

70



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SOLICITUD
PATENTE DE INVENCION
PCT

EXPEDIENTE N° **06-129822**

TITULO: POLÍMEROS CATIÓNICOS QUE
CONTIENEN 2-HIDROXIETIL-METACRÍLICO COMO
PROMOTORES PARA ENCOLADO CON ASA

F.N. 17-01-2007
Poder, Cession
Actuon Solicitante

CLASIFICACION INTERNACIONAL: _____

SOLICITANTE: KEMIRA OYJ.

DOMICILIO: HELSINKI, FINLANDIA

APODERADO: JUANITA ACOSTA GOMEZ

BOGOTÁ, D.C. _____

PETITORIO

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Rad: 06-129822- -00000-0000
Fee: 2006-12-28 13:16:18 Dep. 2020 NUECREACIONES
Tra. 11 PATENTEMI
Eve: 378 FASENACIONALI
Act 411 PRESENTACION Folios: 186

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

①

SOLICITUD DE:

☒

Patente de Invención

☐

Patente de Modelo de Utilidad

☒

Capítulo I

☐

Capítulo II

②

SOLICITANTE
(71)

Nombre: KEMIRA OYJ.

Dirección: Porkkalankatu 3, 00180 Helsinki, Finlandia

Nacionalidad o Domicilio: FINLANDIA

Lugar de Constitución: FINLANDIA

Teléfono: 3123600

Fax: 3122410

E-mail: general@cardenasycardenas.com

IDENTIFICACION

C.C. ☐NIT ☐C.E. ☐Otro ☒

Cual

Número

③

REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: JUANITA ACOSTA GOMEZ

Dirección: Carrera 7 No 71-52 Torre B piso 9

Teléfono: 3123600

Fax: 3122410

E-Mail: general@cardenasycardenas.com

IDENTIFICACION

C.C. ☒NIT ☐C.E. ☐Otro ☐

Cual

No 52618636 TP 79.686
Usaquén

④

INVENTOR(ES)
(72)

Nombre:

1. LUCYNA PAWLOWSKA
2. ROBERT PROVERB

Dirección:

1. 21 Byrd Road Norwalk, CT 06850, Estados Unidos de América
2. 306 Rall Tree Hill Road Woodbury, CT 06798, Estados Unidos de América

Nacionalidad o Domicilio:

1. CONNECTICUT, ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA
2. CONNECTICUT, ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA

⑤

PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/US2005/013334

Fecha Abril 19, 2005

Publicación Internacional No. WO 2006/007001 A1

Fecha Enero 19, 2006

⑥

Título(54):

POLÍMEROS CATIÓNICOS QUE CONTIENEN 2-HIDROXIETIL-METACRÍLICO COMO
PROMOTORES PARA ENCOLADO CON ASA

⑦

Clasificación Internacional (51):

⑧

Prioridad

SI ☒ NO ☐

(33) País de Origen

U.S.A.

(32) Fecha

Junio 17, 2004

(31) N° de Solicitud

60/580,556

⑨

Comprobante de Pago No.:

06-99,493

Fecha

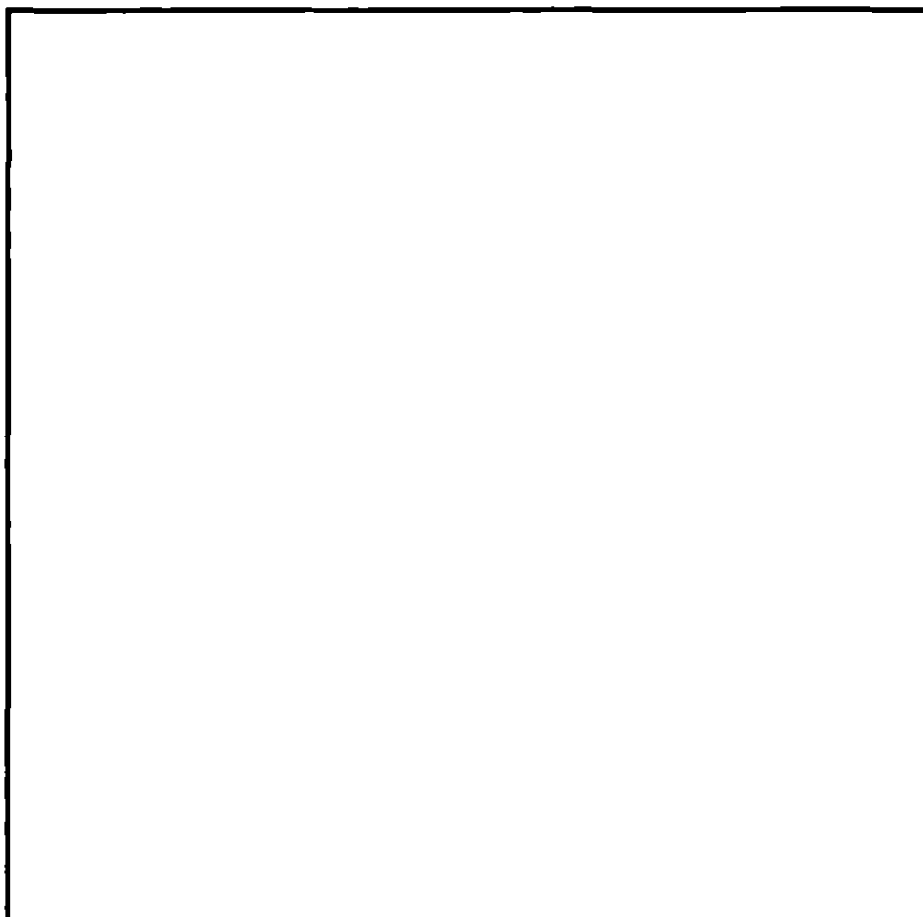
Dic 28, 2006.

ANEXOS

2

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.
- ☐ Documento que acredite la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☐ Poderes, si fuere el caso.
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones
- ☒ Copia de la solicitud Internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud Internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar Internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen Preliminar (IPEA).
- ☐ Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☐ Arte final 12x12.
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☒ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud Internacional.
- ☐ Otros.

11 FIGURA CARACTERISTICA



12

Solicito la Concesión de la patente,

NOMBRE: JUANITA ACOSTA GÓMEZ

FIRMA:

C.C. 52.818.636 Usaquén TP. 79.686

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Rad: 06-129822- -00000-0000
Fee: 2006-12-28 13:16:16 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEYU
Evs: 370 FASENACIONALI
Act 411 PRESENTACION Folios. 188

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800174089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 06 - 99,493
FECHA : DICIEMBRE 28 DE 2006

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CARDENAS Y CARDENAS P.I. CONSIGNACION		BANCO POPULAR	650-00110-6	48122107	28/12/2006	2,068,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT. HISTORICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	463,000.00
	TOTAL :	463,000.

SON: CUATROCIENTOS SESENTA Y TRES MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

4

Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA		SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISION DE NUEVAS CREACIONES EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION PCT	
(21) N° de solicitud: 22) Fecha de solicitud: (30) (31) No. Prioridad 32) Fecha (33) País Prioridad X 60/580,556 17/04/04 USA		(51) Int Cl: (71) Solicitante(s) KEMIRA OYJ. (72) Inventor(es) 1. LUCYNA PAWLOWSKA 2. ROBERT PROVERB (74) Apoderado: JUANITA ACOSTA GOMEZ	
(85) Fecha límite inicio fase nacional: (86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT Fecha de presentación de la solicitud: Fecha 19/04/05 No. de solicitud PCT/US2005/013334		(87) Publicación internacional Fecha: Fecha 19/01/06 N° publicación: WO 2006/007001 A1	
(54) Título: POLÍMEROS CATIÓNICOS QUE CONTIENEN 2-HIDROXIETIL-METACRÍLICO COMO PROMOTORES PARA ENCOLADO CON ASA			

Resumen:

La invención se refiere a polímeros útiles como aditivos en la fabricación de papel. La invención también se refiere a métodos para hacer y utilizar tales aditivos.

45

PCT

REQUEST

The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty.

Receiving Office use only

International Application No.

International Filing Date

Name of receiving Office and "PCT International Application"

Applicant's or agent's file reference
(if desired) (12 characters maximum) CH-8247PCT

Box No. I TITLE OF INVENTION
CATIONIC POLYMERS CONTAINING 2-HYDROCYBETHYL-METHACRYLIC AS PROMOTERS FOR ASA SIZING

Box No. II APPLICANT ☐ This person is also inventor

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

LANXESS CORPORATION
111 RIDC Park West Drive
Pittsburgh, PA 15275-1112
United States of America

Telephone No.

412-809-2232

Facsimile No.

412-809-1054

Teleprinter No.

Applicant's registration No. with the Office

State (that is, country) of nationality:

US

State (that is, country) of residence:

US

This person is applicant for the purposes of:

☐ all designated States

☒ all designated States except the United States of America

☐ the United States of America only

☐ the States indicated in the Supplemental Box

Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

PAWLOWSKA, Lucyna
21 Byrd Road
Norwalk, CT 06850
United States of America

This person is:

☐ applicant only

☒ applicant and inventor

☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

Applicant's registration No. with the Office

State (that is, country) of nationality:

US

State (that is, country) of residence:

US

This person is applicant for the purposes of:

☐ all designated States

☐ all designated States except the United States of America

☒ the United States of America only

☐ the States indicated in the Supplemental Box

☒ Further applicants and/or (further) inventors are indicated on a continuation sheet.

Box No. IV AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE; OR ADDRESS FOR CORRESPONDENCE

The person identified below is hereby/has been appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as:

☒ agent

☐ common representative

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)

VAN EYL, Diderico; SENG, Jennifer R.; DENESVICH, Jill
LANXESS Corporation
Law & Intellectual Property Department
111 RIDC Park West Drive
Pittsburgh, PA 15275-1112
United States of America

Telephone No.

412-809-2232

Facsimile No.

412-809-1054

Teleprinter No.

Agent's registration No. with the Office

34,861

☐ Address for correspondence: Mark this check-box where no agent or common representative is/has been appointed and the space above is used instead to indicate a special address to which correspondence should be sent.

Continuation of Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S) <i>If none of the following sub-boxes is used, this sheet should not be included in the request.</i>	
Name and address: <i>(Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)</i> PROVERB, Robert 306 Rail Tree Hill Road Woodbury, CT 06798 United States of America	This person is: ☐ applicant only ☒ applicant and inventor ☐ inventor only <i>(If this check-box is marked, do not fill in below.)</i> Applicant's registration No. with the Office
State (that is, country) of nationality: US	State (that is, country) of residence: US
This person is applicant for the purposes of: ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☒ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box	
Name and address: <i>(Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)</i> 	This person is: ☐ applicant only ☐ applicant and inventor ☐ inventor only <i>(If this check-box is marked, do not fill in below.)</i> Applicant's registration No. with the Office
State (that is, country) of nationality:	State (that is, country) of residence:
This person is applicant for the purposes of: ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☐ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box	
Name and address: <i>(Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)</i> 	This person is: ☐ applicant only ☐ applicant and inventor ☐ inventor only <i>(If this check-box is marked, do not fill in below.)</i> Applicant's registration No. with the Office
State (that is, country) of nationality:	State (that is, country) of residence:
This person is applicant for the purposes of: ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☐ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box	
Name and address: <i>(Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)</i> 	This person is: ☐ applicant only ☐ applicant and inventor ☐ inventor only <i>(If this check-box is marked, do not fill in below.)</i> Applicant's registration No. with the Office
State (that is, country) of nationality:	State (that is, country) of residence:
This person is applicant for the purposes of: ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☐ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box	
☐ Further applicants and/or (further) inventors are indicated on another continuation sheet.	

Box No. V DESIGNATIONS

The filing of this request constitutes under Rule 4.9(a), the designation of all Contracting States bound by the PCT on the international filing date, for the grant of every kind of protection available and, where applicable, for the grant of both regional and national patents.

However,

- ☐ DE Germany is not designated for any kind of national protection
- ☐ KR Republic of Korea is not designated for any kind of national protection
- ☐ RU Russian Federation is not designated for any kind of national protection

(The check-boxes above may be used to exclude (irrevocably) the designations concerned in order to avoid the ceasing of the effect, under the national law, of an earlier national application from which priority is claimed. See the Notes to Box No. V as to the consequences of such national law provisions in these and certain other States)

Box No. VI PRIORITY CLAIM

The priority of the following earlier application(s) is hereby claimed:

Filing date of earlier application (day/month/year)	Number of earlier application	Where earlier application is:		
		national application: country or Member of WTO	regional application: regional Office	international application: receiving Office
item (1) 17 June 2004 (17.06.2004)	60/580,556	US		
item (2)				
item (3)				

- ☐ Further priority claims are indicated in the Supplemental Box.

The receiving Office is requested to prepare and transmit to the International Bureau a certified copy of the earlier application(s) (only if the earlier application was filed with the Office which for the purposes of this international application is the receiving Office) identified above as:

- ☐ all items ☒ item (1) ☐ item (2) ☐ item (3) ☐ other, see Supplemental Box

* Where the earlier application is an ARIPO application, indicate at least one country party to the Paris Convention for the Protection of Industrial Property or one Member of the World Trade Organization for which that earlier application was filed (Rule 4.10(b)(ii)):

Box No. VII INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

Choice of International Searching Authority (ISA) (If two or more International Searching Authorities are competent to carry out the international search, indicate the Authority chosen; the two-letter code may be used):

ISA /EP

Request to use results of earlier search; reference to that search (If an earlier search has been carried out by or requested from the International Searching Authority):

Date (day/month/year) Number Country (or regional Office)

Box No. VIII DECLARATIONS

The following declarations are contained in Boxes Nos. VIII (i) to (v) (mark the applicable check-boxes below and indicate in the right column the number of each type of declaration):

Number of declarations

- | | | |
|---|--|---|
| ☐ Box No. VIII (i) | Declaration as to the identity of the inventor | : |
| ☐ Box No. VIII (ii) | Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to apply for and be granted a patent | : |
| ☐ Box No. VIII (iii) | Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to claim the priority of the earlier application | : |
| ☐ Box No. VIII (iv) | Declaration of inventorship (only for the purposes of the designation of the United States of America) | : |
| ☐ Box No. VIII (v) | Declaration as to non-prejudicial disclosures or exceptions to lack of novelty | : |

Box No. IX CHECK LIST; LANGUAGE OF FILING

This international application contains:

(a) in paper form, the following number of sheets:

request (including declaration sheets) : 4
 description (excluding sequence listings and/or tables related thereto) : 27
 claims : 9
 abstract : 1
 drawings :

Sub-total number of sheets : 41

sequence listings :

tables related thereto :

(for both, actual number of sheets if filed in paper form, whether or not also filed in computer readable form; see (c) below)

Total number of sheets : 41

(b) ☐ only in computer readable form (Section 801(a)(i))(i) ☐ sequence listings(ii) ☐ tables related thereto(c) ☐ also in computer readable form (Section 801(a)(ii))(i) ☐ sequence listings(ii) ☐ tables related thereto

Type and number of carriers (diskette, CD-ROM, CD-R or other) on which are contained the

☐ sequence listings:☐ tables related thereto:

(additional copies to be indicated under items 9(i) and/or 10(i), in right column)

This international application is accompanied by the following item(s) (mark the applicable check-boxes below and indicate in right column the number of each item):

1. ☒ fee calculation sheet :
 2. ☒ original separate power of attorney :
 3. ☒ original general power of attorney :
 4. ☐ copy of general power of attorney, reference number, if any: :
 5. ☐ statement explaining lack of signature :
 6. ☐ priority document(s) identified in Box No. VI as item(s): :
 7. ☐ translation of international application into (language): :
 8. ☐ separate indications concerning deposited microorganism or other biological material :
 9. ☐ sequence listings in computer readable form (indicate type and number of carriers)
 (i) ☐ copy submitted for the purposes of international search under Rule 13ter only (and not as part of the international application) :
 (ii) ☐ (only where check-box (b)(i) or (c)(i) is marked in left column) additional copies including, where applicable, the copy for the purposes of international search under Rule 13ter :
 (iii) ☐ together with relevant statement as to the identity of the copy or copies with the sequence listings mentioned in left column :
 10. ☐ tables in computer readable form related to sequence listings (indicate type and number of carriers)
 (i) ☐ copy submitted for the purposes of international search under Section 802(b-quarter) only (and not as part of the international application) :
 (ii) ☐ (only where check-box (b)(ii) or (c)(ii) is marked in left column) additional copies including, where applicable, the copy for the purposes of international search under Section 802(b-quarter) :
 (iii) ☐ together with relevant statement as to the identity of the copy or copies with the tables mentioned in left column :
 11. ☐ other (specify): :

Number of items

Figure of the drawings which should accompany the abstract:

Language of filing of the international application: English**Box No. X SIGNATURE OF APPLICANT, AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE**

Mark to each signature, indicate the name of the person signing and the capacity in which the person signs (if such capacity is not obvious from reading the request).

Diderico van Byl, Agent

For receiving Office use only

1. Date of actual receipt of the purported international application:	2. Drawings: ☐ received: ☐ not received:
3. Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application:	
4. Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2):	
5. International Searching Authority (if two or more are competent): <u>ISA /</u>	6. ☐ Transmittal of search copy delayed until search fee is paid

For International Bureau use only

Date of receipt of the record copy by the International Bureau:

PCT

FEE CALCULATION SHEET

Annex to the Request

For receiving Office use only

International Application No.

Date stamp of the receiving Office

Applicant's or agent's
file reference

CH-8247PCT

Applicant

LANXESS CORPORATION

CALCULATION OF PRESCRIBED FEES

1. TRANSMITTAL FEE 300.00 [T]

2. SEARCH FEE 2,075.00 [S]

International search to be carried out by

EPO

(If two or more International Searching Authorities are competent to carry out the international search, indicate the name of the Authority which is chosen to carry out the international search.)

3. INTERNATIONAL FILING FEE

Where item (b) and/or (c) of Box No. IX apply, enter sub-total number of sheets } 41

Where item (b) and (c) of Box No. IX do not apply, enter Total number of sheets }

[i] first 30 sheets 1,211.00 [ii]

[i] 11 x 13.00 = 143.00 [ii]
number of sheets fee per sheet
in excess of 30[i] additional component (only if sequence listings and/or tables related
thereto are filed in computer readable form under Section 801(a)(i),
or both in that form and on paper, under Section 801(a)(ii)):400 x = [i]
fee per sheet

Add amounts entered at i, ii and iii and enter total at I 1,354.00 [I]

(Applicants from certain States are entitled to a reduction of 75% of the international filing fee. Where the applicant is (or all applicants are) so entitled, the total to be entered at I is 25% of the international filing fee.)

4. FEE FOR PRIORITY DOCUMENT (if applicable) 15.00 [P]

5. TOTAL FEES PAYABLE USD 3,744.00

Add amounts entered at T, S, I and P, and enter total in the TOTAL box

TOTAL

MODE OF PAYMENT

☒ authorization to charge
deposit account (see below)☐ postal money order☐ cash☐ coupons☐ cheque☐ bank draft☐ revenue stamps☐ other (specify):AUTHORIZATION TO CHARGE (OR CREDIT) DEPOSIT ACCOUNT
(This mode of payment may not be available at all receiving Offices)☒ Authorization to charge the total fees indicated above.☒ (This check-box may be marked only if the conditions for deposit accounts
of the receiving Office so permit) Authorization to charge any deficiency
or credit any overpayment in the total fees indicated above.☒ Authorization to charge the fee for priority document.

