en agua de alto peso molecular de la reivindicación 1. Por consiguiente, la etapa de adicionar el polímero de la presente invención define en su totalidad dichos procedimientos y es extremadamente difícil suministrar etapas adicionales diferentes a la etapa reivindicada.

Los métodos de las reivindicaciones 8 a 12 se consideran tanto novedosos como inventivos al igual que la composición definida en las reivindicaciones previas (1 a 7) en las cuales se define el polímero zwiteriónico de la invención. Dado que el método como se define y se reivindica es un método simple con la única etapa de adicionar el polímero de alto peso molecular a las suspensiones fibrosas de pulpa, las reivindicaciones 8 a 10 que protegen dicho método no deben ser vistas como reivindicaciones que no reivindican suficientemente un método. En otras palabras, las etapas requeridas en el método para lograr el resultado deseado de incrementar la retención y el drenaje

de las suspensiones fibrosas de pulpa durante el procesamiento corresponden a la etapa referida en las reivindicaciones 8 a 12. Por este motivo, el solicitante no debe ser requerido para suministrar etapas adicionales para simplemente satisfacer un requerimiento que parece implicar que un método de una etapa no es un método válido cuando se reivindica como tal. Es difícil suministrar etapas adicionales a la etapa reivindicada.

Es importante señalar que métodos industriales como los definidos en el capítulo reivindicatorio de la presente invención son plenamente aceptados en el Campo de la Propiedad Intelectual. Tal como se puede observar por ejemplo en el documento de patente EP 0 208 119, en su reivindicación 9 se protege un proceso de clarificación de agua que comprende **la simple y única etapa de agregar** un polímero de 1-acrilóil-4-metil piperazina al agua que contiene aceite disperso. Dicha reivindicación protege un procedimiento industrial como tal, definido por su única etapa de adición del polímero de dicha invención. No existe otra condición adicional. La validez de procedimientos industriales como los de la presente invención ha sido ya señalada por muchos tratadistas. El Tratadista BREUER en su libro "Tratado de Patentes de Invención" (Breuer Moreno, P.C., ABELEDO + PERROT, Buenos Aires, 1957, Tomo I. copia adjunta de las páginas señaladas), ha demostrado que un nuevo procedimiento puede caracterizarse como invención por los materiales que son operados -- en este caso, el empleo del polímero descrito en la reivindicación 1-- , y además, en la página 161 del mismo libro, establece que pueden

ser patentados procedimientos que comprenden sólo una etapa --en el presente caso, la etapa de agregar el polímero--. La existencia de reivindicaciones como las mencionadas en la patente Europea o como las de la presente solicitud, se basa en el hecho de que las reivindicaciones deben observar en forma concisa lo nuevo que se esta aportando a la tecnología y todo aquello que lo hace diferente de lo ya existente, como así se establece en la página 17 del Manual del Inventor publicado por la Superintendencia de Industria y Comercio. En el presente caso, la novedad del método de la presente invención se establece de forma concisa con la etapa de agregar al agua, el polímero definido en la reivindicación 1.

Teniendo en cuenta los hechos anteriormente expuestos, muy comedidamente le solicito al señor Examinador aceptar las reivindicaciones 8 a 12 como fueron presentadas inicialmente.

3. En relación con la objeción contestada en el punto 2 de este memorial atentamente me permito manifestar los siguientes hechos:

- (a) No obstante el hecho de que el solicitante discrepa de la objeción formulada por el señor Examinador, tal y como se manifestó mediante los argumentos aquí expuestos, estos argumentos fueron **formulados de buena fe**.
- (b) En virtud de la discrepancia del solicitante con la objeción del señor Examinador de conformidad con los argumentos debidamente presentados, es deseo del solicitante insistir en que estos argumentos sean aceptados como **respuesta** a las objeciones formuladas.

- (c) En caso de que el señor Examinador considere que los argumentos desarrollados para esta objeción no son satisfactorios, expresamente manifiesto a usted que es **deseo del solicitante continuar con el trámite de la presente solicitud de patente.**
- (d) En consecuencia, si el señor Examinador considera que no son satisfactorias las respuestas dadas por el solicitante, ruego muy comedidamente que los puntos respondidos y objeto de discrepancia por parte del señor Examinador sean notificados con ocasión del examen consagrado en el Artículo 27 de la Decisión 344 del Acuerdo de Cartagena, con el fin de que el solicitante sea requerido para hacer las modificaciones o rectificaciones a que halla lugar.
- (e) Finalmente, tratándose de aspectos relativos a las reivindicaciones, solicito de la manera más atenta, que éstas sean examinadas de acuerdo con las disposiciones del Artículo 29 de la Decisión 344. Es decir, que después de ser estudiadas nuevamente, se otorgue el privilegio de patente para las reivindicaciones aceptadas, pero que en ningún momento la discrepancia que pueda hallarse entre la respuesta del solicitante y la objeción del señor Examinador conlleve el abandono de la solicitud, por considerar, de manera impropia que no se ha dado respuesta a las objeciones técnicas formuladas.