Receiving Office: RO/ US

Deposit Account No.: 50-2527

Date: 19 April 2005

Name: Diderico van Eyl, Reg. No. 38,641

Signature:

POWER OF ATTORNEY

(for an international application filed under the Patent Cooperation Treaty)

(PCT Rule 90.4)

The undersigned applicant(s) (Names should be indicated as they appear in the request):

LANXESS Corporation
Law & Intellectual Property Department
111 RIDC Park West Drive
Pittsburgh, PA 15275-1112

hereby appoints (appoint) the following person as: ☒ agent ☐ common representative

Name and address

(Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)

Diderico van Eyl
LANXESS Corporation
Law & Intellectual Property Department
111 RIDC Park West Drive
Pittsburgh, PA 15275-1112

to represent the undersigned before

- ☒ all the competent International Authorities
☐ the International Searching Authority only
☐ the International Preliminary Examining Authority only

in connection with the international application identified below:

Title of the invention: Cationic Polymers Containing 2-Hydroxyethyl Methacrylic as Promoters for ASA Sizing

Applicant's or agent's file reference: CH8247/MD02-49

International application number (if already available):

filed with the following Office _____ Receiving Office: U.S.A. _____ as receiving Office
and to make or receive payments on behalf of the undersigned.

Signature of the applicant(s) (where there are several applicants, each of them must sign; next to each signature, indicate the name of the person signing and the capacity in which the person signs, if such capacity is not obvious from reading the request or this power):

Marcy L. Tenaglia
Marcy L. Tenaglia
Vice President, General Counsel
and Secretary

Date: 3/23/2005

GENERAL POWER OF ATTORNEY

(for several international applications filed under the Patent Cooperation Treaty)

(PCT Rule 90.5)

The undersigned person(s):

(Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)

Lucyna Pawlowska
21 Byrd Road
Norwalk, CT 06850

Robert Proverb
306 Rail Tree Hill Road
Woodbury, CT 06798

hereby appoints (appoint) the following person as: ☒ agent ☐ common representative

Name and address

(Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)

Diderico van Eyl
LANXESS Corporation
Law & Intellectual Property Department
111 RIDC Park West Drive
Pittsburgh, PA 15275-1112

to represent the undersigned before

- ☒ all the competent International Authorities
☐ the International Searching Authority only
☐ the International Preliminary Examining Authority only

in connection with any and all international applications filed by the undersigned with the following Office

U.S.A.

as receiving Office

and to make or receive payments on behalf of the undersigned.

Signatures of the applicant(s) (when there are several persons, each of them must sign; next to the signature, indicate the name of the person signing and the capacity in which the person signs, if such capacity is not obvious from reading the power)

Lucyna Pawlowska
Lucyna Pawlowska

4/11/05
Date

Robert Proverb
Robert Proverb

11 Apr 1 05
Date

Date: _____

**CATIONIC POLYMERS CONTAINING 2-HYDROCYETHYL-
METHACRYLIC AS PROMOTERS FOR ASA SIZING**

BACKGROUND

5 The present invention relates to polymers that are useful in paper additives.

 "Sizing," as applied to paper, refers to a fibrous substrate's ability to resist wetting or penetration of a liquid into a paper sheet. Aqueous
dispersions of alkenylsuccinic anhydride (ASA) cellulose-reactive sizing
10 agent have been widely used in the paper and board making industry for many years, for sizing a wide variety of grades which include printing and writing grades and bleached and unbleached board grades. Cellulose-reactive alkenylsuccinic anhydride emulsions impart hydrophobic properties to the paper and board products.

15 Chemicals used to achieve sizing properties are known as either internal sizes or surface sizes. Internal sizes can be either rosin-based or synthetic sizes such as alkenylsuccinic anhydride, or other materials. Internal sizes are added to the paper pulp prior to sheet formation. Surface sizes are sizing agents that are added after the paper sheet has
20 formed, most generally at the size press, although spraying applications may also be used.

 A synthetic sizing agent such as alkenylsuccinic anhydride sizing agent is ordinarily applied by dispersing it in a cationic or amphoteric hydrophilic substance such as a starch or a polymer. The starch or
25 polymer-dispersed alkenylsuccinic anhydride sizing emulsions have been added to the pulp slurry before the formation of a paper web. This type of addition of alkenylsuccinic anhydride sizing emulsions to the paper making system is commonly called wet-end addition or internal addition of alkenylsuccinic anhydride.

30 Papermakers would benefit from a cationic or amphoteric polymer that is different from known polymers and, preferably, that also enhances the sizing efficiency of paper products. Unfortunately, known methods and

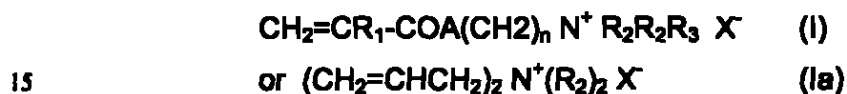
compositions have prevented papermakers from achieving this goal. Known compositions and methods require an unduly large amount of materials to size paper products. Papermakers are under pressure to improve sizing efficiency and, as such, there is an ongoing need to
 5 develop products and methods that improve sizing efficiency.

For the foregoing reasons, there is a need to develop a paper additive that improves the sizing efficiency of paper products.

SUMMARY

10 The invention relates to a cationic polymer useful as a papermaking additive, which is obtained by copolymerizing:

(1) a vinyl monomer of the formula:



wherein R_1 is a hydrogen atom or a methyl group, A is an oxygen atom or NH group, n is 2 or 3, R_2 and R_3 are each a methyl group or an ethyl group and X is a chlorine atom, a bromine atom, or X^- is a methyl
 20 sulfate ion; and

(2) a vinyl monomer of the formula:



25 wherein R_4 is a hydrogen atom or a methyl group; and

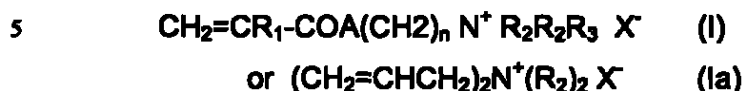
(3) a vinyl monomer of the formula:



30 wherein R_5 and R_6 is a hydrogen atom or a methyl group, n is 1-4, inclusive and m is 1 or 2.

In another embodiment, the invention relates to an amphoteric polymer useful as a papemaking additive, which is obtained by copolymerizing

(1) a vinyl monomer of the formula:



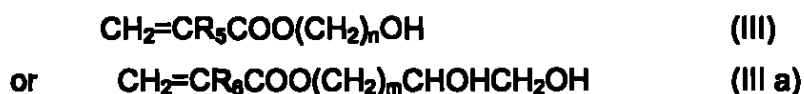
wherein R_1 is a hydrogen atom or a methyl group, A is an oxygen atom or NH group, n is 2 or 3, R_2 and R_3 are each a methyl group or an ethyl group and X is a chlorine atom, a bromine atom, or X^- is a methyl sulfate ion; and

(2) a vinyl monomer of the formula:



15 wherein R_4 is a hydrogen atom or a methyl group, and

(3) a vinyl monomer of the formula:



20 wherein R_5 and R_6 is a hydrogen atom or a methyl group and n is 1 or 4 and m is 1 or 2 ; and

(4) an anionic vinyl monomer of the formula:



25 wherein R_7 is a hydrogen atom or a methyl group, and R_8 is a hydrogen atom, an alkali metal, ammonium group.

In another embodiment, the invention relates to a method for making the cationic polymer or a method for making the amphoteric polymer.

30 In another embodiment, the invention relates to a method comprising (a) providing paper stock; (b) adding to the paper stock a

15

composition comprising: (i) synthetic sizing agent, and (ii) the above described cationic polymer or amphoteric polymer, and (c) forming a web from said paper stock, such that the web exhibits an improved sizing efficiency as compared to a web made without the cationic polymer.

5 These and other features, aspects, and advantages of the present invention will become better understood with reference to the following description and appended claims.

DESCRIPTION

10 The invention is based on the remarkable discovery that by using a certain cationic polymer or amphoteric polymer, it is now possible to enhance the sizing efficiency of a paper product.

Other than in the operating examples or where otherwise indicated, all numbers or expressions referring to quantities of ingredients, reaction
15 conditions, etc., used in the specification and claims are to be understood as modified in all instances by the term "about." Various numerical ranges are disclosed in this patent application. Because these ranges are continuous, they include every value between the minimum and maximum values. Unless expressly indicated otherwise, the various numerical
20 ranges specified in this application are approximations.

The term "paper", as used herein, is meant to include fibrous substrates that include not only paper as the term is commonly used but all types of cellulose-based products in sheet and web form, including, for example, board and paperboard. The sizing compositions may be added
25 to any stock containing cellulosic fibres, optionally in combination with mineral fillers, and usually the content of cellulosic fibres is at least 50% by weight, based on dry stock. Examples of mineral fillers of conventional types include kaolin, china clay, titanium dioxide, gypsum, talc and natural and synthetic calcium carbonates such as chalk, ground marble and
30 precipitated calcium carbonate.

15

15

A cationic polymer of the invention is obtained by copolymerizing

(1) a vinyl monomer of the formula:



5

wherein R_1 is a hydrogen atom or a methyl group, A is an oxygen atom or NH group, n is 2 or 3, R_2 and R_3 are each a methyl group or an ethyl group and X is a chlorine atom, a bromine atom, or X^- is a methyl sulfate ion; and

10 (2) a vinyl monomer of the formula:



wherein R_4 is a hydrogen atom or a methyl group; and

(3) a vinyl monomer of the formula:



wherein R_5 and R_6 is a hydrogen atom or a methyl group, n is 1-4, inclusive and m is 1 or 2.

20 The synthetic sizing agent may be any sizing agent that can imparts desired sizing properties. Preferred sizing agents include alkenyl succinic anhydride (ASA) and alkyl ketene dimer (AKD), and alkeno ketene dimer, alkyl isocyanates, and alkyl anhydrides.

The vinyl monomer (I) may be a quaternary ammonium group-
 25 containing vinyl monomer produced by quaternizing a dialkylaminoalkyl ester of acrylic acid or methacrylic acid with an alkyl halide or alkyl sulfate. Specific examples of the vinyl monomer (I) include quaternized products resulting from dimethylaminoethyl acrylate, diethylaminoethyl acrylate, dimethylaminoethyl methacrylate, diethylaminoethyl methacrylate, etc. As
 30 the quaternizing agent, there may be exemplified methyl chloride, methyl bromide, methyl iodide, ethyl bromide, etc.

16

The vinyl monomer (Ia) may include diallyldimethylammonium chloride.

The vinyl monomer (II) includes acrylamide and methacrylamide. These monomers are effective in increasing the molecular weight of the resulting polymer due to its high polymerizability. They are also effective in improving the water solubility of the produced polymer.

The vinyl monomer (III) may include hydroxymethyl (meth)acrylate, 2-hydroxyethyl (meth)acrylate, hydroxypropyl (meth)acrylate and hydroxybutyl (meth)acrylate.

The vinyl monomer (IIla) may include 2,3-dihydroxypropyl (meth)acrylate and 3,4-dihydroxybutyl (meth)acrylate.

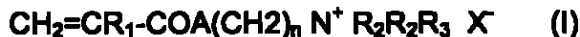
The cationic charge of the cationic polymer ranges from at least 1 to 99 mole %.

In one embodiment, the cationic polymer has a 2-hydroxyethyl methacrylate ranging from 1 to 30 mole percent. In another embodiment, the cationic polymer has a 2-hydroxyethyl methacrylate ranging from 2 to 20 mole percent. In another embodiment, the cationic polymer has a 2-hydroxyethyl methacrylate ranging from 5 to 10 mole percent.

Although not required, the cationic polymer can be crosslinked or branched.

The amphoteric polymer of the invention is generally obtained by copolymerizing:

(1) a vinyl monomer of the formula:



wherein R_1 is a hydrogen atom or a methyl group, A is an oxygen atom or NH group, n is 2 or 3, R_2 and R_3 are each a methyl group or an ethyl group and X is a chlorine atom, a bromine atom, or X^- is a methyl sulfate ion; and

(2) a vinyl monomer of the formula:



wherein R_4 is a hydrogen atom or a methyl group, and

5 (3) a vinyl monomer of the formula:



or $\text{CH}_2=\text{CR}_6\text{COO}(\text{CH}_2)_m\text{CHOHCH}_2\text{OH} \quad (\text{IIIa})$

wherein R_5 and R_6 is a hydrogen atom or a methyl group and n is 1
10 or 4 and m is 1 or 2 ; and

(4) an anionic vinyl monomer of the formula:



wherein R_7 is a hydrogen atom or a methyl group, and R_8 is a
15 hydrogen atom, an alkali metal, ammonium group.

The anionic vinyl monomer (IV) may include acrylic acid or methacrylic acid.

The amphoteric polymer preferably has an anionic charge ranging from 0 to 40 mole percent.

20 The molecular weight of the cationic polymer or amphoteric polymer varies, depending on the needs at hand. In one embodiment, the cationic polymer or amphoteric polymer has a molecular weight ranging from 10,000 to 3,000,000 daltons average molecular weight. In another embodiment, the cationic polymer or amphoteric polymer has a molecular
25 weight ranging from 100,000 to 2,000,000 daltons average molecular weight. In another embodiment, the cationic polymer or amphoteric polymer has a molecular weight ranging from 100,000 to 1,000,000 daltons average molecular weight. Molecular weights stated herein are weight average.

30 The proportion of the vinyl monomers to be copolymerized may be varied depending on the desired properties of the resulting polymer, the

19
kinds of monomers used, the polymerization mode to be adopted, etc. But, the molar proportion of the vinyl monomers (I), (II), (III) and (IV) is usually about 1 to 99:1 to 99:1 to 30:0 to 40, or about 1 to 10:1 to 85:2 to 10:0 to 5

The copolymerization of the vinyl monomers may be carried out in
5 an aqueous medium in the presence of a catalyst by a per se conventional procedure such as solution polymerization, emulsion polymerization or precipitation polymerization.

In case of solution polymerization, there may be employed as the reaction medium water, a lower alcohol or their mixture, among which the
10 use of water is particularly preferred. The total concentration of the vinyl monomers in the aqueous medium may be from about 5 to 80% by weight. Depending on the total concentration or composition of the vinyl monomers, the polymer is produced in a form ranging from a fluidizable liquid to a non-fluidizable solid. When the product is a liquid, it may be
15 used as such. When the product is a solid, it may be crushed, if necessary, followed by drying to give a powdery material.

In use, the invention provides valuable methods. In one embodiment, the invention relates to a method that includes the steps of
(a) providing paper stock; (b) adding to the paper stock a composition
20 comprising: (i) synthetic sizing agent, and (ii) a cationic polymer useful as a paper additive obtained by copolymerizing:

- (1) a vinyl monomer of the formula:
$$\text{CH}_2=\text{CR}_1-\text{COA}(\text{CH}_2)_n \text{N}^+ \text{R}_2\text{R}_2\text{R}_3 \text{X}^- \quad (\text{I})$$

or $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{N}^+(\text{R}_2)_2 \text{X}^-$

25

wherein R_1 is a hydrogen atom or a methyl group, A is an oxygen atom or NH group, n is 2 or 3, R_2 and R_3 are each a methyl group or an ethyl group and X is a chlorine atom, a bromine atom, or X^- is a methyl sulfate ion; and

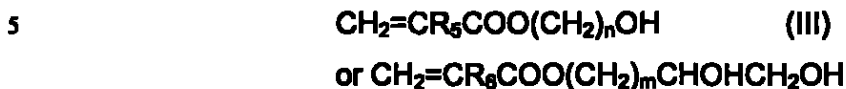
30

- (2) a vinyl monomer of the formula:
- 19



wherein R_4 is a hydrogen atom or a methyl group, and

(3) a vinyl monomer of the formula:

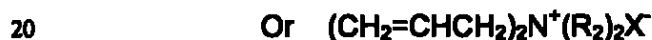


wherein R_5 and R_6 is a hydrogen atom or a methyl group and n is 1-4, inclusive and m is 1 or 2. (iii) water or starch solution, and

(c) forming a web from said paper stock, such that the web exhibits an improved sizing efficiency as compared to a web made without the cationic polymer.

When the amphoteric polymer of the invention is used, the invention provides a method that includes the steps of (a) providing paper stock; (b) adding to the paper stock a composition comprising: (i) a synthetic sizing agent, and (ii) the amphoteric polymer useful as a paper additive, which is obtained by copolymerizing

(1) a vinyl monomer of the formula:



wherein R_1 is a hydrogen atom or a methyl group, A is an oxygen atom or NH group, n is 2 or 3, R_2 and R_3 are each a methyl group or an ethyl group and X is a chlorine atom, a bromine atom, or X^- is a methyl sulfate ion; and

(2) a vinyl monomer of the formula:



wherein R_4 is a hydrogen atom or a methyl group, and

(3) a vinyl monomer of the formula:



or $\text{CH}_2=\text{CR}_5\text{COO}(\text{CH}_2)_m\text{CHOHCH}_2\text{OH}$ (IIIa)

wherein R_5 and R_6 is a hydrogen atom or a methyl group and n is 1 or 4 and m is 1 or 2.

5 (4) an anionic vinyl monomer of the formula:



wherein R_7 is a hydrogen atom or a methyl group, and R_8 is a hydrogen atom, an alkali metal, ammonium group;

10 (iii) water or starch solution, and

(c) forming a web from said paper stock,

such that the web exhibits an improved sizing efficiency as compared to a web made without the amphoteric polymer.

When a polymer of the invention is added to the surface of paper.,
15 the invention provides a method that involves the steps of (a) providing paper stock; (b) forming a web from said paper stock, (c) adding to the web a composition cationic polymer or the amphoteric polymer. Such a polymer is added to the surface of a fibrous substrate by any suitable means, e.g., by size press application, spraying and/or water box
20 application.

In the embodiment in which the surface of paper is treated, anionic or non-ionic polymers may also be used. In this embodiment, non-ionic polymers are obtained by copolymerizing vinyl monomers of formulae (II) and (III) and/or (IIIa). Anionic polymers can be obtained by copolymerizing
25 monomers of formula (II), and (III), and/or (IIIa), and (IV).

The synthetic sizing agent can be applied in various amounts. For instance, the synthetic sizing agent is generally applied at a dosage ranging from 0.1 kg/metric ton to 10 kg/metric ton, or 0.5 to 5, or from 1 to 4. In one embodiment, the synthetic sizing agent:polymer is added to the
30 paper stock at weight ratios that enable the resulting web to exhibit an improved sizing efficiency as compared to a web made without the cationic

polymer. In one embodiment, the synthetic sizing agent :polymer is added at a weight ratio ranging from 1:0.05 to 1:1. In another embodiment, the synthetic sizing agent :polymer is added at a weight ratio ranging from 1:0.1 to 1:0.5. In another embodiment, the synthetic sizing agent:polymer is added at a weight ratio ranging from 1:0.1 to 1:0.2.

The synthetic sizing agent can also be added in various forms. In one embodiment, the synthetic sizing agent is emulsified with a polymer. In another embodiment, the sizing agent is emulsified with water and surfactants. In another embodiment, the sizing agent is emulsified in starch.

In one embodiment, for instance, the synthetic sizing agent is added as a sizing emulsion containing a surfactant and the emulsion is prepared under low shear conditions, e.g. those shearing conditions are created by a device selected from the group of centrifugal pumps, static in-line mixers, peristaltic pumps, magnetic stirring bar in a beaker, overhead stirrer, and combinations thereof. In another embodiment, the synthetic sizing agent is added as a sizing emulsion containing surfactant and the emulsion is prepared under high shear conditions.

Examples of suitable surfactants include but are not limited to alkyl and aryl primary, secondary and tertiary amines and their corresponding quaternary salts, sulfosuccinates, fatty acids, ethoxylated fatty acids, fatty alcohols, ethoxylated fatty alcohols, fatty esters, ethoxylated fatty esters, ethoxylated triglycerides, sulfonated amides, sulfonated amines, ethoxylated polymers, propoxylated polymers or ethoxylated/ propoxylated copolymers, polyethylene glycols, phosphate esters, phosphonated fatty acid ethoxylates, phosphonated fatty alcohol ethoxylates, and alkyl and aryl sulfonates and sulfates. Examples of preferred suitable surfactants include but are not limited to amides; ethoxylated polymers, propoxylated polymers or ethoxylated/propoxylated copolymers; fatty alcohols, ethoxylated fatty alcohols, fatty esters, carboxylated alcohol or alkylphenol ethoxylates; carboxylic acids; fatty acids; diphenyl sulfonate derivatives;

ethoxylated alcohols; ethoxylated fatty alcohols; ethoxylated alkylphenols;
ethoxylated amines; ethoxylated amides; ethoxylated aryl phenols;
ethoxylated fatty acids; ethoxylated triglycerides; ethoxylated fatty esters;
ethoxylated glycol esters; polyethylene glycols; fatty acid esters; glycerol
5 esters; glycol esters; certain lanolin-based derivatives; monoglycerides,
diglycerides and derivatives; olefin sulfonates; phosphate esters;
phosphorus organic derivatives; phosphonated fatty acid ethoxylates,
phosphonated fatty alcohol ethoxylates; polyethylene glycols; polymeric
polysaccharides; propoxylated and ethoxylated fatty acids; alkyl and aryl
10 sulfates and sulfonates; ethoxylated alkylphenols; sulfosuccinamates;
sulfosuccinates.

In one embodiment, the surfactant component includes an amine
selected from the group consisting of trialkyl amine of the formula (I):



15 dimethyl sulfate quaternary salt of trialkyl amine of the formula (I), benzyl
chloride quaternary salt of trialkyl amine of the formula (I), and diethyl
sulfate quaternary salt of trialkyl amine of the formula (I), in which R_1 is
methyl or ethyl, R_2 is methyl or ethyl, and R_3 is alkyl having 14 to 24
carbon atoms. In another embodiment, the surfactant excludes this amine.
20 The surfactant levels can range from about 0.1 weight % up to about 20
weight % based on the alkenylsuccinic anhydride component.

The order in which the synthetic sizing agent is added can vary. In
one embodiment, the synthetic sizing agent is added in conjunction with
the cationic polymer.

25 The sizing efficiency improvement provided by the method can be
determined by various methods. For instance, the sizing efficiency:
resistance of water to paper increase measurements can be determined
by the ink penetration test or the Cobb test.

The sizing efficiency improvement can range from 10 to 200 percent more, as compared to when the paper is prepared without the polymer.

The paper made with a method of the invention has favorable
5 qualities. In one embodiment, the paper has a ink penetration ranging from 50 to 1500 seconds. In another embodiment, the paper has a cobb value ranging from 15 to 200 grams/m²

The invention is further described in the following illustrative
examples in which all parts and percentages are by weight unless
10 otherwise indicated.

EXAMPLES

Example 1(comparative)

A low molecular weight 90/10 mole % acrylamide/[2-(methyl-
15 acryloyloxy) ethyl]trimethylammonium chloride copolymer (AMD/Q6) was prepared by a free radical co-polymerization. The polymerization process was carried out by simultaneous, continuous addition of ammonium persulfate and monomer solutions to a reaction vessel that contained deionized water and chelating agent buffered with malic acid. The
20 monomer solution was prepared by mixing 45.62 parts of 52.96 % acrylamide solution, 10.45 parts of 75 % Q6 solution, 2.4 parts of 2 % sodium hypophosphite solution, and 53.93 parts of deionized water. The pH of the monomer solution was adjusted from 4.14 to 3.78 with a 20 % solution of malic acid. The monomer solution was sparged with nitrogen
25 for an hour before addition. The reactor vessel solution was prepared by addition of 278.46 parts of deionized water and 0.27 parts of 40 % pentasodium diethylenepentaacetate. The pH of the reactor vessel solution was adjusted from 10.63 to 3.76 with 0.57 parts of 20 % malic acid solution. The latter solution was sparged with nitrogen for an hour.

The initiator solution was prepared by addition of 0.38 parts of ammonium persulfate into 7.87 parts of deionized water. This solution was sparged with nitrogen for half an hour just prior to use. The addition of monomer solution and ammonium persulfate solution to the reactor vessel was carried out over 2.25 hr and 2.5 hr, respectively. The polymerization reaction was performed at 65 °C. The reaction solution was maintained under the nitrogen purge throughout the course of reaction.

The pH of the final product was equal to 3.1, bulk viscosity was equal to 90 cP (measured using Brookfield viscometer model DV-III, # 3 spindle, 12 rpm, at 25°C) and viscosity of a 2 % polymer solution was equal to 12 cP (measured using Brookfield viscometer model DV-III, # 2 spindle, 30 rpm, at 25°C). Molecular weight of this polymer (Mw) is equal to 227,000 daltons.

Example 2

A low molecular weight 90/10/5 mole % acrylamide/[2-(methylacryloyloxy)ethyl]trimethylammonium chloride/2-hydroxyethyl methacrylate (AMD/Q6/HEMA) terpolymer was prepared by a free radical co-polymerization. The polymerization process was carried out by simultaneous, continuous addition of ammonium persulfate and monomer solutions to a reaction vessel that contained deionized water and chelating agent buffered with malic acid. The monomer solution was prepared by mixing 41.64 parts of 52.96 % acrylamide solution, 10.11 parts of 75 % Q6 solution, 2.44 parts of 97% HEMA solution, 2.4 parts of 2 % sodium hypophosphite solution, and 55.86 parts of deionized water. The pH of this solution was equal to 3.82. The monomer solution was sparged with nitrogen for an hour before addition. The reactor vessel solution was prepared by mixing 278.27 parts of deionized water and 0.27 parts of 40 % pentasodium diethylenepentaacetate. The pH of the reactor vessel solution was adjusted from 10.47 to 3.63 with 0.76 parts of 20 % malic acid solution. The latter solution was sparged with nitrogen for an hour just

prior to use. The initiator solution was prepared by addition of 0.38 parts of ammonium persulfate into 7.87 parts of deionized water. This solution was sparged with nitrogen for half an hour prior to use. The addition of monomer solution and ammonium persulfate solution to the reactor vessel was carried out over 2.25 hr and 2.5 hr, respectively. The polymerization reaction was performed at 65 °C. The reaction solution was maintained under the nitrogen purge throughout the course of reaction.

The pH of final product was equal to 3.1, bulk viscosity was equal to 70 cP (measured using Brookfield viscometer model DV-III, # 3 spindle, 12 rpm, at 25°C) and viscosity of a 2 % polymer solution was equal to 11 cP (measured using Brookfield viscometer model DV-III, # 2 spindle, 30 rpm, at 25°C). Molecular weight of this polymer (Mw) is equal to 257,000 daltons.

Example 3

Evaluation of polymers from Example 1 and 2 was done by preparation of ASA emulsions with these polymers, characterization of the emulsion particle size distribution (Table 1), addition of these emulsions to the paper slurry, forming paper handsheets and measuring handsheets sizing (Table 2).

Emulsification of ASA using polymers

Alkenyl succinic anhydride (ASA) emulsions were prepared with polymers from example 1 and 2 at a 1/0.1 ASA/polymer ratio. Concentration of ASA during the emulsification was equal to 3.85 wt. %. ASA emulsions were prepared by following procedure:

- Solution of each polymer was prepared at 0.4-wt. % concentration on real basis using DI water.

- 96.15 g of a polymer solution was placed in a small stainless steel blender jar, and the blender was started at a low speed.
- While mixing, 3.85 g of ASA was added to a polymer solution by the means of plastic syringe. The speed of blender was immediately changed from low to high and the timer was started.
- The emulsification was carried out for 3 min at a high speed.
- The emulsion particle size was measured using Particle Size Analyzer Horiba LA 700.
- A solution of 0.25 wt. % ASA concentration was prepared using deionized water adjusted with dilute hydrochloric acid to pH 3.
- The emulsion was placed in ice water and immediately used for handsheet preparation.

Handsheet Preparation Process

Handsheets were prepared using a furnish of a 50/50 mixture of bleached hardwood and softwood kraft pulp refined to a Canadian Standard Freeness of 500 to which 15 % by weight of precipitated calcium carbonate was added, and pH was adjusted to 7.8. Deionized water was used for furnish preparation, and additional 80 ppm of sodium sulfate and 50 ppm of calcium chloride were added.

While mixing, a batch of 0.71 % solids containing 10 g of cellulose fibers and calcium carbonate was treated with an ASA emulsion. After 60-sec contact time, an anionic retention aid was added and mixing continued for 15 sec. Three 2.8-g sheets of paper were formed using Standard (8"x8") Nobel & Woods handsheet mold, to target basis weight of 50 lb/Tappi Ream, pressed between felts in the nip of a pneumatic roll press at about 15 psi and dried on the rotary dryer at 240°F. The dose of 3 lb/T of ASA and 1 lb/T of an anionic retention aid were applied.

Evaluation of Paper Sizing

The sizing of handsheets was tested using Bayer Ink Penetration test (BIP).

The BIP size testing method provides a fully automated application of ink to the under surface of the paper together with automatic measurement of the optical end point. This method uses the same principle as the TAPPI T 530 test but uses an instrument of our design, which provides an automated design and different geometry for light sources and detector. In particular, all steps of the BIP test were performed automatically with this apparatus. On the push of a start button, ink was pumped into a well until the ink contacted the under surface of the paper, determined electronically, and the timing of the ink penetration was obtained from a reflectance measurement and was displayed digitally. Neutral Ink buffered to pH 7.0 was used in all BIP testing and was prepared by dissolving 12.5 g of naphthol green B dye in 500 mL of deionized water, and a pH 7 buffer solution was then added to bring the total volume to 1000 mL at 23°C.

Handsheets were evaluated by the BIP test after a conditioning period of at least one day at 72 F and 50% relative humidity. Three handsheet specimens were tested, with two repetitions on each felt side, for a total of six tests.

To begin a BIP test, each paper specimen was inserted into the apparatus. A fiber optic source cable provided uniform illumination of the topside of the specimen. A detector fiber optic cable viewed the same area of illumination. The initial reflectance of the specimen was determined automatically and stored for reference. The test ink was automatically metered by a metering pump from a reservoir into the bottom of a cone-shaped ink well until the ink contacted the underside of the paper specimen under test, at which time a timer was started electronically. The change in reflectance was periodically monitored automatically and the timer was stopped when a

29

pre-specified percentage decrease in reflectance was reached. This decrease was about 20%, i. e., the specimen retained about 80% of its initial reflectance. The elapsed time of the test was displayed and recorded to the nearest second. Then a drain pump was started automatically and
5 run for a period of time long enough to empty the ink in the well into a waste reservoir. The average test time for the three specimens on the felt side were calculated.

Table 1. ASA Emulsion Particle Size Distribution

Polymer ID	ASA/Polymer Ratio	Median Particle Size (microns)	Percent of Particles Under 1 micron (%)	Size Under Which Are 90 % of Particles (micron)	Particle Size Distribution Graph
Example 1	1/0.1	0.831	72.8	1.771	Normal with shoulder
Example 2	1/0.1	0.490	95.8	0.835	Normal

10

Table 2. Sizing Efficiency of ASA Emulsion

Polymer ID	Polymer Description	ASA/Polymer Ratio	Sizing (sec) 3lb/T ASA
Example 1	Low MW Copolymer	1/0.1	148
Example 2	Low MW Terpolymer	1/0.1	290

In Table 1 it is shown that ASA emulsion prepared with a polymer from Example 2 has smaller median particle size and narrower particle
15 size distribution. In Table 2 it is shown that ASA emulsion prepared with polymer from Example 2 provides higher sizing than ASA emulsion prepared with a polymer from Example 1.

20

29

Example 4

A low molecular weight 90/10/5/4 mole % acrylamide/[2-(methacryloyloxy)ethyl]trimethylammonium chloride/2-hydroxyethyl methacrylate/acrylic acid (AMD/Q6/HEMA/AA) tetrapolymer was prepared by a free radical co-polymerization. The polymerization process was carried out by simultaneous, continuous addition of ammonium persulfate and monomer solutions to a reaction vessel that contained deionized water and chelating agent buffered with malic acid. The monomer solution was prepared by mixing 99.13 parts of 52.96 % acrylamide solution, 25.28 parts of 75 % Q6 solution, 6.11 parts of 97% HEMA solution, 2.66 parts of 99 % acrylic acid solution, 5.0 parts of 4 % sodium hypophosphite solution, and 10.32 parts of deionized water. The pH of this solution was equal to 2.12. The monomer solution was sparged with nitrogen for an hour before addition. The reactor vessel solution was prepared by mixing 242.7 parts of deionized water and 0.27 parts of 40 % pentasodium diethylenepentaacetate. The pH of the reactor vessel solution was adjusted from 10.69 to 4.53 with 0.28 parts of 20 % malic acid solution. The latter solution was sparged with nitrogen for an hour prior to use. The initiator solution was prepared by addition of 0.96 parts of ammonium persulfate into 7.28 parts of deionized water. This solution was sparged with nitrogen for half an hour prior to use. The addition of monomer solution and ammonium persulfate solution to the reactor vessel was carried out over 2.25 hr and 2.5 hr, respectively. The polymerization reaction was performed at 65 °C. The reaction solution was maintained under the nitrogen purge throughout the course of reaction.

The pH of final product was equal to 2.03, bulk viscosity was equal to 2310 cP (measured using Brookfield viscometer model DV-III, # 3 spindle, 12 rpm, at 25°C) and viscosity of a 2 % polymer solution was equal to 7.0 cP (measured using Brookfield viscometer model DV-III, # 2 spindle, 30 rpm, at 25°C). Molecular weight of this polymer (Mw) is equal to 212,000 daltons.

Example 5

ASA emulsions were prepared with polymers from Examples 1, 2 and 4 at a 1/0.2 ASA/polymer ratio. Concentration of ASA during the emulsification was equal to 3.85 wt. %. ASA emulsions were prepared by the procedure described in Example 3 except that 0.8 % polymer solution was used for emulsification. Handsheets were made and tested as it was described in Example 3.

Table 3. ASA Emulsion Particle Size Distribution

Polymer ID	ASA/Polymer Ratio	Median Particle Size (microns)	Percent of Particles Under 1 micron (%)	Size Under Which Are 90 % of Particles (micron)	Particle Size Distribution Graph
Example 1 (comparative)	1/0.2	0.589	73.0	2.062	Normal with shoulder
Example 2	1/0.2	0.509	88.0	1.210	Normal
Example 4	1/0.2	0.550	81.2	1.032	Normal

10

Table 4. Sizing Efficiency of ASA Emulsion (Example 1, 2 and 3)

Polymer ID	Polymer Description	ASA/Polymer Ratio	Sizing (sec) 3 lb/T ASA
Example 1 (comparative)	Low MW Copolymer	1/0.2	440
Example 2	Low MW Terpolymer	1/0.2	580
Example 4	Low MW Tetrapolymer	1/0.2	495

In Table 3 it is shown that ASA emulsions prepared with a polymer from Example 2 and 4 have smaller median particle size and narrower particle size distribution than ASA emulsion prepared with a polymer from Example 1. Table 4 shows that ASA emulsified with polymers from Example 2 and 4 provides higher sizing than ASA emulsified with a polymer from Example 1.

20

32

Example 6

ASA emulsion is prepared with a polymer from Example 4 at an ASA/polymer ratio of 1/0.2 and 1/1. These emulsions were compared to ASA emulsions prepared with conventional cationic starch at ASA/starch ratios of 1/0.2 and 1/1.

Emulsions were prepared as described in Example 3, except that a 0.8 wt. % polymer or starch solution was used to make an emulsion at 1/0.2 ASA/emulsifier ratio, and a 4 wt % solution of polymer or starch was used to make an emulsion at 1/1 ASA/emulsifier ratio. Stability of emulsions was checked after 2 hrs.

Handsheets were made and tested as it was described in Example 3.

Table 5. ASA Emulsion Particle Size Distribution

Polymer ID	ASA/Polymer Ratio	Median Particle Size (microns)	Percent of Particles Under 1 micron (%)	Size Under Which Are 90 % of Particles (micron)	Particle Size Distribution Graph	Emulsion After 2 hr
Example 4	1/0.2	0.569	81.2	1.363	Normal	No change
Example 4	1/1	0.55	89.5	1.032	Normal	No change
Starch	1/0.2	10.498	15.8	19.170	Bimodal	Separated
Starch	1/1	0.614	84.7	1.143	Normal	Agglomerated

15

Table 6. Sizing Efficiency of ASA Emulsion (Example 3 and Starch)

Polymer ID	ASA/Polymer Ratio	Sizing (sec) 3 lb/T ASA
Example 4	1/0.2	495
Example 4	1/1	733
Starch	1/0.2	0
Starch	1/1	1005

At a 1/0.2 ASA/polymer ratio, ASA emulsion prepared with polymer from Example 4 has small median particle, narrow particle size

32

distribution and is stable for at least two hours. This emulsion provides sizing of paper.

At the ratio of 1/0.2 ASA/starch, ASA emulsion has large median particle size, bimodal distribution and separates within 30 min. This
5 emulsion doesn't provide sizing.

At the ratio of 1/1 of ASA/polymer and ASA/starch, ASA emulsions prepared with polymer and with starch have small median particle size and narrow particle size distribution, however ASA/starch emulsion is not useable after 2 hour, while ASA/polymer emulsion is not changed for at
10 least two hours.

At 1/1 ratio, ASA emulsion prepared with starch outperforms emulsion prepared with polymer.

Example 7 (comparative)

A high molecular weight 90/10 mole % acrylamide/ [2-(methyacryloyloxy)ethyl]trimethylammonium chloride copolymer (AMD/Q6) was
15 prepared by a free radical co-polymerization. The polymerization process was carried out by simultaneous, continuous addition of ammonium persulfate and monomer solutions to a reaction vessel that contained deionized water and chelating agent buffered with malic acid. The
20 monomer solution was prepared by mixing 45.62 parts of 52.96 % acrylamide solution, 10.45 parts of 75 % Q6 solution, and 56.30 parts of deionized water. The pH of the monomer solution was adjusted from 4.1 to 3.7 with 0.08 parts of 20 % solution of malic acid. The monomer solution was sparged with nitrogen for an hour prior to addition. The reactor vessel
25 solution was prepared by mixing 278.41 parts of deionized water and 0.27 parts of 40 % pentasodium diethylenepentaacetate. The pH of the reactor vessel solution was adjusted from 10.8 to 3.8 with 0.62 parts of 20 % malic acid solution. The latter solution was sparged with nitrogen for an hour prior to addition.