4. Anexos me permito presentar a usted:

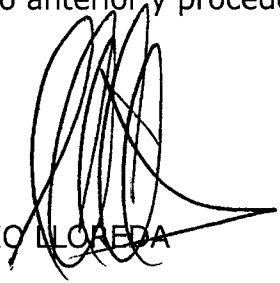
- (1) En una (1) hoja de papel copia formal de la figura de la solicitud;

- (2) Nuevo Resumen, Objeto y Finalidad de la Invención, **que reemplaza el originalmente presentado**, el cual se presenta con el fin de mejorar la calidad del texto;
- (3) Nuevo de texto de la descripción y las reivindicaciones **que reemplaza el originalmente presentado**, el cual se presenta en original con el fin de mejorar la calidad del texto como lo ha solicitado el señor Examinador y en el cual:
- (a) Se ha realizado la conversión de unidades al Sistema Internacional en las páginas 26, 51 y 67;
 - (b) Se han modificado las reivindicaciones 10 y 11 con el fin de hacerlas dependientes de manera correcta de la reivindicación 8 y no de la reivindicación 10 como inicialmente se presentó. La inclusión incorrecta de dicha dependencia fue debida a un error de transcripción.
- (3) En original y dos copias, una de ellas de 6cm x 6cm, Artes Finales de las fórmulas químicas características del invento, para la publicación en la Gaceta de la Propiedad Industrial; y
- (4) Nuevo extracto en sus dos formas, **que reemplaza el originalmente presentado**, el cual tiene una mayor nitidez.

5. Llamo su atención al hecho de que la copia debidamente certificada de la primera solicitud presentada para el invento arriba nombrado **respecto de la cual reclamo prioridad**, a saber la solicitud estadinense número 09/349.054 del 7 de Julio de 1999, junto con la traducción correspondiente a las reivindicaciones y legalizaciones, fueron presentadas a ese Despacho mediante memorial de 15 de Septiembre de 2000.

6. Ruego a usted tomar atenta nota de lo anterior y proceder de conformidad.

Señor Superintendente,



JOSE ANTONIO LLOREDA

T.P. 10.784

Código 231

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.

POLÍMEROS ZWITERIÓNICOS

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

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 betaína 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-metilacrililoiloxietil fosforilcolina y fosfato de 2-[3-acrilamidopropil]dimetilamonio]etil-2'-isopropilo son descritos en Polymer Journal, 1990, 22(5), 355-360 y Polymer Science:

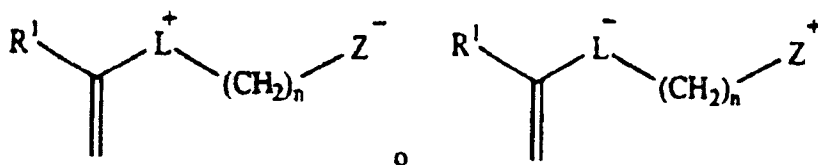
Part A: Polymer Chemistry, 1996, 34, 449-460, respectivamente. Sulfobetainas de vinilimidazolio y sus polímeros son descritos en Polymer, 1977, 18, 1058 y Polymer, 1978, 19, 1157. Carboxibetainas a base de monómeros de acrilato de sulfonio son descritas en las patentes norteamericanas Nos. 3,269,991 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 zwitteriónicos 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 zwitteriónicos son apropiados de manera única para flocular suspensiones acuosas que contienen altas conductividades o altos niveles de

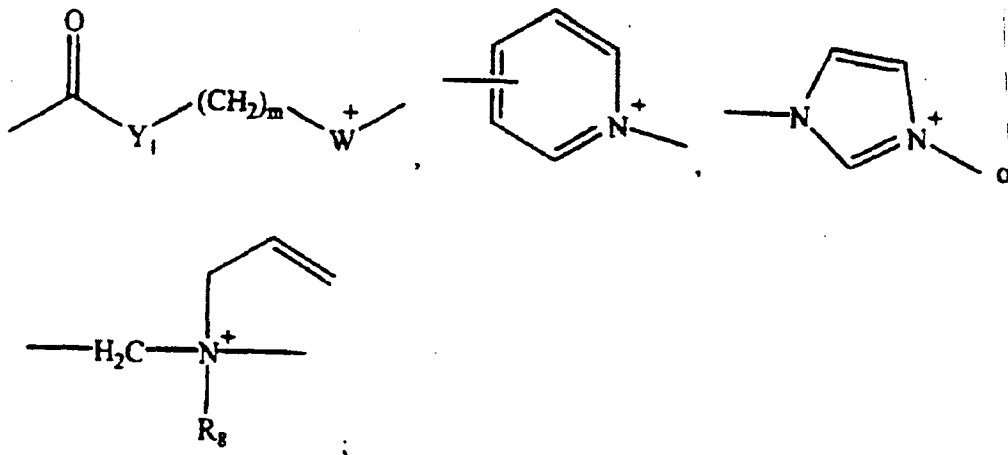
componentes aniónicos o catiónicos. Estos copolímeros zwitteriónicos o de sal interna no se colapsan en altas concentraciones de solución salina o en presencia de polianiones interferentes o coloides aniónicos.