The initiator solution was prepared by addition of 0.22 parts of ammonium persulfate into 8.03 parts of deionized water. This solution was sparged with nitrogen for half an hour prior to use. The addition of monomer solution and ammonium persulfate solution to the reactor vessel was carried out over 2.25 hr and 2.5 hr, respectively. The polymerization reaction was performed at 65 °C. The reaction solution was maintained under the nitrogen purge throughout the course of reaction.

The pH of final product was equal to 3.05, bulk viscosity was equal to 2389 cP (measured using Brookfield viscometer model DV-III, # 3 spindle, 12 rpm, at 25°C) and viscosity of a 2 % polymer solution was equal to 62 cP (measured using Brookfield viscometer model DV-III, # 2 spindle, 30 rpm, at 25°C). Molecular weight of this polymer (Mw) is equal to 1,000,000 daltons.

Example 8

A high molecular weight 90/10/5 mole % acrylamide/ [2-(methacryloyloxy) ethyl]trimethylammonium chloride/2-hydroxyethyl methacrylate (AMD/Q6/HEMA) terpolymer was prepared by a free radical copolymerization. The polymerization process was carried out by simultaneous, continuous addition of ammonium persulfate and monomer solutions to a reaction vessel that contained deionized water and chelating agent buffered with malic acid. The monomer solution was prepared by mixing 41.64 parts of 52.96 % acrylamide solution, 10.11 parts of 75 % Q6 solution, 2.44 parts of 97% HEMA solution, and 58.26 parts of deionized water. The pH of this solution was equal to 3.62. The monomer solution was sparged with nitrogen for an hour before addition. The reactor vessel solution was prepared by mixing 278.30 parts of deionized water and 0.27 parts of 40 % pentasodium diethylenepentaacetate. The pH of the reactor vessel solution was adjusted from 10.87 to 3.81 with 0.73 parts of 20 % malic acid solution. The latter solution was sparged with nitrogen for an hour prior to use.

The initiator solution was prepared by addition of 0.26 parts of ammonium persulfate into 7.99 parts of deionized water. This solution was sparged with nitrogen for half an hour prior to use. The addition of monomer solution and ammonium persulfate solution to the reactor vessel was carried out over 2.25 hr and 2.5 hr, respectively. The polymerization reaction was performed at 65 °C. The reaction solution was maintained under the nitrogen purge throughout the course of reaction.

The pH of final product was equal to 3.16, bulk viscosity was equal to 1400 cP (measured using Brookfield viscometer model DV-III, # 3 spindle, 12 rpm, at 25°C) and viscosity of a 2 % polymer solution was equal to 50 cP (measured using Brookfield viscometer model DV-III, # 2 spindle, 30 rpm, at 25°C). Molecular weight of this polymer (Mw) is equal to 1,050,000 daltons.

Example 9

ASA emulsions were prepared with polymers from Examples 7 and 8 at a 1/0.1 ASA/polymer ratio. Concentration of ASA during the emulsification was equal to 3.85 wt. %. ASA emulsions were prepared, and handsheets were made and tested as it was described in Example 3.

Table 7. ASA Emulsion Particle Size Distribution

Polymer ID	ASA/Polymer Ratio	Median Particle Size (microns)	Percent of Particles Under 1 micron (%)	Size Under Which Are 90 % of Particles (micron)
Example 7 (comparative)	1/0.1	1.192	43.4	2.913
Example 8	1/0.1	0.773	59.8	2.412

Table 8. Sizing Efficiency of ASA Emulsion

Polymer ID	Polymer Description	ASA/Polymer Ratio	Sizing (sec) 3 lb/T ASA
Example 7 (comparative)	High MW Copolymer	1/0.1	131
Example 8	High MW Terpolymer	1/0.1	332

In Table 7 it is shown that an ASA emulsion prepared with the polymer from Example 8 has smaller median particle size than an emulsion prepared with the polymer from

Example 7 . As it is shown in Table 8, sizing obtained with ASA emulsified Example 8 is significantly higher than sizing obtained with ASA emulsified with Example 7 .

Example 10

A high molecular weight 90/10/5 mole % acrylamide/[2-(methylacryloyloxy)ethyl]trimethylammonium chloride/2,3-dihydroxypropyl methacrylate (AMD/Q6/DHPMA) terpolymer was prepared by a free radical co-polymerization. The polymerization process was carried out by simultaneous, continuous addition of ammonium persulfate and monomer solutions to a reaction vessel that contained deionized water and chelating agent buffered with malic acid. The monomer solution was prepared by mixing 40.93 parts of 52.96 % acrylamide solution, 9.93 parts of 75 % Q6 solution, 2.87 parts of 100 % DHPMA, and 58.66 parts of deionized water. The pH of this solution was adjusted from 4.9 to 4.05 with 0.6 parts of 20 % malic acid solution. The monomer solution was sparged with nitrogen for an hour before addition. The reactor vessel solution was prepared by mixing 278.65 parts of deionized water and 0.27 parts of 40 % pentasodium diethylenepentaacetate. The pH of the reactor vessel solution was adjusted from 10.15 to 3.80 with 0.38 parts of 20 % malic acid solution. The latter solution was sparged with nitrogen for an hour prior to addition.

The initiator solution was prepared by addition of 0.26 parts of ammonium persulfate into 7.99 parts of deionized water. This solution was sparged with nitrogen for half an hour prior to use. The addition of monomer solution and ammonium persulfate solution to the reactor vessel was carried out over 2.25 hr and 2.5 hr, respectively. The polymerization reaction was performed at 65 °C. The reaction solution was maintained under the nitrogen purge throughout the course of reaction.

The pH of final product was equal to 3.16, bulk viscosity was equal to 920 cP (measured using Brookfield viscometer model DV-III, # 3 spindle, 12 rpm, at 25°C), and viscosity of a 2 % polymer solution was equal to 39 cP (measured using Brookfield viscometer model DV-III, # 2 spindle, 30 rpm, at 25°C).

Example 11

ASA emulsions were prepared with polymers from Examples 7 , 8 and 10 at a 1/0.1 ASA/polymer ratio. Concentration of ASA during the emulsification was equal to 7.4 wt. %. ASA emulsions were prepared as it was described in Example 3, except that 7.4 grams of ASA was added to 92.6 g of a 0.8 wt % polymer solution. Handsheets were made and tested as it was described in Example 3.

Table 9. ASA Emulsion Particle Size Distribution

Polymer ID	ASA/Polymer Ratio	ASA Concentration (%)	Median Particle Size (microns)	Percent of Particles Under 1 micron (%)	Size Under Which Are 90 % of Particles (micron)
Example 7	1/0.1	7.4	0.909	55	2.153
(comparative)					
Example 8	1/0.1	7.4	0.702	68.5	1.990
Example 10	1/0.1	7.4	0.714	65.7	1.942

Table 10. Sizing Efficiency of ASA Emulsion (Examples 4 and 5)

Polymer ID	Polymer Description	ASA/Polymer Ratio	Sizing (sec) 3 lb/T ASA
Example 7 (comparative)	High MW Copolymer	1/0.1	206
Example 8	High MW Terpolymer	1/0.1	349
Example 10	High MW Terpolymer	1/0.1	327

In Table 9 it is shown that ASA emulsions prepared with polymers from Example 8 and 10 have smaller median particle size than the emulsion prepared with the polymer from Example 7 . As it is shown in Table 10, sizing obtained with ASA emulsified with polymers from Examples 8 and 10 is significantly higher than sizing obtained with ASA emulsified with the polymer from Example 7 .

Although the present invention has been described in detail with reference to certain preferred versions thereof, other variations are possible. Therefore, the spirit and scope of the appended claims should not be limited to the description of the versions contained therein.

WHAT IS CLAIMED IS

1. A cationic polymer useful as a papermaking additive, which is obtained by copolymerizing

(1) a vinyl monomer selected from the group consisting of the formula(I), formula (Ia), and combinations thereof, wherein formula (I) and formula (Ia) is as follows:



wherein R_1 is a hydrogen atom or a methyl group, A is an oxygen atom or NH group, n is 2 or 3, R_2 and R_3 are each a methyl group or an ethyl group and X is a chlorine atom, a bromine atom, or X^- is a methyl sulfate ion; and

(2) a vinyl monomer of the formula:



wherein R_4 is a hydrogen atom or a methyl group; and

(3) a vinyl monomer selected from the group consisting of formula (III), (IIIa), and combinations thereof, wherein formula (III) and (IIIa) is as follows:



wherein R_5 and R_6 is a hydrogen atom or a methyl group, n is 1-4, inclusive and m is 1 or 2.

2. The polymer of Claim 1, wherein the polymer a cationic charge of at least 1 to 99 mole %.

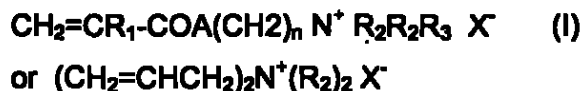
3. The polymer of Claim 1, wherein the polymer has a 2-hydroxyethyl methacrylate ranging from 1 to 30 mole percent.

4. The polymer of Claim 1, wherein the polymer has a molecular weight ranging from 10,000 to 3,000,000 daltons average molecular weight.

5. The polymer of Claim 1, wherein the polymer is crosslinked or branched.

6. An amphoteric polymer useful as a papermaking additive, which is obtained by copolymerizing

5 (1) a vinyl monomer of the formula:



10 wherein R_1 is a hydrogen atom or a methyl group, A is an oxygen atom or NH group, n is 2 or 3, R_2 and R_3 are each a methyl group or an ethyl group and X is a chlorine atom, a bromine atom, or X^- is a methyl sulfate ion; and

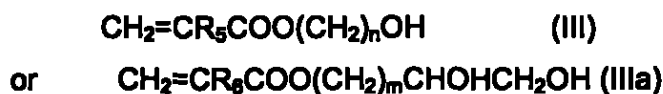
(2) a vinyl monomer of the formula:



15

wherein R_4 is a hydrogen atom or a methyl group, and

(3) a vinyl monomer of the formula:



20

wherein R_5 and R_6 is a hydrogen atom or a methyl group and n is 1 or 4 and m is 1 or 2 ; and

(4) an anionic vinyl monomer of the formula:



25

wherein R_7 is a hydrogen atom or a methyl group, and R_8 is a hydrogen atom, an alkali metal, ammonium group.

11. Polymer of Claim 10, wherein the polymer has an anionic charge ranging from 0- 40 mole percent.

30

12. A method comprising

(a) providing paper stock;

(b) adding to the paper stock a composition comprising:

(i) synthetic sizing agent, and

(ii) a polymer including a cationic polymer useful as a paper additive, which is obtained by copolymerizing

5 (1) a vinyl monomer of the formula:



10 wherein R_1 is a hydrogen atom or a methyl group, A is an oxygen atom or NH group, n is 2 or 3, R_2 and R_3 are each a methyl group or an ethyl group and X is a chlorine atom, a bromine atom, or X^- is a methyl sulfate ion; and

(2) a vinyl monomer of the formula:



15

wherein R_4 is a hydrogen atom or a methyl group, and

(3) a vinyl monomer of the formula:



20

wherein R_5 and R_6 is a hydrogen atom or a methyl group and n is 1-4, inclusive and m is 1 or 2.(iii) water or starch solution, and

(c) forming a web from said paper stock,

25 wherein the web exhibits an improved sizing efficiency as compared to a web made without the cationic polymer.

13. The method of Claim 12, wherein the polymer a cationic charge of at least 1 to 99 mole %.

14. The method of Claim 12, wherein the polymer has a 2-hydroxyethyl methacrylate ranging from 1 to 30 mole percent.

30 15 The method of Claim 12, wherein the synthetic sizing agent:polymer is added at a weight ratio ranging from 1:0.05 to 1:1.

16. The method of Claim 12, wherein the synthetic sizing agent is emulsified.

17. The method of Claim 12, wherein the synthetic sizing agent is selected from the group consisting of alkenyl succinic anhydride, alkyl ketene dimer, alkeno ketene dimers, alkyl isocyanates, alkyl anhydrides, and combinations thereof.

18. The method of Claim 12, wherein the synthetic sizing agent is added in conjunction with the cationic polymer.

19. The method of Claim 12, wherein the temperature is ranges from 20 C to 40 C.

20. The method of Claim 12, wherein the synthetic sizing agent is added as an emulsion containing polymers or an emulsion containing polymers and starch.

21. The method of Claim 12, wherein the sizing efficiency: resistance of water to paper is increased, as determined by the ink penetration test or the Cobb test

22. The method of Claim 12, wherein the synthetic sizing agent added as a sizing emulsion containing surfactant and the emulsion is prepared under low shear conditions.

23. The method of Claim 12, wherein the synthetic sizing agent is added as a sizing emulsion containing surfactant and the emulsion is prepared under high shear conditions.

24. The method of Claim 12, wherein the sizing efficiency improvement ranges from 10 to 200 percent more, as compared to when the paper is prepared without the polymer.

25. Paper made from the method of Claim 12, wherein the paper has a ink penetration ranging from 50 to 1500 seconds.

26. Paper made from the method of Claim 12, wherein the paper has a cobb value ranging from 15 to 200 grams/m²

27. The method of Claim 12, wherein the synthetic sizing agent is applied at a dosage ranging from 0.1 kg/metric ton to 10 kg/metric ton, or 0.5 to 5, most or from 1 to 4.

28. A method comprising:

5 (a) providing paper stock;

(b) adding to the paper stock a composition comprising:

(i) a synthetic sizing agent, and

(ii) an amphoteric polymer useful as a paper additive, which is obtained by copolymerizing

10 (1) a vinyl monomer of the formula:



15 wherein R_1 is a hydrogen atom or a methyl group, A is an oxygen atom or NH group, n is 2 or 3, R_2 and R_3 are each a methyl group or an ethyl group and X is a chlorine atom, a bromine atom, or X^- is a methyl sulfate ion; and

(2) a vinyl monomer of the formula:



20

wherein R_4 is a hydrogen atom or a methyl group, and

(3) a vinyl monomer of the formula:



25

wherein R_5 and R_6 is a hydrogen atom or a methyl group and n is 1 or 4 and m is 1 or 2

(4) an anionic vinyl monomer of the formula:



30

wherein R_7 is a hydrogen atom or a methyl group, and R_8 is a hydrogen atom, an alkali metal, ammonium group.

(iii) water or starch solution, and

(c) forming a web from said paper stock,

5 wherein the web exhibits an improved sizing efficiency as compared to a web made without the amphoteric polymer.

29. A method for making a cationic polymer useful as a paper additive

wherein the method comprises copolymerizing

10 (1) a vinyl monomer of the formula:



15 wherein R_1 is a hydrogen atom or a methyl group, A is an oxygen atom or NH group, n is 2 or 3, R_2 and R_3 are each a methyl group or an ethyl group and X is a chlorine atom, a bromine atom, or X^- is a methyl sulfate ion; and

(2) a vinyl monomer of the formula:



20

wherein R_4 is a hydrogen atom or a methyl group, and

(3) a vinyl monomer of the formula:



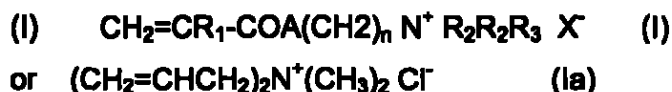
25

wherein R_5 and R_6 is a hydrogen atom or a methyl group, n is 1-4, inclusive, and m is 1 or 2.

30. A method for making an amphoteric polymer useful as a paper additive

30

(1) a vinyl monomer of the formula:



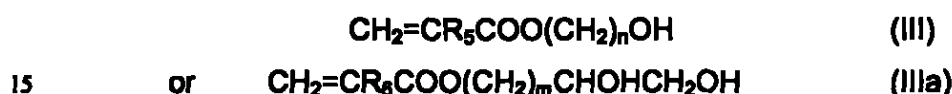
5 wherein R_1 is a hydrogen atom or a methyl group, A is an oxygen atom or NH group, n is 2 or 3, R_2 and R_3 are each a methyl group or an ethyl group and X is a chlorine atom, a bromine atom, or X^- is a methyl sulfate ion; and

(2) a vinyl monomer of the formula:



wherein R_4 is a hydrogen atom or a methyl group, and

(3) a vinyl monomer of the formula:



wherein R_5 and R_6 is a hydrogen atom or a methyl group, n is 1 or 4 and m is 1 or 2.

31. A method comprising

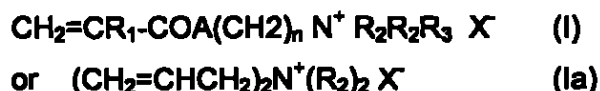
20 (a) providing paper stock;

(b) forming a web from said paper stock,

(c) adding to the web a composition comprising:

(i) alkenyl succinic anhydride, and

(ii) a cationic polymer useful as a paper additive (1) a vinyl
25 monomer of the formula:



30 wherein R_1 is a hydrogen atom or a methyl group, A is an oxygen atom or NH group, n is 2 or 3, R_2 and R_3 are each a methyl group or an

ethyl group and X is a chlorine atom, a bromine atom, or X⁻ is a methyl sulfate ion; and

(2) a vinyl monomer of the formula:



5

wherein R₄ is a hydrogen atom or a methyl group, and

(3) a vinyl monomer of the formula:



10

wherein R₅ and R₆ is a hydrogen atom or a methyl group, n is 1-4, inclusive and m is 2 or 3.

(iii) water or starch solution.

32. A method comprising:

15

(a) providing paper stock;

(b) forming a web from said paper stock,

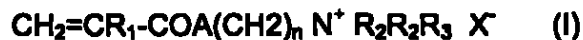
(c) adding to the web a composition comprising:

(i) alkenyl succinic anhydride, and

(ii) an amphoteric polymer useful as a paper additive (1)

20

a vinyl monomer of the formula:



25

wherein R₁ is a hydrogen atom or a methyl group, A is an oxygen atom or NH group, n is 2 or 3, R₂ and R₃ are each a methyl group or an ethyl group and X is a chlorine atom, a bromine atom, or X⁻ is a methyl sulfate ion; and

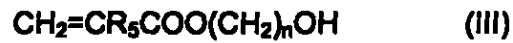
(2) a vinyl monomer of the formula:



30

wherein R₄ is a hydrogen atom or a methyl group, and

(3) a vinyl monomer of the formula:



wherein R_5 and R_6 is a hydrogen atom or a methyl group, n is 1 or 4 and

5 m is 1 or 2.

(4) an anionic vinyl monomer of the formula:



wherein R_7 is a hydrogen atom or a methyl group, and R_8 is a
10 hydrogen atom, an alkali metal, ammonium group.

(iii) water or starch solution.

32. The process of Claim 31, wherein the paper is further treated
with polymers selected from the group consisting of anionic polymers,
nonionic polymers, and combinations thereof.

**CATIONIC POLYMERS CONTAINING 2-HYDROCYETHYL-
METHACRYLIC AS PROMOTERS FOR ASA SIZING**

ABSTRACT OF THE DISCLOSURE

The invention relates to polymers useful as a papermaking additives, The invention also relates to methods for making and using such additives.

18

48

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
19 January 2006 (19.01.2006)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2006/007001 A1

(51) International Patent Classification: C08F 220/56,
220/28, 220/36, 226/02, D21H 17/37

(21) International Application Number:
PCT/US2005/013334

(22) International Filing Date: 19 April 2005 (19.04.2005)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
60/580,556 17 June 2004 (17.06.2004) US

(71) Applicant (for all designated States except US):
LANXESS CORPORATION [US/US]; 111 RIDC
Park West Drive, Pittsburgh, PA 15275-1112 (US).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): PAWLOWSKA,
Lucyna [US/US]; 21 Byrd Road, Norwalk, CT 06850
(US). PROVERB, Robert [US/US]; 306 Rail Tree Hill
Road, Woodbury, CT 06798 (US).