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:

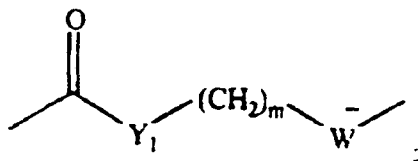


en donde:

L* es un grupo de formula:



L⁻ es un grupo de formula:

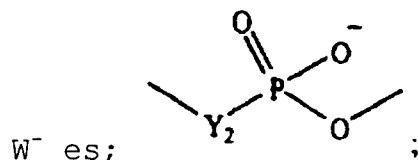


R_1 y R_8 son independientemente hidrógeno o metilo;

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 $-N^+R_2R_3-$;

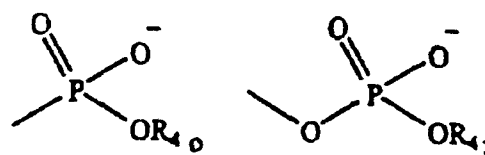


Z^- es CO_2^- , SO_3^- ,

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;

DMAEMA 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

~~193~~ 196

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:

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-acrilamidopropil-N-(3-sulfopropil)-amonio,

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

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

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

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

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

2-metacriloiloxietil fosforilcolina (MPC),

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

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

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

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

Betaína de N-(4-sulfobutil)-N-metil-N,N-dialil-amina amonio (MDABS),

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

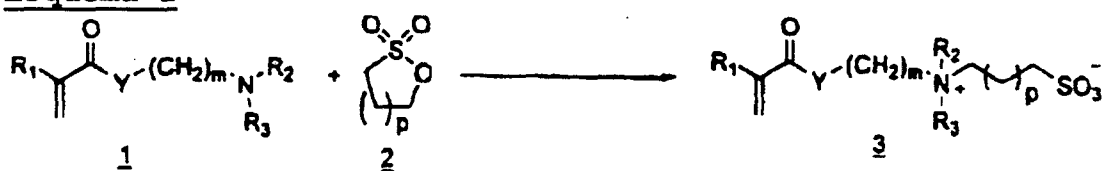
"Polianfolito" significa un polielectrolito derivado de monómeros catiónicos y monómeros aniónicos y posiblemente otro(s) monómero(s) no iónico(s). Polianfolitos representativos incluyen un copolímero compuesto de ácido acrílico y DMAEA.MCQ (N,N-dimetilaminoetilacrilato, sal cuaternaria de cloruro de 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-acriloiloxietil)-N-(3-sulfopropil) amonio, copolímeros tales como el copolímero de acrilamida y betaína de N,N-dimetil-N-(2-

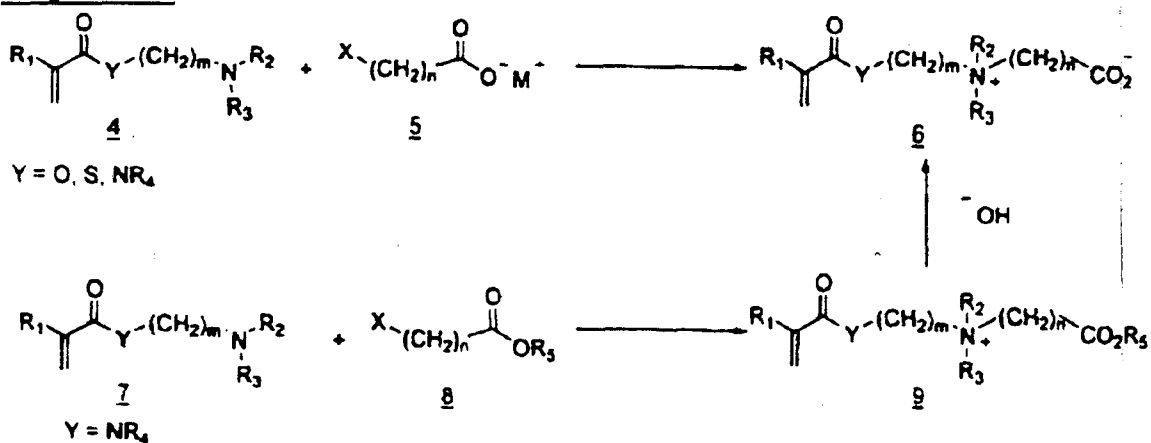
acriloiloxietil)-N-(3-sulfopropil)amonio y terpolímeros tales como el terpolímero acrilamida, N-vinil-2-pirrolidona y betaína de 1-(3-sulfopropil)-2-vinilpiridinio. En los polímeros zwiteriónicos, todas las cadenas y segmentos poliméricos dentro de aquellas cadenas son de manera rigurosa eléctricamente neutros. Por consiguiente, los polímeros zwiteriónicos 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 zwiteriónico.

"Polímero zwiteriónico de alto peso molecular" significa un polímero zwiteriónico 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 zwiteriónicos de alto peso molecular preferidos tienen una RSV mayor de 15 dl/g. Los polímeros zwiteriónicos de alto peso molecular más preferidos tienen una RSV mayor de 25 dl/g.