(74) Agents: VAN EYL, Diderico et al.; Lanxess Corporation,
Law & Intellectual Property Department, 111 RIDC Park
West Drive, Pittsburgh, PA 15275-1112 (US).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA,
MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM,
PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,
SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN,
YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO,
SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

— with international search report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guid-
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-
ning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: CATIONIC POLYMERS CONTAINING 2-HYDROXYETHYL-METHACRYLIC AS PROMOTERS FOR ASA
SIZING

(57) Abstract: The invention relates to polymers useful as a papermaking additives. The invention also relates to methods for
making and using such additives.

WO 2006/007001 A1

**CATIONIC POLYMERS CONTAINING 2-HYDROCYETHYL-
METHACRYLIC AS PROMOTERS FOR ASA SIZING**

BACKGROUND

5 The present invention relates to polymers that are useful in paper additives.

 "Sizing," as applied to paper, refers to a fibrous substrate's ability to resist wetting or penetration of a liquid into a paper sheet. Aqueous
dispersions of alkenylsuccinic anhydride (ASA) cellulose-reactive sizing
10 agent have been widely used in the paper and board making industry for many years, for sizing a wide variety of grades which include printing and writing grades and bleached and unbleached board grades. Cellulose-reactive alkenylsuccinic anhydride emulsions impart hydrophobic
properties to the paper and board products.

15 Chemicals used to achieve sizing properties are known as either internal sizes or surface sizes. Internal sizes can be either rosin-based or synthetic sizes such as alkenylsuccinic anhydride, or other materials. Internal sizes are added to the paper pulp prior to sheet formation. Surface sizes are sizing agents that are added after the paper sheet has
20 formed, most generally at the size press, although spraying applications may also be used.

 A synthetic sizing agent such as alkenylsuccinic anhydride sizing agent is ordinarily applied by dispersing it in a cationic or amphoteric hydrophilic substance such as a starch or a polymer. The starch or
25 polymer-dispersed alkenylsuccinic anhydride sizing emulsions have been added to the pulp slurry before the formation of a paper web. This type of addition of alkenylsuccinic anhydride sizing emulsions to the paper making system is commonly called wet-end addition or internal addition of alkenylsuccinic anhydride.

30 Papermakers would benefit from a cationic or amphoteric polymer that is different from known polymers and, preferably, that also enhances the sizing efficiency of paper products. Unfortunately, known methods and

51

compositions have prevented papermakers from achieving this goal. Known compositions and methods require an unduly large amount of materials to size paper products. Papermakers are under pressure to improve sizing efficiency and, as such, there is an ongoing need to
 5 develop products and methods that improve sizing efficiency.

For the foregoing reasons, there is a need to develop a paper additive that improves the sizing efficiency of paper products.

SUMMARY

10 The invention relates to a cationic polymer useful as a papermaking additive, which is obtained by copolymerizing:

(1) a vinyl monomer of the formula:



wherein R_1 is a hydrogen atom or a methyl group, A is an oxygen atom or NH group, n is 2 or 3, R_2 and R_3 are each a methyl group or an ethyl group and X is a chlorine atom, a bromine atom, or X^- is a methyl
 20 sulfate ion; and

(2) a vinyl monomer of the formula:



25 wherein R_4 is a hydrogen atom or a methyl group; and

(3) a vinyl monomer of the formula:



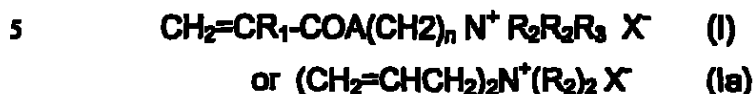
30 wherein R_5 and R_6 is a hydrogen atom or a methyl group, n is 1-4, inclusive and m is 1 or 2.

51

52

In another embodiment, the invention relates to an amphoteric polymer useful as a papermaking additive, which is obtained by copolymerizing

(1) a vinyl monomer of the formula:



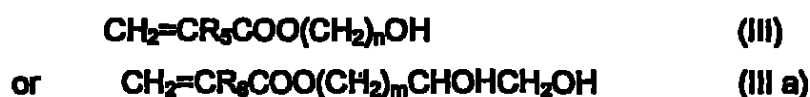
wherein R_1 is a hydrogen atom or a methyl group, A is an oxygen atom or NH group, n is 2 or 3, R_2 and R_3 are each a methyl group or an ethyl group and X is a chlorine atom, a bromine atom, or X^- is a methyl sulfate ion; and

(2) a vinyl monomer of the formula:



15 wherein R_4 is a hydrogen atom or a methyl group, and

(3) a vinyl monomer of the formula:



20 wherein R_5 and R_6 is a hydrogen atom or a methyl group and n is 1 or 4 and m is 1 or 2 ; and

(4) an anionic vinyl monomer of the formula:



25 wherein R_7 is a hydrogen atom or a methyl group, and R_8 is a hydrogen atom, an alkali metal, ammonium group.

In another embodiment, the invention relates to a method for making the cationic polymer or a method for making the amphoteric polymer.

30 In another embodiment, the invention relates to a method comprising (a) providing paper stock; (b) adding to the paper stock a

52

S3

composition comprising: (i) synthetic sizing agent, and (ii) the above described cationic polymer or amphoteric polymer, and (c) forming a web from said paper stock, such that the web exhibits an improved sizing efficiency as compared to a web made without the cationic polymer.

5 These and other features, aspects, and advantages of the present invention will become better understood with reference to the following description and appended claims.

DESCRIPTION

10 The invention is based on the remarkable discovery that by using a certain cationic polymer or amphoteric polymer, it is now possible to enhance the sizing efficiency of a paper product.

Other than in the operating examples or where otherwise indicated, all numbers or expressions referring to quantities of ingredients, reaction
15 conditions, etc., used in the specification and claims are to be understood as modified in all instances by the term "about." Various numerical ranges are disclosed in this patent application. Because these ranges are continuous, they include every value between the minimum and maximum values. Unless expressly indicated otherwise, the various numerical
20 ranges specified in this application are approximations.

The term "paper", as used herein, is meant to include fibrous substrates that include not only paper as the term is commonly used but all types of cellulose-based products in sheet and web form, including, for
25 example, board and paperboard. The sizing compositions may be added to any stock containing cellulosic fibres, optionally in combination with mineral fillers, and usually the content of cellulosic fibres is at least 50% by weight, based on dry stock. Examples of mineral fillers of conventional types include kaolin, china clay, titanium dioxide, gypsum, talc and natural and synthetic calcium carbonates such as chalk, ground marble and
30 precipitated calcium carbonate.

S3

54

A cationic polymer of the invention is obtained by copolymerizing

(1) a vinyl monomer of the formula:



5

wherein R_1 is a hydrogen atom or a methyl group, A is an oxygen atom or NH group, n is 2 or 3, R_2 and R_3 are each a methyl group or an ethyl group and X is a chlorine atom, a bromine atom, or X^- is a methyl sulfate ion; and

10 (2) a vinyl monomer of the formula:



wherein R_4 is a hydrogen atom or a methyl group; and

(3) a vinyl monomer of the formula:



wherein R_5 and R_6 is a hydrogen atom or a methyl group, n is 1-4, inclusive and m is 1 or 2.

20 The synthetic sizing agent may be any sizing agent that can imparts desired sizing properties. Preferred sizing agents include alkenyl succinic anhydride (ASA) and alkyl ketene dimer (AKD), and alkeno ketene dimer, alkyl isocyanates, and alkyl anhydrides.

The vinyl monomer (I) may be a quaternary ammonium group-
25 containing vinyl monomer produced by quaternizing a dialkylaminoalkyl ester of acrylic acid or methacrylic acid with an alkyl halide or alkyl sulfate. Specific examples of the vinyl monomer (I) include quaternized products resulting from dimethylaminoethyl acrylate, diethylaminoethyl acrylate, dimethylaminoethyl methacrylate, diethylaminoethyl methacrylate, etc. As
30 the quaternizing agent, there may be exemplified methyl chloride, methyl bromide, methyl iodide, ethyl bromide, etc.

54

SS

The vinyl monomer (Ia) may include diallyldimethylammonium chloride.

The vinyl monomer (II) includes acrylamide and methacrylamide. These monomers are effective in increasing the molecular weight of the resulting polymer due to its high polymerizability. They are also effective in improving the water solubility of the produced polymer.

The vinyl monomer (III) may include hydroxymethyl (meth)acrylate, 2-hydroxyethyl (meth)acrylate, hydroxypropyl (meth)acrylate and hydroxybutyl (meth)acrylate.

The vinyl monomer (IIIa) may include 2,3-dihydroxypropyl (meth)acrylate and 3,4-dihydroxybutyl (meth)acrylate.

The cationic charge of the cationic polymer ranges from at least 1 to 99 mole %.

In one embodiment, the cationic polymer has a 2-hydroxyethyl methacrylate ranging from 1 to 30 mole percent. In another embodiment, the cationic polymer has a 2-hydroxyethyl methacrylate ranging from 2 to 20 mole percent. In another embodiment, the cationic polymer has a 2-hydroxyethyl methacrylate ranging from 5 to 10 mole percent.

Although not required, the cationic polymer can be crosslinked or branched.

The amphoteric polymer of the invention is generally obtained by copolymerizing:

(1) a vinyl monomer of the formula:



wherein R_1 is a hydrogen atom or a methyl group, A is an oxygen atom or NH group, n is 2 or 3, R_2 and R_3 are each a methyl group or an ethyl group and X is a chlorine atom, a bromine atom, or X^- is a methyl sulfate ion; and

SS

(2) a vinyl monomer of the formula:



wherein R_4 is a hydrogen atom or a methyl group, and

5 (3) a vinyl monomer of the formula:



wherein R_5 and R_6 is a hydrogen atom or a methyl group and n is 1
10 or 4 and m is 1 or 2 ; and

(4) an anionic vinyl monomer of the formula:



wherein R_7 is a hydrogen atom or a methyl group, and R_8 is a
15 hydrogen atom, an alkali metal, ammonium group.

The anionic vinyl monomer (IV) may include acrylic acid or methacrylic acid.

The amphoteric polymer preferably has an anionic charge ranging from 0 to 40 mole percent.

20 The molecular weight of the cationic polymer or amphoteric polymer varies, depending on the needs at hand. In one embodiment, the cationic polymer or amphoteric polymer has a molecular weight ranging from 10,000 to 3,000,000 daltons average molecular weight. In another embodiment, the cationic polymer or amphoteric polymer has a molecular
25 weight ranging from 100,000 to 2,000,000 daltons average molecular weight. In another embodiment, the cationic polymer or amphoteric polymer has a molecular weight ranging from 100,000 to 1,000,000 daltons average molecular weight. Molecular weights stated herein are weight average.

30 The proportion of the vinyl monomers to be copolymerized may be varied depending on the desired properties of the resulting polymer, the

kinds of monomers used, the polymerization mode to be adopted, etc. But, the molar proportion of the vinyl monomers (I), (II), (III) and (IV) is usually about 1 to 99:1 to 99:1 to 30:0 to 40, or about 1 to 10:1 to 85:2 to 10:0 to 5

The copolymerization of the vinyl monomers may be carried out in
 5 an aqueous medium in the presence of a catalyst by a per se conventional procedure such as solution polymerization, emulsion polymerization or precipitation polymerization.

In case of solution polymerization, there may be employed as the reaction medium water, a lower alcohol or their mixture, among which the
 10 use of water is particularly preferred. The total concentration of the vinyl monomers in the aqueous medium may be from about 5 to 80% by weight. Depending on the total concentration or composition of the vinyl monomers, the polymer is produced in a form ranging from a fluidizable liquid to a non-fluidizable solid. When the product is a liquid, it may be
 15 used as such. When the product is a solid, it may be crushed, if necessary, followed by drying to give a powdery material.

In use, the invention provides valuable methods. In one embodiment, the invention relates to a method that includes the steps of
 (a) providing paper stock; (b) adding to the paper stock a composition
 20 comprising: (I) synthetic sizing agent, and (II) a cationic polymer useful as a paper additive obtained by copolymerizing:

- (1) a vinyl monomer of the formula:

$$\text{CH}_2=\text{CR}_1-\text{COA}(\text{CH}_2)_n \text{N}^+ \text{R}_2\text{R}_2\text{R}_3 \text{X}^- \quad (\text{I})$$

 or $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{N}^+(\text{R}_2)_2 \text{X}^-$

25

wherein R_1 is a hydrogen atom or a methyl group, A is an oxygen atom or NH group, n is 2 or 3, R_2 and R_3 are each a methyl group or an ethyl group and X is a chlorine atom, a bromine atom, or X^- is a methyl sulfate ion; and

30

- (2) a vinyl monomer of the formula:



wherein R_4 is a hydrogen atom or a methyl group, and

(3) a vinyl monomer of the formula:



wherein R_5 and R_6 is a hydrogen atom or a methyl group and n is 1-4, inclusive and m is 1 or 2. (III) water or starch solution, and

(c) forming a web from said paper stock, such that the web exhibits an improved sizing efficiency as compared to a web made without the cationic polymer.

When the amphoteric polymer of the invention is used, the invention provides a method that includes the steps of (a) providing paper stock; (b) adding to the paper stock a composition comprising: (i) a synthetic sizing agent, and (ii) the amphoteric polymer useful as a paper additive, which is obtained by copolymerizing

(1) a vinyl monomer of the formula:



wherein R_1 is a hydrogen atom or a methyl group, A is an oxygen atom or NH group, n is 2 or 3, R_2 and R_3 are each a methyl group or an ethyl group and X is a chlorine atom, a bromine atom, or X^- is a methyl sulfate ion; and

(2) a vinyl monomer of the formula:



wherein R_4 is a hydrogen atom or a methyl group, and

(3) a vinyl monomer of the formula:





wherein R_6 and R_8 is a hydrogen atom or a methyl group and n is 1 or 4 and m is 1 or 2.

5 (4) an anionic vinyl monomer of the formula:



wherein R_7 is a hydrogen atom or a methyl group, and R_8 is a hydrogen atom, an alkali metal, ammonium group;

10 (iii) water or starch solution, and

(c) forming a web from said paper stock,

such that the web exhibits an improved sizing efficiency as compared to a web made without the amphoteric polymer.

When a polymer of the invention is added to the surface of paper.,
15 the invention provides a method that involves the steps of (a) providing paper stock; (b) forming a web from said paper stock, (c) adding to the web a composition cationic polymer or the amphoteric polymer. Such a polymer is added to the surface of a fibrous substrate by any suitable means, e.g., by size press application, spraying and/or water box
20 application.

In the embodiment in which the surface of paper is treated, anionic or non-ionic polymers may also be used. In this embodiment, non-ionic polymers are obtained by copolymerizing vinyl monomers of formulae (II) and (III) and/or (IIIa). Anionic polymers can be obtained by copolymerizing
25 monomers of formula (II), and (III), and/or (IIIa), and (IV).

The synthetic sizing agent can be applied in various amounts. For instance, the synthetic sizing agent is generally applied at a dosage ranging from 0.1 kg/metric ton to 10 kg/metric ton, or 0.5 to 5, or from 1 to 4. In one embodiment, the synthetic sizing agent:polymer is added to the
30 paper stock at weight ratios that enable the resulting web to exhibit an improved sizing efficiency as compared to a web made without the cationic

polymer. In one embodiment, the synthetic sizing agent :polymer is added at a weight ratio ranging from 1:0.05 to 1:1. In another embodiment, the synthetic sizing agent :polymer is added at a weight ratio ranging from 1:0.1 to 1:0.5. In another embodiment, the synthetic sizing agent:polymer is added at a weight ratio ranging from 1:0.1 to 1:0.2.

The synthetic sizing agent can also be added in various forms. In one embodiment, the synthetic sizing agent is emulsified with a polymer. In another embodiment, the sizing agent is emulsified with water and surfactants. In another embodiment, the sizing agent is emulsified in starch.

In one embodiment, for instance, the synthetic sizing agent is added as a sizing emulsion containing a surfactant and the emulsion is prepared under low shear conditions, e.g. those shearing conditions are created by a device selected from the group of centrifugal pumps, static in-line mixers, peristaltic pumps, magnetic stirring bar in a beaker, overhead stirrer, and combinations thereof. In another embodiment, the synthetic sizing agent is added as a sizing emulsion containing surfactant and the emulsion is prepared under high shear conditions.

Examples of suitable surfactants include but are not limited to alkyl and aryl primary, secondary and tertiary amines and their corresponding quaternary salts, sulfosuccinates, fatty acids, ethoxylated fatty acids, fatty alcohols, ethoxylated fatty alcohols, fatty esters, ethoxylated fatty esters, ethoxylated triglycerides, sulfonated amides, sulfonated amines, ethoxylated polymers, propoxylated polymers or ethoxylated/ propoxylated copolymers, polyethylene glycols, phosphate esters, phosphonated fatty acid ethoxylates, phosphonated fatty alcohol ethoxylates, and alkyl and aryl sulfonates and sulfates. Examples of preferred suitable surfactants include but are not limited to amides; ethoxylated polymers, propoxylated polymers or ethoxylated/propoxylated copolymers; fatty alcohols, ethoxylated fatty alcohols, fatty esters, carboxylated alcohol or alkylphenol ethoxylates; carboxylic acids; fatty acids; diphenyl sulfonate derivatives;

ethoxylated alcohols; ethoxylated fatty alcohols; ethoxylated alkylphenols; ethoxylated amines; ethoxylated amides; ethoxylated aryl phenols; ethoxylated fatty acids; ethoxylated triglycerides; ethoxylated fatty esters; ethoxylated glycol esters; polyethylene glycols; fatty acid esters; glycerol esters; glycol esters; certain lanolin-based derivatives; monoglycerides, diglycerides and derivatives; olefin sulfonates; phosphate esters; phosphorus organic derivatives; phosphonated fatty acid ethoxylates, phosphonated fatty alcohol ethoxylates; polyethylene glycols; polymeric polysaccharides; propoxylated and ethoxylated fatty acids; alkyl and aryl sulfates and sulfonates; ethoxylated alkylphenols; sulfosuccinamates; sulfosuccinates.

In one embodiment, the surfactant component includes an amine selected from the group consisting of trialkyl amine of the formula (I):



dimethyl sulfate quaternary salt of trialkyl amine of the formula (I), benzyl chloride quaternary salt of trialkyl amine of the formula (I), and diethyl sulfate quaternary salt of trialkyl amine of the formula (I), in which R_1 is methyl or ethyl, R_2 is methyl or ethyl, and R_3 is alkyl having 14 to 24 carbon atoms. In another embodiment, the surfactant excludes this amine. The surfactant levels can range from about 0.1 weight % up to about 20 weight % based on the alkenylsuccinic anhydride component.

The order in which the synthetic sizing agent is added can vary. In one embodiment, the synthetic sizing agent is added in conjunction with the cationic polymer.

The sizing efficiency improvement provided by the method can be determined by various methods. For instance, the sizing efficiency: resistance of water to paper increase measurements can be determined by the ink penetration test or the Cobb test.