Los monómeros zwiteriónicos 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

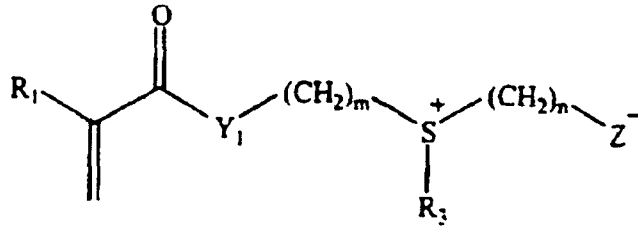
Como se muestra en el esquema de reacción 2

anterior, la reacción de la amina 4 con el carboxilato de alquilo 5 da como resultado la formación del monómero zwiteriónico 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 zwiteriónico bajo condiciones acuosas.

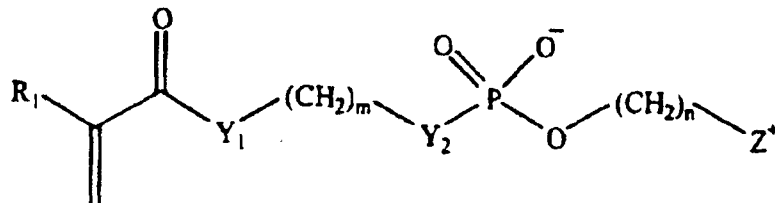
Los polímeros zwiteriónicos solubles en agua de

00998-

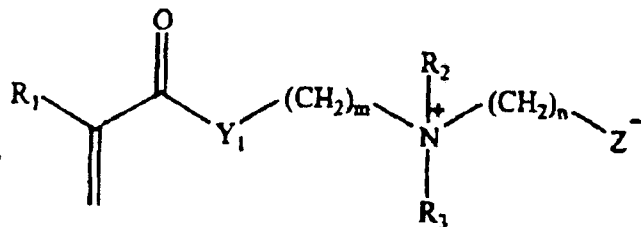
alto peso molecular preferidos de esta invención son copolímeros de acrilamida y el monómero zwitteriónico de formula:



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



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



Los polímeros zwitteriónicos de alto peso molecular solubles en agua más preferidos de esta invención son copolímeros de acrilamida y un monómero zwitteriónico seleccionado de:

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

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

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

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

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

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

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

Acido [(2-acrilooiletil)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:

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

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

Betaína de N,N-dimetil-N-metacrilooiloxietil-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) (AIVN) 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

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 (0,1-10 Pa.s), 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 zwiteriónicos. Los polímeros secos preferidos de esta invención contienen de aproximadamente 0.3 a aproximadamente 10% en mol de monómeros zwiteriónicos. Los polímeros secos más preferidos de esta invención contienen de aproximadamente 0.5 a aproximadamente 10% en mol de monómeros zwiteriónicos.

Los polímeros zwiteriónicos 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 zwiteriónicos 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 mejora 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 zwiteriónico 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 betaína de N,N-dimetil-N-acriloloiloxietil-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

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 metacriloil-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 sultona (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 fosfobetaina.

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 tetrahidrofurano 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 tetrahidrofurano 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-(acriloiloxietil)-1,3,2-dioxafosfolano-2-óxido esencialmente puro tal como se determina mediante RMN de ^1H y ^{13}C .

7.9 g del 2-(acriloiloxietil)-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-acriloiletil)dimetilamonio]metil fosfónico

10.975 g de N,N-dimetilaminoetilacrilato (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 adípico, 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 polioxietilen 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 triestearato 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(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 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 (1,2 Pa.s) y una RSV de 14.0 dl/g (450 ppm en NaNO_3 1 M).

Ejemplo 15

Polímero anhidro con una composición de 1% en mol de betaína de N,N-dimetil-N-metacrililoiloxietil-N-(3-sulfopropil)-amonio/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-dietil-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 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 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 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 14.8 dl/g (450 ppm en NaNO₃ 1M).

Ejemplo 19

Polímero en emulsión agua en aceite consistente de 1% en mol de betaína 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 betaína 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 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 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 polioxi-etilen 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 zwiteriónicos 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 acomplexación 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 zwitteriónicos 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] RSV (dl/g)	[2] RSV (dl/g)	[3] RSV (dl/g)	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	2.8

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 zwiteriónico 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 (30 kPa) 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

255
~~248~~
~~252~~

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 flóculantes 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

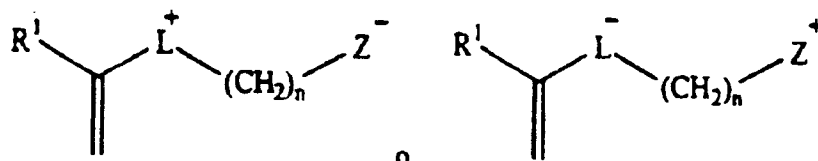
tratamiento de floculante a 0.23 Kg (0.5 libras)/t es seguida por filtración a través de un tamiz de malla 200. Este filtrado (233 g) se utiliza para diluir la solución concentrada espesa (67.3 g de 4.47% en peso) para la siguiente solución concentrada de espacio superior modelo. Los resultados para 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