The sizing efficiency improvement can range from 10 to 200 percent more, as compared to when the paper is prepared without the polymer.

The paper made with a method of the invention has favorable qualities. In one embodiment, the paper has a ink penetration ranging from 50 to 1500 seconds. In another embodiment, the paper has a cobb value ranging from 15 to 200 grams/m²

The invention is further described in the following illustrative examples in which all parts and percentages are by weight unless otherwise indicated.

EXAMPLES

Example 1(comparative)

A low molecular weight 90/10 mole % acrylamide/[2-(methyl-acryloyloxy) ethyl]trimethylammonium chloride copolymer (AMD/Q6) was prepared by a free radical co-polymerization. The polymerization process was carried out by simultaneous, continuous addition of ammonium persulfate and monomer solutions to a reaction vessel that contained deionized water and chelating agent buffered with malic acid. The monomer solution was prepared by mixing 45.62 parts of 52.96 % acrylamide solution, 10.45 parts of 75 % Q6 solution, 2.4 parts of 2 % sodium hypophosphite solution, and 53.93 parts of deionized water. The pH of the monomer solution was adjusted from 4.14 to 3.78 with a 20 % solution of malic acid. The monomer solution was sparged with nitrogen for an hour before addition. The reactor vessel solution was prepared by addition of 278.46 parts of deionized water and 0.27 parts of 40 % pentasodium diethylenepentaacetate. The pH of the reactor vessel solution was adjusted from 10.63 to 3.76 with 0.57 parts of 20 % malic acid solution. The latter solution was sparged with nitrogen for an hour.

63

The initiator solution was prepared by addition of 0.38 parts of ammonium persulfate into 7.87 parts of deionized water. This solution was sparged with nitrogen for half an hour just prior to use. The addition of monomer solution and ammonium persulfate solution to the reactor vessel was carried out over 2.25 hr and 2.5 hr, respectively. The polymerization reaction was performed at 65°C. The reaction solution was maintained under the nitrogen purge throughout the course of reaction.

The pH of the final product was equal to 3.1, bulk viscosity was equal to 90 cP (measured using Brookfield viscometer model DV-III, # 3 spindle, 12 rpm, at 25°C) and viscosity of a 2 % polymer solution was equal to 12 cP (measured using Brookfield viscometer model DV-III, # 2 spindle, 30 rpm, at 25°C). Molecular weight of this polymer (Mw) is equal to 227,000 daltons.

Example 2

A low molecular weight 90/10/5 mole % acrylamide/[2-(methylacryloyloxy)ethyl]trimethylammonium chloride/2-hydroxyethyl methacrylate (AMD/Q8/HEMA) terpolymer was prepared by a free radical co-polymerization. The polymerization process was carried out by simultaneous, continuous addition of ammonium persulfate and monomer solutions to a reaction vessel that contained deionized water and chelating agent buffered with malic acid. The monomer solution was prepared by mixing 41.64 parts of 52.96 % acrylamide solution, 10.11 parts of 75 % Q8 solution, 2.44 parts of 97% HEMA solution, 2.4 parts of 2 % sodium hypophosphite solution, and 55.88 parts of deionized water. The pH of this solution was equal to 3.82. The monomer solution was sparged with nitrogen for an hour before addition. The reactor vessel solution was prepared by mixing 278.27 parts of deionized water and 0.27 parts of 40 % pentasodium diethylenepentaacetate. The pH of the reactor vessel solution was adjusted from 10.47 to 3.63 with 0.76 parts of 20 % malic acid solution. The latter solution was sparged with nitrogen for an hour just

63

prior to use. The initiator solution was prepared by addition of 0.38 parts of ammonium persulfate into 7.87 parts of deionized water. This solution was sparged with nitrogen for half an hour prior to use. The addition of monomer solution and ammonium persulfate solution to the reactor vessel was carried out over 2.25 hr and 2.5 hr, respectively. The polymerization reaction was performed at 65 °C. The reaction solution was maintained under the nitrogen purge throughout the course of reaction.

The pH of final product was equal to 3.1, bulk viscosity was equal to 70 cP (measured using Brookfield viscometer model DV-III, # 3 spindle, 12 rpm, at 25°C) and viscosity of a 2 % polymer solution was equal to 11 cP (measured using Brookfield viscometer model DV-III, # 2 spindle, 30 rpm, at 25°C). Molecular weight of this polymer (Mw) is equal to 257,000 daltons.

Example 3

Evaluation of polymers from Example 1 and 2 was done by preparation of ASA emulsions with these polymers, characterization of the emulsion particle size distribution (Table 1), addition of these emulsions to the paper slurry, forming paper handsheets and measuring handsheets sizing (Table 2).

Emulsification of ASA using polymers

Alkenyl succinic anhydride (ASA) emulsions were prepared with polymers from example 1 and 2 at a 1/0.1 ASA/polymer ratio.

Concentration of ASA during the emulsification was equal to 3.85 wt. %.

ASA emulsions were prepared by following procedure:

- Solution of each polymer was prepared at 0.4-wt. % concentration on real basis using DI water.

- 98.15 g of a polymer solution was placed in a small stainless steel blender jar, and the blender was started at a low speed.
- While mixing, 3.85 g of ASA was added to a polymer solution by the means of plastic syringe. The speed of blender was immediately changed from low to high and the timer was started.
- The emulsification was carried out for 3 min at a high speed.
- The emulsion particle size was measured using Particle Size Analyzer Horiba LA 700.
- A solution of 0.25 wt. % ASA concentration was prepared using delonized water adjusted with dilute hydrochloric acid to pH 3.
- The emulsion was placed in ice water and immediately used for handsheet preparation.

Handsheet Preparation Process

Handsheets were prepared using a furnish of a 50/50 mixture of bleached hardwood and softwood kraft pulp refined to a Canadian Standard Freeness of 500 to which 15 % by weight of precipitated calcium carbonate was added, and pH was adjusted to 7.8. Delonized water was used for furnish preparation, and additional 80 ppm of sodium sulfate and 50 ppm of calcium chloride were added.

While mixing, a batch of 0.71 % solids containing 10 g of cellulose fibers and calcium carbonate was treated with an ASA emulsion. After 60-sec contact time, an anionic retention aid was added and mixing continued for 15 sec. Three 2.8-g sheets of paper were formed using Standard (8"x8") Nobel & Woods handsheet mold, to target basis weight of 50 lb/Tappi Ream, pressed between felts in the nip of a pneumatic roll press at about 15 psi and dried on the rotary dryer at 240°F. The dose of 3 lb/T of ASA and 1 lb/T of an anionic retention aid were applied.

Evaluation of Paper Sizing

The sizing of handsheets was tested using Bayer Ink Penetration test (BIP).

The BIP size testing method provides a fully automated application of ink to the under surface of the paper together with automatic measurement of the optical end point. This method uses the same principle as the TAPPI T 530 test but uses an instrument of our design, which provides an automated design and different geometry for light sources and detector. In particular, all steps of the BIP test were performed automatically with this apparatus. On the push of a start button, ink was pumped into a well until the ink contacted the under surface of the paper, determined electronically, and the timing of the ink penetration was obtained from a reflectance measurement and was displayed digitally. Neutral ink buffered to pH 7.0 was used in all BIP testing and was prepared by dissolving 12.5 g of naphthol green B dye in 500 mL of deionized water, and a pH 7 buffer solution was then added to bring the total volume to 1000 mL at 23°C.

Handsheets were evaluated by the BIP test after a conditioning period of at least one day at 72 F and 50% relative humidity. Three handsheet specimens were tested, with two repetitions on each felt side, for a total of six tests.

To begin a BIP test, each paper specimen was inserted into the apparatus. A fiber optic source cable provided uniform illumination of the top side of the specimen. A detector fiber optic cable viewed the same area of illumination. The initial reflectance of the specimen was determined automatically and stored for reference. The test ink was automatically metered by a metering pump from a reservoir into the bottom of a cone-shaped ink well until the ink contacted the underside of the paper specimen under test, at which time a timer was started electronically. The change in reflectance was periodically monitored automatically and the timer was stopped when a

67

pre-specified percentage decrease in reflectance was reached. This decrease was about 20%, i. e., the specimen retained about 80% of its initial reflectance. The elapsed time of the test was displayed and recorded to the nearest second. Then a drain pump was started automatically and
5 run for a period of time long enough to empty the ink in the well into a waste reservoir. The average test time for the three specimens on the felt side were calculated.

Table 1. ASA Emulsion Particle Size Distribution

Polymer ID	ASA/Polymer	Median	Percent of Particles	Size Under	Particle Size Distribution Graph
	Ratio	Particle Size	Under 1 micron	Which Are 90 % of Particles (micron)	
		(microns)	(%)		
Example 1	1/0.1	0.631	72.8	1.771	Normal with shoulder
Example 2	1/0.1	0.490	95.8	0.838	Normal

10

Table 2. Sizing Efficiency of ASA Emulsion

Polymer ID	Polymer Description	ASA/Polymer	Sizing (sec)
		Ratio	3lb/T ASA
Example 1	Low MW Copolymer	1/0.1	146
Example 2	Low MW Terpolymer	1/0.1	280

In Table 1 it is shown that ASA emulsion prepared with a polymer from Example 2 has smaller median particle size and narrower particle
15 size distribution. In Table 2 it is shown that ASA emulsion prepared with polymer from Example 2 provides higher sizing than ASA emulsion prepared with a polymer from Example 1.

20

67

Example 4

A low molecular weight 90/10/5/4 mole % acrylamide/[2-(methacryloyloxy)ethyl]trimethylammonium chloride/2-hydroxyethyl methacrylate/acrylic acid (AMD/Q6/HEMA/AA) tetrapolymer was prepared by a free radical co-polymerization. The polymerization process was carried out by simultaneous, continuous addition of ammonium persulfate and monomer solutions to a reaction vessel that contained deionized water and chelating agent buffered with malic acid. The monomer solution was prepared by mixing 99.13 parts of 52.96 % acrylamide solution, 25.28 parts of 75 % Q6 solution, 6.11 parts of 97% HEMA solution, 2.66 parts of 99 % acrylic acid solution, 5.0 parts of 4 % sodium hypophosphite solution, and 10.32 parts of deionized water. The pH of this solution was equal to 2.12. The monomer solution was sparged with nitrogen for an hour before addition. The reactor vessel solution was prepared by mixing 242.7 parts of deionized water and 0.27 parts of 40 % pentasodium diethylenepentaacetate. The pH of the reactor vessel solution was adjusted from 10.69 to 4.53 with 0.28 parts of 20 % malic acid solution. The latter solution was sparged with nitrogen for an hour prior to use. The initiator solution was prepared by addition of 0.96 parts of ammonium persulfate into 7.28 parts of deionized water. This solution was sparged with nitrogen for half an hour prior to use. The addition of monomer solution and ammonium persulfate solution to the reactor vessel was carried out over 2.25 hr and 2.5 hr, respectively. The polymerization reaction was performed at 65 °C. The reaction solution was maintained under the nitrogen purge throughout the course of reaction.

The pH of final product was equal to 2.03, bulk viscosity was equal to 2310 cP (measured using Brookfield viscometer model DV-III, # 3 spindle, 12 rpm, at 25°C) and viscosity of a 2 % polymer solution was equal to 7.0 cP (measured using Brookfield viscometer model DV-III, # 2 spindle, 30 rpm, at 25°C). Molecular weight of this polymer (Mw) is equal to 212,000 daltons.

Example 5

ASA emulsions were prepared with polymers from Examples 1, 2 and 4 at a 1/0.2 ASA/polymer ratio. Concentration of ASA during the emulsification was equal to 3.85 wt. %. ASA emulsions were prepared by the procedure described in Example 3 except that 0.8 % polymer solution was used for emulsification. Handsheets were made and tested as it was described in Example 3.

Table 3. ASA Emulsion Particle Size Distribution

Polymer ID	ASA/Polymer Ratio	Median Particle Size (microns)	Percent of Particles Under 1 micron (%)	Size Under Which Are 90 % of Particles (micron)	Particle Size Distribution Graph
Example 1 (comparative)	1/0.2	0.589	73.0	2.062	Normal with shoulder
Example 2	1/0.2	0.509	88.0	1.210	Normal
Example 4	1/0.2	0.550	81.2	1.032	Normal

10

Table 4. Sizing Efficiency of ASA Emulsion (Example 1, 2 and 3)

Polymer ID	Polymer Description	ASA/Polymer Ratio	Sizing (sec) 3 lb/T ASA
Example 1 (comparative)	Low MW Copolymer	1/0.2	440
Example 2	Low MW Terpolymer	1/0.2	560
Example 4	Low MW Tetrapolymer	1/0.2	495

In Table 3 it is shown that ASA emulsions prepared with a polymer from Example 2 and 4 have smaller median particle size and narrower particle size distribution than ASA emulsion prepared with a polymer from Example 1. Table 4 shows that ASA emulsified with polymers from Example 2 and 4 provides higher sizing than ASA emulsified with a polymer from Example 1.

20

70

Example 6

ASA emulsion is prepared with a polymer from Example 4 at an ASA/polymer ratio of 1/0.2 and 1/1. These emulsions were compared to ASA emulsions prepared with conventional cationic starch at ASA/starch ratios of 1/0.2 and 1/1.

Emulsions were prepared as described in Example 3, except that a 0.8 wt. % polymer or starch solution was used to make an emulsion at 1/0.2 ASA/emulsifier ratio, and a 4 wt % solution of polymer or starch was used to make an emulsion at 1/1 ASA/emulsifier ratio. Stability of emulsions was checked after 2 hrs.

Handsheets were made and tested as it was described in Example 3.

Table 5. ASA Emulsion Particle Size Distribution

Polymer ID	ASA/Polymer	Median	Percent of	Size Under Which	Particle Size	Emulsion
	Ratio	Particle Size (microns)	Under 1 micron (%)	Are 90 % of Particles (micron)	Distribution Graph	After 2 hr
Example 4	1/0.2	0.689	81.2	1.363	Normal	No change
Example 4	1/1	0.65	89.5	1.032	Normal	No change
Starch	1/0.2	10.468	15.8	19.170	Bi-modal	Separated
Starch	1/1	0.614	84.7	1.143	Normal	Agglomerated

15

Table 6. Sizing Efficiency of ASA Emulsion (Example 3 and Starch)

Polymer ID	ASA/Polymer	Sizing (sec)
	Ratio	3 lb/T ASA
Example 4	1/0.2	485
Example 4	1/1	733
Starch	1/0.2	0
Starch	1/1	1006

At a 1/0.2 ASA/polymer ratio, ASA emulsion prepared with polymer from Example 4 has small median particle, narrow particle size

70

distribution and is stable for at least two hours. This emulsion provides sizing of paper.

At the ratio of 1/0.2 ASA/starch, ASA emulsion has large median particle size, bimodal distribution and separates within 30 min. This emulsion doesn't provide sizing.

At the ratio of 1/1 of ASA/polymer and ASA/starch, ASA emulsions prepared with polymer and with starch have small median particle size and narrow particle size distribution, however ASA/starch emulsion is not useable after 2 hour, while ASA/polymer emulsion is not changed for at least two hours.

At 1/1 ratio, ASA emulsion prepared with starch outperforms emulsion prepared with polymer.

Example 7 (comparative)

A high molecular weight 90/10 mole % acrylamide/ [2-(methacryloyloxy)ethyl]trimethylammonium chloride copolymer (AMD/Q8) was prepared by a free radical co-polymerization. The polymerization process was carried out by simultaneous, continuous addition of ammonium persulfate and monomer solutions to a reaction vessel that contained deionized water and chelating agent buffered with malic acid. The monomer solution was prepared by mixing 45.62 parts of 52.96 % acrylamide solution, 10.45 parts of 75 % Q8 solution, and 56.30 parts of deionized water. The pH of the monomer solution was adjusted from 4.1 to 3.7 with 0.08 parts of 20 % solution of malic acid. The monomer solution was sparged with nitrogen for an hour prior to addition. The reactor vessel solution was prepared by mixing 278.41 parts of deionized water and 0.27 parts of 40 % pentasodium diethylenepentaacetate. The pH of the reactor vessel solution was adjusted from 10.8 to 3.8 with 0.62 parts of 20 % malic acid solution. The latter solution was sparged with nitrogen for an hour prior to addition.

72

The initiator solution was prepared by addition of 0.22 parts of ammonium persulfate into 8.03 parts of deionized water. This solution was sparged with nitrogen for half an hour prior to use. The addition of monomer solution and ammonium persulfate solution to the reactor vessel was carried out over 2.25 hr and 2.5 hr, respectively. The polymerization reaction was performed at 65 °C. The reaction solution was maintained under the nitrogen purge throughout the course of reaction.

The pH of final product was equal to 3.05, bulk viscosity was equal to 2389 cP (measured using Brookfield viscometer model DV-III, # 3 spindle, 12 rpm, at 25°C) and viscosity of a 2 % polymer solution was equal to 62 cP (measured using Brookfield viscometer model DV-III, # 2 spindle, 30 rpm, at 25°C). Molecular weight of this polymer (Mw) is equal to 1,000,000 daltons.

Example 8

A high molecular weight 90/10/5 mole % acrylamide/ [2-(methylacryloyloxy) ethyl]trimethylammonium chloride/2-hydroxyethyl methacrylate (AMD/Q6/HEMA) terpolymer was prepared by a free radical copolymerization. The polymerization process was carried out by simultaneous, continuous addition of ammonium persulfate and monomer solutions to a reaction vessel that contained deionized water and chelating agent buffered with malic acid. The monomer solution was prepared by mixing 41.64 parts of 52.96 % acrylamide solution, 10.11 parts of 75 % Q6 solution, 2.44 parts of 97% HEMA solution, and 58.26 parts of deionized water. The pH of this solution was equal to 3.62. The monomer solution was sparged with nitrogen for an hour before addition. The reactor vessel solution was prepared by mixing 278.30 parts of deionized water and 0.27 parts of 40 % pentasodium diethylenepentacetate. The pH of the reactor vessel solution was adjusted from 10.87 to 3.81 with 0.73 parts of 20 % malic acid solution. The latter solution was sparged with nitrogen for an hour prior to use.

82

The Initiator solution was prepared by addition of 0.26 parts of ammonium persulfate into 7.99 parts of deionized water. This solution was sparged with nitrogen for half an hour prior to use. The addition of monomer solution and ammonium persulfate solution to the reactor vessel was carried out over 2.25 hr and 2.5 hr, respectively. The polymerization reaction was performed at 65 °C. The reaction solution was maintained under the nitrogen purge throughout the course of reaction.

The pH of final product was equal to 3.16, bulk viscosity was equal to 1400 cP (measured using Brookfield viscometer model DV-III, # 3 spindle, 12 rpm, at 25°C) and viscosity of a 2 % polymer solution was equal to 50 cP (measured using Brookfield viscometer model DV-III, # 2 spindle, 30 rpm, at 25°C). Molecular weight of this polymer (Mw) is equal to 1,050,000 daltons.

Example 9

ASA emulsions were prepared with polymers from Examples 7 and 8 at a 1/0.1 ASA/polymer ratio. Concentration of ASA during the emulsification was equal to 3.85 wt. %. ASA emulsions were prepared, and handsheets were made and tested as it was described in Example 3.