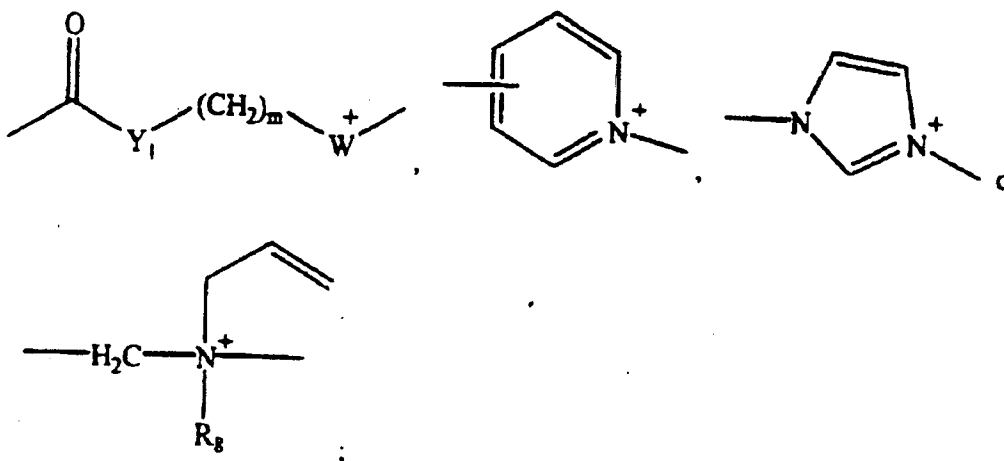
REIVINDICACIONES

1. Un polímero 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 formula:

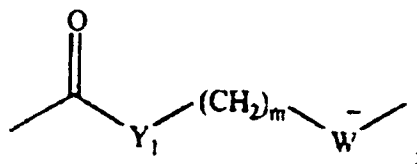


en donde:

L^+ es un grupo de formula:



L^- es un grupo de formula:



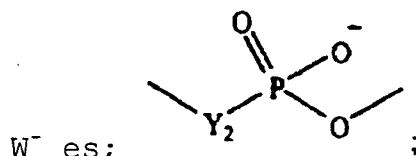
R_1 y R_8 son independientemente hidrógeno o metilo;

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 $-\text{N}^+\text{R}_2\text{R}_3-$;

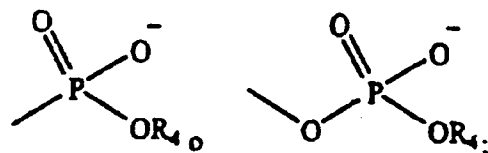


Z^- es CO_2^- , SO_3^- ,

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

m es 2 ó 3; y

n es 1-5.

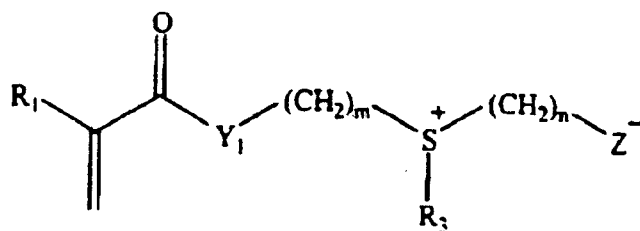


2. El polímero zwiteriónico soluble en agua de alto peso molecular de la reivindicación 1, caracterizado porque los monómeros no iónicos son seleccionados de acrilamida, metacrilamida, N-metilacrilamida, N,N-dimetil(met)acrilamida, N-isopropil(met)acrilamida, N-(2-hidroxipropil)metacrilamida, N-metiloilacrilamida, 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.

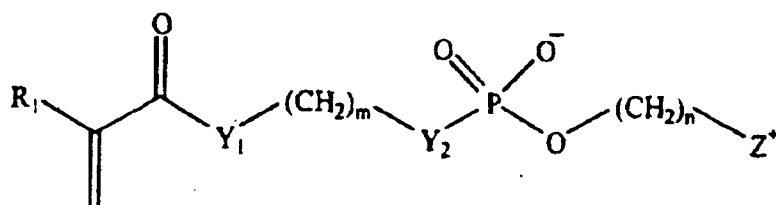
3. El polímero zwiteriónico soluble en agua de alto peso molecular de la reivindicación 1, caracterizado porque los monómeros no iónicos son seleccionados de

acrilamida y metacrilamida.

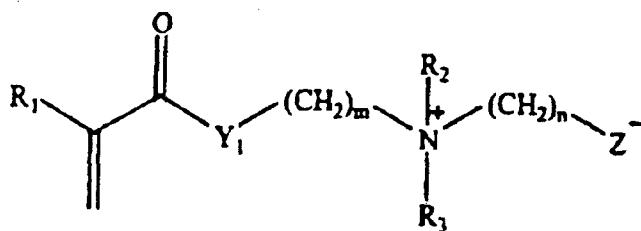
4. El polímero zwiteriónico soluble en agua de alto peso molecular de la reivindicación 1, caracterizado porque el monómero no iónico es acrilamida y el monómero zwiteriónico es:



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-(metiltio)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 flocculante efectiva de polímero zwitteriónico soluble en agua de alto peso molecular de la reivindicación 1.

9. El método de la reivindicación 8,

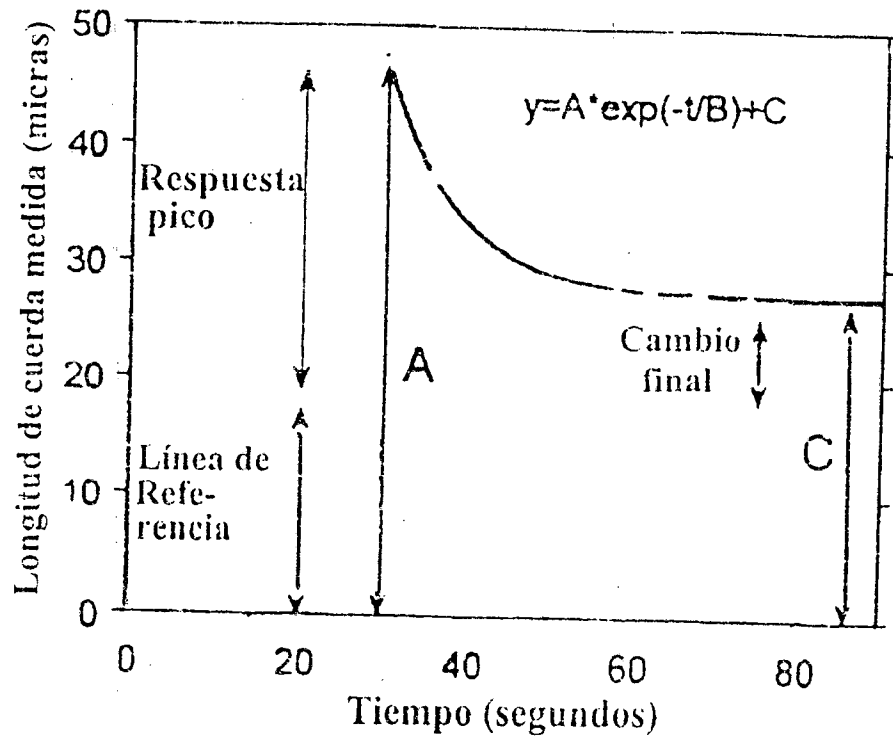
caracterizado porque comprende además la adición de bentonita, micropartículas o mejoradores de resina a la pulpa.

10. El método de la reivindicación 8, 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



00260 267 267

19  Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11 Publication number: 0 208 119
A1

12 EUROPEAN PATENT APPLICATION

21 Application number: 86107273.4

51 Int. Cl.⁴: C 07 D 295/18
C 08 F 26/06, C 02 F 1/56

22 Date of filing: 28.05.86

A request for correction of claim 1 has been filed pursuant to Rule 88 EPC. A decision on the request will be taken during the proceedings before the Examining Division.

30 Priority: 03.06.85 US 740436

43 Date of publication of application:
14.01.87 Bulletin 87/3

94 Designated Contracting States:
BE DE FR IT NL

71 Applicant: NALCO CHEMICAL COMPANY
One Nalco Center
Naperville Illinois 60566-1024(US)

72 Inventor: Wing Fong, Dodd
1275 Leverenz Rd
Naperville Illinois 60565(US)

72 Inventor: Halverson, Ann M.
2 S 385 Madison
Wheaton Illinois 60187(US)

74 Representative: Ruschke, Hans Edvard et al,
Patentanwälte Dipl.-Ing. Olaf Ruschke Dipl.-Ing. Hans E.
Ruschke Dipl.-Ing. Jürgen Rost Dipl.-Chem. Dr. U. Rotter
Pienzenauerstrasse 2
D-8000 München 80(DE)

54 Water-soluble monomers and polymers.

57 The present invention provides the 1-acryloyl-4-methyl piperazine, its quaternary ammonium salts and preferably the methyl chloride and dimethyl sulfate quaternary ammonium salts of 1-acryloyl-4-methyl piperazine, their homopolymers and copolymers, and water clarification processes which is using polymers of 1-acryloyl-4-methyl piperazine.

EP 0 208 119 A1

020811

7. A copolymer of the dimethyl sulfate quaternary ammonium salt of 1-acryloyl-4-methyl piperazine or of the methyl chloride quaternary ammonium salt of 1-acryloyl-4-methyl piperazine with a vinyl addition monomer.

8. The copolymer of the dimethyl sulfate quaternary ammonium salt of 1-acryloyl-4-methyl piperazine or of the methyl chloride quaternary ammonium salt of 1-acryloyl-4-methyl piperazine with acrylamide, which copolymer contains between 1 to 99 mole percent of the dimethyl sulfate quaternary ammonium salt or of the methyl chloride quaternary ammonium salt of 1-acryloyl-4-methyl piperazine.

9. A water clarification process comprising:

the addition of a polymer of 1-acryloyl-4-methyl piperazine to water containing dispersed oil.

10. The process of claim 9 wherein said polymer is a copolymer of 1-acryloyl-4-methyl piperazine and another vinyl addition monomer, preferably which copolymer contains between 1 and 99 mole percent of the 1-acryloyl-4-methyl piperazine.