Table 7. ASA Emulsion Particle Size Distribution

Polymer ID	ASA/Polymer Ratio	Median Particle Size (microns)	Percent of Particles Under 1 micron (%)	Size Under Which Are 90 % of Particles (micron)
Example 7 (comparative)	1/0.1	1.182	43.4	2.913
Example 8	1/0.1	0.773	59.8	2.412

7d

Table 8. Sizing Efficiency of ASA Emulsion

Polymer ID	Polymer Description	ASA/Polymer Ratio	Sizing (sec) 3 lb/T ASA
Example 7 (comparative)	High MW Copolymer	1/0.1	131
Example 8	High MW Terpolymer	1/0.1	332

In Table 7 It is shown that an ASA emulsion prepared with the polymer from Example 8 has smaller median particle size than an emulsion prepared with the polymer from

Example 7 . As it is shown in Table 8, sizing obtained with ASA emulsified Example 8 is significantly higher than sizing obtained with ASA emulsified with Example 7 .

Example 10

A high molecular weight 90/10/5 mole % acrylamide/[2-(methylacryloyloxy)ethyl]trimethylammonium chloride/2,3-dihydroxypropyl methacrylate (AMD/Q6/DHPMA) terpolymer was prepared by a free radical co-polymerization. The polymerization process was carried out by simultaneous, continuous addition of ammonium persulfate and monomer solutions to a reaction vessel that contained deionized water and chelating agent buffered with malic acid. The monomer solution was prepared by mixing 40.93 parts of 52.96 % acrylamide solution, 9.93 parts of 75 % Q6 solution, 2.87 parts of 100 % DHPMA, and 58.66 parts of deionized water. The pH of this solution was adjusted from 4.9 to 4.05 with 0.6 parts of 20 % malic acid solution. The monomer solution was sparged with nitrogen for an hour before addition. The reactor vessel solution was prepared by mixing 278.65 parts of deionized water and 0.27 parts of 40 % pentasodium diethylenepentaacetate. The pH of the reactor vessel solution was adjusted from 10.15 to 3.80 with 0.38 parts of 20 % malic acid solution. The latter solution was sparged with nitrogen for an hour prior to addition.

74

The Initiator solution was prepared by addition of 0.26 parts of ammonium persulfate into 7.99 parts of deionized water. This solution was sparged with nitrogen for half an hour prior to use. The addition of monomer solution and ammonium persulfate solution to the reactor vessel was carried out over 2.25 hr and 2.5 hr, respectively. The polymerization reaction was performed at 65 °C. The reaction solution was maintained under the nitrogen purge throughout the course of reaction.

The pH of final product was equal to 3.16, bulk viscosity was equal to 920 cP (measured using Brookfield viscometer model DV-III, # 3 spindle, 12 rpm, at 25°C), and viscosity of a 2 % polymer solution was equal to 39 cP (measured using Brookfield viscometer model DV-III, # 2 spindle, 30 rpm, at 25°C).

Example 11

ASA emulsions were prepared with polymers from Examples 7 , 8 and 10 at a 1/0.1 ASA/polymer ratio. Concentration of ASA during the emulsification was equal to 7.4 wt. %. ASA emulsions were prepared as it was described in Example 3, except that 7.4 grams of ASA was added to 92.6 g of a 0.8 wt % polymer solution. Handsheets were made and tested as it was described in Example 3.

Table 9. ASA Emulsion Particle Size Distribution

Polymer ID	ASA/Polymer Ratio	ASA Concentration (%)	Median Particle Size (microns)	Percent of Particles Under 1 micron (%)	Size Under Which Are 90 % of Particles (micron)
Example 7 (comparative)	1/0.1	7.4	0.909	55	2.153
Example 8	1/0.1	7.4	0.702	66.5	1.990
Example 10	1/0.1	7.4	0.714	65.7	1.942

26

Table 10. Sizing Efficiency of ASA Emulsion (Examples 4 and 5)

Polymer ID	Polymer Description	ASA/Polymer Ratio	Sizing (sec) 3 lb/T ASA
Example 7 (comparative)	High MW Copolymer	1/0.1	208
Example 8	High MW Terpolymer	1/0.1	349
Example 10	High MW Terpolymer	1/0.1	327

In Table 9 it is shown that ASA emulsions prepared with polymers from Example 8 and 10 have smaller median particle size than the emulsion prepared with the polymer from Example 7. As it is shown in Table 10, sizing obtained with ASA emulsified with polymers from Examples 8 and 10 is significantly higher than sizing obtained with ASA emulsified with the polymer from Example 7.

Although the present invention has been described in detail with reference to certain preferred versions thereof, other variations are possible. Therefore, the spirit and scope of the appended claims should not be limited to the description of the versions contained therein.

26

27

WHAT IS CLAIMED IS

1. A cationic polymer useful as a papermaking additive, which is obtained by copolymerizing

(1) a vinyl monomer selected from the group consisting of the formula(I), formula (Ia), and combinations thereof, wherein formula (I) and formula (Ia) is as follows:



wherein R_1 is a hydrogen atom or a methyl group, A is an oxygen atom or NH group, n is 2 or 3, R_2 and R_3 are each a methyl group or an ethyl group and X is a chlorine atom, a bromine atom, or X^- is a methyl sulfate ion; and

(2) a vinyl monomer of the formula:



wherein R_4 is a hydrogen atom or a methyl group; and

(3) a vinyl monomer selected from the group consisting of formula (III), (IIIa), and combinations thereof, wherein formula (III) and (IIIa) is as follows:



wherein R_5 and R_6 is a hydrogen atom or a methyl group, n is 1-4, inclusive and m is 1 or 2.

2. The polymer of Claim 1, wherein the polymer a cationic charge of at least 1 to 99 mole %.

3. The polymer of Claim 1, wherein the polymer has a 2-hydroxyethyl methacrylate ranging from 1 to 30 mole percent.

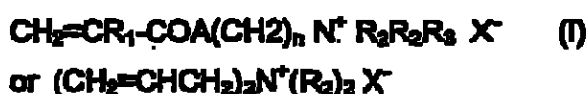
4. The polymer of Claim 1, wherein the polymer has a molecular weight ranging from 10,000 to 3,000,000 daltons average molecular weight.

28

5. The polymer of Claim 1, wherein the polymer is crosslinked or branched.

6. An amphoteric polymer useful as a papermaking additive, which is obtained by copolymerizing

(1) a vinyl monomer of the formula:



wherein R_1 is a hydrogen atom or a methyl group, A is an oxygen atom or NH group, n is 2 or 3, R_2 and R_3 are each a methyl group or an ethyl group and X is a chlorine atom, a bromine atom, or X^- is a methyl sulfate ion; and

(2) a vinyl monomer of the formula:



wherein R_4 is a hydrogen atom or a methyl group, and

(3) a vinyl monomer of the formula:



wherein R_5 and R_6 is a hydrogen atom or a methyl group and n is 1 or 4 and m is 1 or 2; and

(4) an anionic vinyl monomer of the formula:



wherein R_7 is a hydrogen atom or a methyl group, and R_8 is a hydrogen atom, an alkali metal, ammonium group.

7. Polymer of Claim 6, wherein the polymer has an anionic charge ranging from 0-40 mole percent.

8. A method comprising

(a) providing paper stock;

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

(b) adding to the paper stock a composition comprising:

(i) synthetic sizing agent, and

(ii) a polymer including a cationic polymer useful as a paper additive, which is obtained by copolymerizing

(1) a vinyl monomer of the formula:



wherein R_1 is a hydrogen atom or a methyl group, A is an oxygen atom or NH group, n is 2 or 3, R_2 and R_3 are each a methyl group or an ethyl group and X is a chlorine atom, a bromine atom, or X^- is a methyl sulfate ion; and

(2) a vinyl monomer of the formula:



wherein R_4 is a hydrogen atom or a methyl group, and

(3) a vinyl monomer of the formula:



wherein R_5 and R_6 is a hydrogen atom or a methyl group and n is 1-4, inclusive and m is 1 or 2. (III) water or starch solution, and

(c) forming a web from said paper stock,

wherein the web exhibits an improved sizing efficiency as compared to a web made without the cationic polymer.

9. The method of Claim 8, wherein the polymer a cationic charge of at least 1 to 99 mole %.

10. The method of Claim 8, wherein the polymer has a 2-hydroxyethyl methacrylate ranging from 1 to 30 mole percent.

11. The method of Claim 8, wherein the synthetic sizing agent:polymer is added at a weight ratio ranging from 1:0.05 to 1:1.

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

12. The method of Claim 8, wherein the synthetic sizing agent is emulsified.

13. The method of Claim 8, wherein the synthetic sizing agent is selected from the group consisting of alkenyl succinic anhydride, alkyl ketene dimer, alkeno ketene dimers, alkyl isocyanates, alkyl anhydrides, and combinations thereof.

14. The method of Claim 8, wherein the synthetic sizing agent is added in conjunction with the cationic polymer.

15. The method of Claim 8, wherein the temperature is ranges from 20 C to 40 C.

16. The method of Claim 8, wherein the synthetic sizing agent is added as an emulsion containing polymers or an emulsion containing polymers and starch.

17. The method of Claim 8, wherein the sizing efficiency: resistance of water to paper is increased, as determined by the ink penetration test or the Cobb test

18. The method of Claim 8, wherein the synthetic sizing agent added as a sizing emulsion containing surfactant and the emulsion is prepared under low shear conditions.

19. The method of Claim 8, wherein the synthetic sizing agent is added as a sizing emulsion containing surfactant and the emulsion is prepared under high shear conditions.

20. The method of Claim 8, wherein the sizing efficiency improvement ranges from 10 to 200 percent more, as compared to when the paper is prepared without the polymer.

21. Paper made from the method of Claim 8, wherein the paper has a ink penetration ranging from 50 to 1500 seconds.

22. Paper made from the method of Claim 8, wherein the paper has a cobb value ranging from 15 to 200 grams/m²

23. The method of Claim 8, wherein the synthetic sizing agent is applied at a dosage ranging from 0.1 kg/metric ton to 10 kg/metric ton, or 0.5 to 5, most or from 1 to 4.

24. A method comprising:

5

(a) providing paper stock;

(b) adding to the paper stock a composition comprising:

(i) a synthetic sizing agent, and

(ii) an amphoteric polymer useful as a paper additive, which

is obtained by copolymerizing

10

(1) a vinyl monomer of the formula:



wherein R_1 is a hydrogen atom or a methyl group, A is an oxygen atom or NH group, n is 2 or 3, R_2 and R_3 are each a methyl group or an ethyl group and X is a chlorine atom, a bromine atom, or X^- is a methyl sulfate ion; and

15

(2) a vinyl monomer of the formula:



20

wherein R_4 is a hydrogen atom or a methyl group, and

(3) a vinyl monomer of the formula:



25

wherein R_5 and R_6 is a hydrogen atom or a methyl group and n is 1 or 4 and m is 1 or 2

(4) an anionic vinyl monomer of the formula:



30

wherein R_7 is a hydrogen atom or a methyl group, and R_8 is a hydrogen atom, an alkali metal, ammonium group.

(iii) water or starch solution, and

(c) forming a web from said paper stock,

5 wherein the web exhibits an improved sizing efficiency as compared to a web made without the amphoteric polymer.

25. A method for making a cationic polymer useful as a paper additive

wherein the method comprises copolymerizing

10 (1) a vinyl monomer of the formula:



15 wherein R_1 is a hydrogen atom or a methyl group, A is an oxygen atom or NH group, n is 2 or 3, R_2 and R_3 are each a methyl group or an ethyl group and X is a chlorine atom, a bromine atom, or X^- is a methyl sulfate ion; and

(2) a vinyl monomer of the formula:



20

wherein R_4 is a hydrogen atom or a methyl group, and

(3) a vinyl monomer of the formula:



25

wherein R_5 and R_6 is a hydrogen atom or a methyl group, n is 1-4, inclusive, and m is 1 or 2.

26. A method for making an amphoteric polymer useful as a paper additive

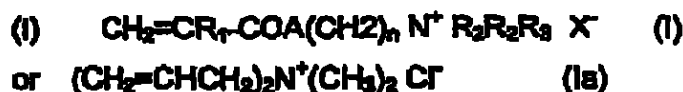
30

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

82

- 34 -

(1) a vinyl monomer of the formula:



5 wherein R_1 is a hydrogen atom or a methyl group, A is an oxygen atom or NH group, n is 2 or 3, R_2 and R_3 are each a methyl group or an ethyl group and X is a chlorine atom, a bromine atom, or X^- is a methyl sulfate ion; and

(2) a vinyl monomer of the formula:



wherein R_4 is a hydrogen atom or a methyl group, and

(3) a vinyl monomer of the formula:



wherein R_5 and R_6 is a hydrogen atom or a methyl group, n is 1 or 4 and m is 1 or 2.

27. A method comprising

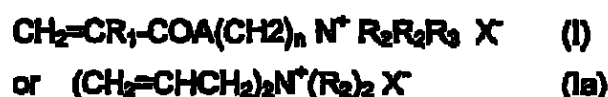
20 (a) providing paper stock;

(b) forming a web from said paper stock,

(c) adding to the web a composition comprising:

(i) alkenyl succinic anhydride, and

(ii) a cationic polymer useful as a paper additive (1) a vinyl
25 monomer of the formula:



30 wherein R_1 is a hydrogen atom or a methyl group, A is an oxygen atom or NH group, n is 2 or 3, R_2 and R_3 are each a methyl group or an

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

83

84

ethyl group and X is a chlorine atom, a bromine atom, or X⁻ is a methyl sulfate ion; and

(2) a vinyl monomer of the formula:



5

wherein R₄ is a hydrogen atom or a methyl group, and

(3) a vinyl monomer of the formula:



10

wherein R₅ and R₆ is a hydrogen atom or a methyl group, n is 1-4, inclusive and m is 2 or 3.

(III) water or starch solution.

28. A method comprising:

15

(a) providing paper stock;

(b) forming a web from said paper stock,

(c) adding to the web a composition comprising:

(i) alkenyl succinic anhydride, and

(ii) an amphoteric polymer useful as a paper additive (1)

20

a vinyl monomer of the formula:



25

wherein R₁ is a hydrogen atom or a methyl group, A is an oxygen atom or NH group, n is 2 or 3, R₂ and R₃ are each a methyl group or an ethyl group and X is a chlorine atom, a bromine atom, or X⁻ is a methyl sulfate ion; and

(2) a vinyl monomer of the formula:



30

wherein R₄ is a hydrogen atom or a methyl group, and

84

85

(3) a vinyl monomer of the formula:



wherein R_5 and R_6 is a hydrogen atom or a methyl group, n is 1 or 4 and
5 m is 1 or 2.

(4) an anionic vinyl monomer of the formula:



wherein R_7 is a hydrogen atom or a methyl group, and R_8 is a
10 hydrogen atom, an alkali metal, ammonium group.

(iii) water or starch solution.

29. The process of Claim 28, wherein the paper is further treated
with polymers selected from the group consisting of anionic polymers,
nonionic polymers, and combinations thereof.

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

95

86

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F220/56 C08F220/28 C08F220/36 C08F226/02 D21H17/37

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F D21H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 735 186 A (JAPAN PMC CORPORATION) 2 October 1996 (1996-10-02) claims 1,11; tables 1,2	1-32
A	EP 0 364 175 A (KYORITSU YUKI CO. LTD) 18 April 1990 (1990-04-18) claims 1,4; example 2	1-32
A	US 2004/084162 A1 (SHANNON THOMAS GERARD ET AL) 6 May 2004 (2004-05-06) claims 1,8,16	1-32
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 243 (C-1058), 17 May 1993 (1993-05-17) - & JP 04 370295 A (MITSUI TOATSU CHEM INC), 22 December 1992 (1992-12-22) abstract	1-32
-/-		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 August 2005

Date of mailing of the international search report

12/08/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5518 Patentkan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 apo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kra11, G

86

87

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 134 (C-0701), 14 March 1990 (1990-03-14) & JP 02 008207 A (HARIMA CHEM INC), 11 January 1990 (1990-01-11) abstract 	1-32

87

88

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0735186	A	02-10-1996	JP 8269890 A	15-10-1996
			CA 2172756 A1	01-10-1996
			CN 1138646 A ,C	25-12-1996
			EP 0735186 A2	02-10-1996
			KR 187902 B1	01-06-1999
			US 5698627 A	16-12-1997
EP 0364175	A	18-04-1990	JP 2028242 C	19-03-1996
			JP 2105809 A	18-04-1990
			JP 6051755 B	06-07-1994
			EP 0364175 A2	18-04-1990
			KR 9705477 B1	16-04-1997
			US 5006590 A	09-04-1991
US 2004084162	A1	06-05-2004	AU 2003286629 A1	03-06-2004
			CA 2503751 A1	27-05-2004
			EP 1558809 A2	03-08-2005
			WO 2004044319 A2	27-05-2004
JP 04370295	A	22-12-1992	JP 3075589 B2	14-08-2000
			CA 2065282 A1	29-12-1991
			DE 69109639 D1	14-06-1995
			DE 69109639 T2	07-09-1995
			EP 0489930 A1	17-06-1992
			WO 9200417 A1	09-01-1992
			KR 9509738 B1	26-08-1995
			KR 9511186 B1	29-09-1995
JP 02008207	A	11-01-1990	NONE	

88

PCT
PETITORIO

El abajo firmante, pide que la presente Solicitud Internacional sea tramitada de conformidad con el Tratado de Cooperación en materia de Patentes.