Dr.Ro/st

00268 269

PCT

WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION
International Bureau



INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification ⁶ : A23L 1/236, 1/09		A1	(11) International Publication Number: WO 99/34689 (43) International Publication Date: 15 July 1999 (15.07.99)
(21) International Application Number: PCT/DK99/00004 (22) International Filing Date: 5 January 1999 (05.01.99) (30) Priority Data: 60/070,480 5 January 1998 (05.01.98) US (71) Applicant (for all designated States except US): MD FOODS A.M.B.A. [DK/DK]; Skanderborgvej 277, DK-8260 Viby J (DK). (72) Inventors; and (75) Inventors/Applicants (for US only): ANDERSEN, Henrik [DK/DK]; Skanderborgvej 277, DK-8260 Viby J (DK). VIGH, Mads, L. [DK/DK]; Skanderborgvej 277, DK-8260 Viby J (DK). (74) Agent: HOFMAN-BANG & BOUTARD, LEHMANN & REE A/S; Hans Bekkevolds Allé 7, DK-2900 Hellerup (DK).			(81) Designated States: AL, AM, AT, AT (Utility model), AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, CZ (Utility model), DE, DE (Utility model), DK, DK (Utility model), EE, EE (Utility model), ES, FI, FI (Utility model), GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SK (Utility model), SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Published With international search report.
(54) Title: USE OF D-TAGATOSE AS SYNERGISER AND FLAVOUR ENHANCER (57) Abstract D-tagatose is even in small amounts a powerful synergiser for potent sweeteners. Further, it is able to effect improvements in the quality of flavour and taste of the products in which it is used.			

00263 290

PATENT CLAIMS

1. Use of D-tagatose to synergise the effect of a potent sweetener or a mixture of potent sweeteners.
5
2. Use of D-tagatose as a flavour enhancer for a potent sweetener or a mixture of potent sweeteners.
3. Use according to claim 1 or 2,
10 c h a r a c t e r i z e d in that D-tagatose is used in an amount so that the weight ratio between D-tagatose and potent sweetener is about 1:5 to about 10,000:1.
4. Use according to claim 3,
15 c h a r a c t e r i z e d in that weight ratio between D-tagatose and potent sweetener is 1:1 to 1000:1.
5. Use according to claim 1 or 2,
c h a r a c t e r i z e d in that the potent sweetener is
20 selected from the group consisting of aspartame, acesulfame-K, saccharin, cyclamate, thaumatin, alitame, neotame, stevioside, sucralose, neohesperidin dihydrochalcone, glycyrrhizin, rebaudioside, mogroside and monellin and a mixtures thereof.
- 25
6. Use according to claim 1 or 2,
c h a r a c t e r i z e d in that the potent sweetener is a binary or tertiary mixture.
- 30
7. Use according to claim 5,
c h a r a c t e r i z e d in that the potent sweetener is aspartame.
8. Use according to claim 5,
35 c h a r a c t e r i z e d in that the potent sweetener is acesulfame-K.

tiene por objeto producir un compuesto y la etapa siguiente es, separar ciertos isómeros, la inversión tampoco es posible.

113. Procedimientos mecánicos.—El procedimiento mecánico se realiza con el auxilio de productos, herramientas, máquinas, y órganos en general, e incluso con el auxilio de agentes químicos que actúan atacando o influenciando ciertos cuerpos.

Es, por ejemplo un procedimiento mecánico, el destinado a producir planchas de impresión y rodillos entintadores para ser usadas en prensas que imprimen mediante una sola plancha entintada con diversos colores y que consiste en preparar una plancha matriz con el grabado a imprimir, preparar con auxilio de esta matriz una pluralidad de planchas impresoras, tomar una de ellas (placa marcadora) y aplicar sobre el grabado una hoja transparente; dibujar en esta hoja líneas que delimiten las zonas a entintar en colores distintos; sensibilizar fotográficamente la placa marcadora; copiar fotográficamente en ella la hoja dibujada; grabar en la placa las líneas demarcadoras copiadas; fabricar tantos rodillos entintadores como colores deben aplicarse en la plancha impresora; entintar la placa e imprimirla en los rodillos; cortar la superficie de cada rodillo toda la superficie excepto la zona correspondiente a un color determinado. De esta manera se obtienen rodillos idénticos y planchas impresoras idénticas que son entintadas exactamente en la misma forma (69).

Pero el procedimiento mecánico puede comprender muy pocas etapas. Valga de ejemplo el siguiente: "En un procedimiento para determinar las condiciones imperantes en una perforación, las etapas de introducir material radioactivo en forma tal que dicho material sea retenido dentro de la perforación, y de medir subsiguientemente la intensidad radioactiva en diferentes porciones de la perforación, indicando la medida así obtenida la situación del material retenido y sirviendo la situación de dicho material para indicar las condiciones dentro de la perforación" (70).

114. Procedimientos químicos.—"Los medios químicos se contraponen a los medios físicos o mecánicos. Estos últimos se caracterizan en que tienen por efecto hacer sufrir, a materias orgánicas o inorgánicas, modificaciones en su forma y en sus relaciones sin introducir cambio alguno en su composición íntima; la esencia del procedimiento químico consiste, por el contrario, en un cambio que se aporta a la materia del cuerpo, sea por vía de análisis o de síntesis, por disociación o por combinación" (71).

(69) Este ejemplo es sacado de la patente argentina N° 76.052, que está en vigencia.

(70) Esta reivindicación corresponde a la patente norteamericana N° 2495736.

(71) BONNET, op. cit. n. 239.

00269
272

El procedimiento químico puede producir un nuevo resultado y ser, por consiguiente, patentable: a) cuando se trata de una nueva secuencia operativa de etapas, partiendo de materiales ya conocidos para producir la reacción o reacciones; c) cuando un procedimiento en sí conocido se efectúe bajo condiciones de trabajo en sí novedosas, en cuyo caso la solución reside en la técnica operativa; e) cuando mediante una o más reacciones practicadas en forma conocida, se tratan productos que nunca habían sido empleados para obtener el resultado perseguido. En este caso en el hallazgo de que los cuerpos son capaces de proporcionar el nuevo resultado (72). De ahí que puedan ser patentados procedimientos que comprenden sólo una etapa, una reacción única.

Es de notar que, en química las reacciones se producen en condiciones muy especiales, y algunas de ellas tienen efectos diferentes según sean las condiciones en que se efectúan. Por otra parte existen ciertas leyes que gobiernan las reacciones pero al mismo tiempo ocurre que la reacción que teóricamente es posible, no es realizable en la práctica, o que la consecuencia de una reacción, en lugar de ser la teóricamente previsible, sea en la práctica totalmente diferente. De ahí que el inventor de un procedimiento químico deba indicar en su patente las condiciones en que éste debe ser realizado, es decir, debe indicar cómo debe operarse, y debe dar algunos ejemplos de realización que demuestren que su invención no es teórica.

Por otra parte, a los efectos de la patentabilidad del procedimiento, no interesa que el inventor formule una teoría que explique las reacciones o los resultados. Al derecho de patentes sólo le interesa la comprobación de que tales medios proveen tales resultados. Le interesa los hechos; no las teorías (73).

Es de notar que, para determinar la novedad de un procedimiento

(72) La decisión de la Corte Suprema norteamericana que sentó jurisprudencia en esta materia decía: "La mezcla de ciertas sustancias o el calentamiento de una sustancia hasta cierta temperatura, es un procedimiento. Si la forma de hacerlo, o el aparato en que debe ser hecho es suficientemente obvio como para sugerirse por sí mismo al conocedor es suficiente puntualizar en la patente, el proceso a ejecutar, sin dar detalles innecesarios. Si el modo de ejecución del proceso no es obvio, entonces una descripción de una forma particular en que puede ser ejecutado es suficiente. Por consiguiente debe haber una descripción del procedimiento y una del modo práctico de ejecutarlo". (Tilghman v. Proctor, 102, U.S. 707).

(73) "No es esencial que el inventor conozca la naturaleza exacta de los cambios químicos involucrados en su procedimiento si el procedimiento es nuevo y realizable"... El principio científico que "respalda al procedimiento no es la invención". (Diamond Rubber Co. v. Consolidated Rubber Tyre Co. 220 U.S. 423).

2do. EXAMEN DE FORMA PATENTE DE INVENCION

Folio 2/5Radicación no 00-51005Concepto Técnico no 526Clasificación Internacional de Patentes C.08 G 33/00

Practicado el examen de acuerdo a lo establecido en el Art. 38 de la Decisión 486 se determinó que esta solicitud de **Patente de Invención**:

- SI [☒] NO [☐] Contiene un resumen de la invención (Art.26-e).
- SI [☒] NO [☐] Contiene el título o nombre de la invención (Art.27-d).
- SI [☒] NO [☐] Contiene la descripción de la invención (Art.26-b).
- SI [☒] NO [☐] NO ES APLICABLE [☐] Contiene los dibujos necesarios para comprender la invención (Art.26-d)
- SI [☒] NO [☐] Contiene una o más reivindicaciones. (Art.26-c).
- SI [☐] NO [☐] NO ES APLICABLE [☒] Han sido desarrollados los productos y/o procedimientos a partir de recursos genéticos o de sus productos derivados de los que cualquiera de los Países Miembros es país de origen. (Art. 26- h).
- SI [☐] NO [☐] NO ES APLICABLE [☒] Los productos y/o procedimientos han sido obtenidos o desarrollados a partir de los conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas, afroamericanas, o locales de los países miembros, de acuerdo a lo establecido en la Decisión 391 y sus modificaciones y reglamentaciones vigentes.(Art.26-i).
- SI [☐] NO [☐] La invención se refiere a un producto relativo a un material biológico. (Art.26-J).
- SI [☒] NO [☐] La prioridad coincide con la materia reivindicada.
- SI [☒] NO [☐] **CUMPLE LOS REQUISITOS TÉCNICOS**

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

NUOVO CAPITOLO DESCRITTIVO FOGLIOS 193 AL 257 Y 263
 NUOVO CAPITOLO REIVINDICAZIONI FOGLIOS 258 AL 262

EXAMINADOR TÉCNICO

300042Bogotá D. C., 21 MARZO 02