Para uno de la Oficina receptora únicamente

Solicitud Internacional No.
Fecha de radiación internacional
Nombre de la oficina receptora y "Solicitud Internacional PCT".
Referencia al expediente del solicitante o del mandatario (si se desea) (como máximo, 12 caracteres) CH-8247PCT

Recuadro No. I título de la invención	
POLÍMEROS CATIONICOS QUE CONTIENEN 2-HIDROXIETIL-METACRILICO COMO PROMOTORES PARA ENCOLADO CON ANA	
Recuadro No. II SOLICITANTE ☐ Esta persona también es inventor	
Nombre y dirección: (apellido seguido del nombre; si se trata de una persona jurídica, la designación oficial completa. En la dirección deben figurar el código postal y el nombre del país. El país de la dirección indicada en este recuadro, es el Estado de domicilio del solicitante si no se indica más abajo El Estado de domicilio).	No. de teléfono: 412-809-2232
LANXESS CORPORATION 111 RIDC Park West Drive Pittsburg, PA 15275-1112 Estados Unidos de América	No. de facsimile 412-809-1054
	No. de teleimpresora
	No. de registro del solicitante en la Oficina
Estado de nacionalidad (nombre del Estado) US	Estado de domicilio: US
Esta persona es solicitante para propósitos de ☐ todos los Estados designados ☒ todos los Estados designados salvo los Estados Unidos de América ☐ los Estados Unidos de América únicamente ☐ los Estados indicados en el recuadro suplementario	
Recuadro No. III OTRO(S) SOLICITANTE(S) Y/O (OTRO(S) INVENTOR(ES)	
Nombre y dirección: (Apellido seguido del nombre; en caso de una persona jurídica, la designación oficial completa. En la dirección deben figurar el código postal y el nombre del país. El país de la dirección indicada en este recuadro, es el estado de domicilio del solicitante si no se indica más abajo el Estado de domicilio).	Esta persona es, ☐ Solicitante únicamente ☒ Solicitante e inventor ☐ Inventor únicamente (si se marca esta casilla, no se debe rellenar lo que sigue).
PAWLOWSKA, Lucyna 21 Byrd Road Norwalk, CT 06850 Estados Unidos de América	No. de registro del solicitante en la Oficina
Estado de nacionalidad: (nombre del Estado) US	Estado de domicilio: (nombre del Estado) US
Esta persona es solicitante para los propósitos de ☐ todos los Estados designados ☐ todos los Estados designados salvo los Estados Unidos de América ☒ los Estados Unidos de América únicamente ☐ los Estados indicados en el recuadro suplementario	
☒ Los demás solicitantes y/o (demás) inventores se indican en una hoja a continuación.	
Recuadro No. IV MANDATARIO O REPRESENTANTE COMÚN; O DIRECCIÓN PARA LA CORRESPONDENCIA	
La persona abajo identificada, se designa/ha sido designada para actuar en nombre del(los) solicitante(s) ante las autoridades internacionales competentes como: ☒ mandatario ☐ representante común	
Nombre y dirección: (apellido seguido del nombre, si se trata de una persona jurídica, la designación oficial completa. En la dirección deben figurar el código postal y el nombre del país)	No. de teléfono 412-809-2232
VAN EYL, Diderico; SENG, Jennifer R.; DENESVICH, Jill LANXESS Corporation Law & Intellectual Property Department 111 RIDC Park West Drive Pittsburgh, PA 15275-1112 Estados Unidos de América	Nombre de facsimile 412-809-1054
	No. de teleimpresora
	No. de registro del solicitante con la Oficina 34,861
☐ Dirección para la correspondencia: Márquese esta casilla cuando no se nombre/ haya nombrado ningún mandatario o representante común y el espacio de arriba se utilice en su lugar para indicar una dirección especial a la que deba enviarse la correspondencia	

Continuación de Recurso No. III OTRO(S) SOLICITANTE(S) Y/U OTRO(S) INVENTOR(ES)
 Si ninguno de los siguientes sub-recuadros se usa, esta hoja no deberá ser incluida en el peticionario

90

Nombre y dirección: (Apellido seguido del nombre; en caso de una persona jurídica, la designación oficial completa. En la dirección deben figurar el código postal y el nombre del país. El país de la dirección indicada en este recuadro, es el estado de domicilio del solicitante si no se indica más abajo el Estado de domicilio.

PROVERB, Robert
 306 Rail Tree Hill Road
 Woodbury, CT 06798
 Estados Unidos de América

Esta persona es,

- ☐ Solicitante únicamente
☒ Solicitante e inventor

☐ Inventor únicamente (si se marca esta casilla, no se debe rellenar lo que sigue).

No. de registro del solicitante con la Oficina

Estado de nacionalidad: (nombre del Estado)
 US

Estado de domicilio: (nombre del Estado)
 US

Esta persona es solicitante para propósitos de ☐ todos los Estados Designados ☐ todos los Estados designados salvo los Estados Unidos de América ☒ los Estados Unidos de América únicamente ☐ los Estados indicados en el recuadro suplementario

Nombre y dirección: (Apellido seguido del nombre; en caso de una persona jurídica, la designación oficial completa. En la dirección deben figurar el código postal y el nombre del país. El país de la dirección indicada en este recuadro, es el estado de domicilio del solicitante si no se indica más abajo el Estado de domicilio.

Esta persona es,

- ☐ Solicitante únicamente
☐ Solicitante e inventor

☐ Inventor únicamente (si se marca esta casilla, no se debe rellenar lo que sigue).

No. de registro del solicitante en la Oficina

Estado de nacionalidad: (nombre del Estado)

Estado de domicilio: (nombre del Estado)

Esta persona es solicitante para propósitos de ☐ todos los Estados Designados ☐ todos los Estados designados salvo los Estados Unidos de América ☐ los Estados Unidos de América únicamente ☐ los Estados indicados en el recuadro suplementario

Nombre y dirección: (Apellido seguido del nombre; en caso de una persona jurídica, la designación oficial completa. En la dirección deben figurar el código postal y el nombre del país. El país de la dirección indicada en este recuadro, es el estado de domicilio del solicitante si no se indica más abajo el Estado de domicilio.

Esta persona es,

- ☐ Solicitante únicamente
☐ Solicitante e inventor

☐ Inventor únicamente (si se marca esta casilla, no se debe rellenar lo que sigue).

No. de registro del solicitante en la Oficina

Estado de nacionalidad: (nombre del Estado)

Estado de domicilio: (nombre del Estado)

Esta persona es solicitante para propósitos de ☐ todos los Estados Designados ☐ todos los Estados designados salvo los Estados Unidos de América ☐ los Estados Unidos de América únicamente ☐ los Estados indicados en el recuadro suplementario

Nombre y dirección: (Apellido seguido del nombre; en caso de una persona jurídica, la designación oficial completa. En la dirección deben figurar el código postal y el nombre del país. El país de la dirección indicada en este recuadro, es el estado de domicilio del solicitante si no se indica más abajo el Estado de domicilio.

Esta persona es,

- ☐ Solicitante únicamente
☐ Solicitante e inventor

☐ Inventor únicamente (si se marca esta casilla, no se debe rellenar lo que sigue).

No. de registro del solicitante en la Oficina

Estado de nacionalidad: (nombre del Estado)

Estado de domicilio: (nombre del Estado)

Esta persona es solicitante para propósitos de ☐ todos los Estados Designados ☐ todos los Estados designados salvo los Estados Unidos de América ☐ los Estados Unidos de América únicamente ☐ los Estados indicados en el recuadro suplementario

☐ Otros solicitantes y/o (otros) inventores se indican en otra hoja o continuación

90

Recurso No. IX LISTA DE VERIFICACIÓN; IDIOMA DE RADICACION											
La presente solicitud internacional contiene: La solicitud internacional contiene: a. En formato de papel, el siguiente número de hojas: <table><tr><td>petitorio (incluidas las hojas de declaración)</td><td>4</td></tr><tr><td>descripción (excluida la parte de lista de secuencias y/o tablas relacionadas con ellas):</td><td>27</td></tr><tr><td>Reivindicaciones:</td><td>9</td></tr><tr><td>resumen:</td><td>1</td></tr><tr><td>dibujo:</td><td></td></tr></table> Número subtotal de hojas: 41 hojas Lista de secuencias Tablas relacionadas con ellas: (para ambos, número real de hojas, si se radicaron en formato de papel, si o no también se radicaron en formato legible por computador; ver c) abajo) Número total de hojas: 41 hojas b) ☐ Solamente en formato legible en computador (sección 801 (a) (ii)) i) ☐ Listado de secuencias ii) ☐ Tablas relacionadas con ellas c) ☐ También forma legible en computador (sección 801 (a) (ii)) i) ☐ Listado de secuencias ii) ☐ Tablas relacionadas con ellas Tipo y número de soportes (disquete, CD-ROM, CD-R o otros) en los cuales está contenido lo: ☐ Listado de secuencias ☐ Tablas relacionadas con ellas (las copias adicionales se deben de indicar bajo los puntos 9. ii) y/o 10 ii), en la columna de la derecha):	petitorio (incluidas las hojas de declaración)	4	descripción (excluida la parte de lista de secuencias y/o tablas relacionadas con ellas):	27	Reivindicaciones:	9	resumen:	1	dibujo:		La presente solicitud internacional va acompañada de(los) siguiente(s) punto(s) (marque las casillas que procedan e indique en la columna de la derecha, el número de cada punto): 1. ☒ Hoja de cálculo de tasas : 2. ☒ Poder separado original del abogado : 3. ☒ Poder general original del abogado : 4. ☐ Copia del poder general del abogado; número de referencia, si hay alguno : 5. ☐ Declaración explicativa de la ausencia de firma : 6. ☐ Documento(s) de prioridad identificado(s) en el Recurso No. VI como punto o puntos..... : 7. ☐ Traducción de la solicitud internacional al (idioma)..... : 8. ☐ Indicações separadas relativas a microorganismos depositados u otro material biológico 9. ☐ Lista de secuencias en formato legible (indicar el tipo y el número de soportes i) ☐ Copia presentada para la búsqueda internacional según la Regla 13er sólo (y no como parte de la solicitud internacional) ii) ☐ (sólo cuando se ha marcado la casilla b) i) o a) i) en la columna de la izquierda) copias adicionales, incluyendo, cuando proceda, la copia para los propósitos de la búsqueda internacional según la Regla 13er iii) ☐ Junto a la declaración que proceda sobre la identidad de la copia o copias con la lista de secuencias mencionadas en la columna de la izquierda 10. ☐ Tablas en forma legible en computador Relacionadas con la lista de secuencias (indicar el tipo y número de soportes) i) ☐ Copia presentada para los propósitos de la búsqueda internacional bajo la sección 802 (b-quarter) solamente (y no como parte de la solicitud internacional) ii) ☐ (solamente donde la casilla (b)(ii) o (c)(ii) se marque en la columna de la izquierda incluyendo copias adicionales, donde proceda, la copia para los propósitos de la búsqueda internacional bajo la sección 802 (b-quarter). iii) ☐ Junto con la declaración relevante como la identidad de la copia o copias con las tablas mencionadas en la columna de la izquierda 11. ☐ Otros (especificar)
petitorio (incluidas las hojas de declaración)	4										
descripción (excluida la parte de lista de secuencias y/o tablas relacionadas con ellas):	27										
Reivindicaciones:	9										
resumen:	1										
dibujo:											
Figura de los dibujos que debe acompañar el resumen:											
Idioma de radicación de la solicitud internacional Inglés											
Recurso No. X FIRMA DEL SOLICITANTE O DEL MANDATARIO O DEL REPRESENTANTE COMÚN											
Junto a cada firma, indicar el nombre del firmante y la capacidad en la cual firma la persona (si tal capacidad no es obvia al leer el petitorio).											
Dilectio van Hyl, agente											
Para uso de la Oficina receptora únicamente											
1. Fecha efectiva de recepción de la pretendida solicitud internacional: 15 JUN 2004 (15.06.2004)	2. Dibujos:										
3. Fecha corregida de recepción efectiva en razón de la recepción Ulterior pero dentro del plazo, de documentos o de dibujos que Completen la pretendida solicitud internacional:	☐ recibidos:										
4. Fecha de recepción, dentro del plazo, de las correcciones Requeridas según el Artículo 11.(2) del PCT:	☐ no recibidos										
5. Autoridad internacional de búsqueda (si una o mas son competentes): ISA /	6. ☐ Transmisión de la copia para la Búsqueda diferida hasta que se Pague la tasa de búsqueda.										
Fecha de recepción de la copia registrada por la Oficina Internacional:											
Para uso de la Oficina Internacional únicamente											
Forma PCT/RO/101 (última hoja) (Enero de 2004)											
Ver las Notas al formulario del petitorio											

PCT

HOJA DE CÁLCULO DE HONORARIOS
Anexo a la solicitud

Para uso de la Oficina receptora únicamente

Solicitud internacional No.

Referencia de radicación
Del solicitante o agente

CH-8247PCT

Fecha de timbre de la oficina receptora

Solicitante

LANXESS CORPORATION

CÁLCULO DE HONORARIOS PRESCRITOS

1. HONORARIOS DE TRANSMISIÓN..... 300.00 T

2. HONORARIOS DE BÚSQUEDA..... 2.075.00 S

Búsqueda internacional llevada a cabo por: EPO
(Si dos o más autoridades de búsqueda internacional son competentes para
llevar a cabo la búsqueda internacional, indicar el nombre de la autoridad que se escoge
Para llevar a cabo la búsqueda internacional)

3. HONORARIOS DE RADICACIÓN INTERNACIONAL

Cuando el ítem (a) y/o (c) del recuadro No. IX aplica, entrar el número subtotal de hojas
Cuando el ítem (b) y (c) del recuadro No. IX, No aplica, entrar el número total de hojas

} 41

11 primeras 30 hojas 1.211.00 11

12 $\frac{11}{\text{Número de hojas en exceso De 30}} \times \frac{13.00}{\text{Honorarios por hoja}} = 143.00$ 12

13 Componentes adicionales (así como el se radican Listas y/o tablas
relacionadas con estas en forma Látido por computador bajo la sección
801 (a) (i), o ambas en esta forma y sobre papel bajo la sección 801 (a) (ii):

400 X 13

Honorarios por hoja

Cantidades adicionales entradas en 11, 12 e 13 y entrada total en 1 1.354.00 1

(Los solicitantes de ciertos estados tienen derecho a una reducción de 75% de los honorarios
de radicación internacional. Cuando el solicitante tiene (o todos Los solicitantes tienen) este
derecho, el total que se entrará en 1 es el 25 % de los honorarios de radicación internacional)

4. HONORARIOS POR DOCUMENTO PRIORITARIO..... 15.00 P

5. HONORARIOS TOTALES POR PAGAR
Cantidades adicionales entradas en T, S, I y P, y total entrado en el recuadro TOTAL

USD 3.744.00

TOTAL

MODO DE PAGO

☒ Acreditación o cargo a cuenta
De depósito (ver más abajo) ☐ orden postal de dinero ☐ efectivo ☐ cheque
☐ Cheque ☐ giro bancario ☐ otro fiscal ☐ otros (especificar)

AUTORIZACIÓN PARA CARGAR A CUENTA DE DEPÓSITO O CRÉDITO

(Este modo de pago puede no estar disponible en todas las oficinas receptoras)

Oficina receptora: RO/US

☒ Autorización para cargar el total de los honorarios indicados antes

Cuenta de depósito No.: 50-2527

☒ (Esta casilla de control se puede marcar solamente si las condiciones Para la
cuenta de depósito de la oficina receptora lo permiten) autorización para cargar
cualquier deficiencia o crédito, cualquier sobrepago en los honorarios indicados antes.

Fecha: 19 Abril 2005

Nombre: Diderico van Eyl, Reg. No. 38.841

☒ Autorización para cargar los honorarios por documento prioritario

Firma:

PODER GENERAL DEL ABOGADO

(para algunas solicitudes internacionales radicadas bajo el Tratado de Cooperación de Patentes)

(PCT Regla 90.5)

La persona (s) abajo firmante:

(apellido seguido del primer nombre; para una entidad legal, la designación oficial completa. La dirección debe incluir el código postal y el nombre del país)

Lucyna Pawlowska
21 Byrd Road
Norwalk, CT 06850

Robert Proverb
306 Rafi Tree Hill Road
Woodbury, CT 06798

Por este medio (designar) a las siguientes personas como



agente



representante común

Nombre y dirección

(apellido seguido del primer nombre; para una entidad legal, la designación oficial completa. La dirección debe incluir el código postal y el nombre del país)

Diderico van Eyl
LANXESS Corporation
Law & Intellectual Property Department
111 RIDC Park West Drive
Pittsburgh, PA 15275-1112

Para representar el antes firmante



todas las autoridades internacionales competentes



solamente la autoridad de búsqueda internacional



solamente la autoridad examinadora preliminar internacional

en conexión con cualquiera y todas las solicitudes internacionales radicadas por los abajo firmantes con la siguiente oficina

U.S.A.

como oficina receptora y para hacer o recibir pagos

en nombre de los abajo firmantes

Firmas del solicitante(s) (cuando hay varias personas, cada una de ellas debe firmar, cerca de la firma, indicar el nombre de la persona que firma y la calidad en la que la persona firma, si tal calidad no es obvia a partir de la lectura de este documento)

Lucyna Pawlowska

4/11/05

Fecha

Robert Proverb

11 Agosto 05

Fecha

Fecha: _____

95

PCT

PODER DEL ABOGADO

(para algunas solicitudes internacionales radicadas bajo el Tratado de Cooperación de Patentes)

(PCT Regla 90.4)

El solicitante(s) abajo firmante (los nombres se deben indicar como aparecen en la solicitud)

LANXESS Corporation
Law & Intellectual Property Department
111 RIDC Park West Drive
Pittsburgh, PA 15275-1112

Por este medio (designan) a las siguientes personas como



agente



representante común

Nombre y dirección

(apellido seguido del primer nombre; para una entidad legal, la designación oficial completa. La dirección debe incluir el código postal y el nombre del país)

Diderico van Eyl
LANXESS Corporation
Law & Intellectual Property Department
111 RIDC Park West Drive
Pittsburgh, PA 15275-1112

Para representar al antes firmante
competentes



todas las autoridades internacionales



solamente la autoridad de búsqueda internacional



solamente la autoridad examinadora preliminar

internacional

en conexión con la solicitud internacional abajo identificada

Título de la invención: Polímeros Catiónicos que Contienen 2-Hidroxiethyl Metacrílico como
Promotores Para Encoado con ASA
Referencia de radicación del solicitante o agente: CH8247/MD02-49

Número de solicitud internacional (si ya está disponible):

Radicado con la siguiente oficina

Oficina receptora: U.S.A.

como oficina que

recibe y para hacer o recibir los pagos en nombre de los abajo firmantes

Firmas del solicitante(s) (cuando hay varios solicitantes, cada uno de ellos debe firmar, cerca de la firma, indicar el nombre de la persona que firma y la entidad en la que la persona firma, si tal entidad no es obvia a partir de la lectura de este documento)

Marcy L. Tanaglia
Vicepresidente, Consejo General
Y Secretaria

Fecha: 3/23/2005

96

POLÍMEROS CATIÓNICOS QUE CONTIENEN 2-HIDROXIETIL-METACRÍLICO
COMO PR M TORES PARA ENCOLADO CON ASA

ANTECEDENTES

La presente invención se refiere a polímeros que son útiles en aditivos para papel.

"El encolado" según se aplica al papel, se refiere a la habilidad de los sustratos fibrosos para resistir a la humedad o a la penetración de un líquido dentro de la hoja de papel. Las dispersiones acuosas de anhídrido alquenilsuccínico (ASA) agentes de encolado reactivo a la celulosa han sido ampliamente utilizadas en la industria de papel y tableros por algunos años, para encolar una amplia variedad de grados que incluyen grados de impresión y escritura y grados de tableros blanqueados y no blanqueados. Las emulsiones de celulosa reactiva anhídrido alquenilsuccínico imparten propiedades hidrofóbicas al papel y los productos de tablero.

Los productos químicos utilizados para lograr propiedades de encolado se conocen bien sea como encolados internos o encolados de superficie. Los encolados internos pueden ser bien sea a base de resina o encolados sintéticos tales como anhídrido alquenilsuccínico, u otros materiales. Los encolados internos se agregan a la pulpa del papel antes de la formación de la hoja. Los encolados de superficie son agentes de encolado que se agregan después que se ha formado la hoja de papel, mas generalmente por encolado a presión, aunque también se puede utilizar aplicaciones por rociado.

Un agente sintético de encolado como el anhídrido alquenilsuccínico, es un agente de encolado que se aplica ordinariamente dispersándolo en una sustancia catiónica o anfoterita hidrofílica tal como almidón o un polímero. Las emulsiones de encolado de anhídrido alquenilsuccínico dispersado en el polímero o el almidón se agregan a la lechada de la pulpa antes de la formación de un entramado de papel. Este tipo de adición de las emulsiones de encolado de anhídrido alquenilsuccínico a los sistemas para hacer papel comúnmente se denomina adición en terminado húmedo o adición interna de anhídrido alquenilsuccínico.

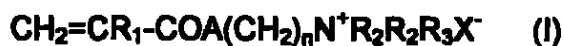
Los fabricantes de papel se beneficiarían de un polímero catiónico o anfotérico que sea diferente de los polímeros conocidos y, preferiblemente, que también mejora la eficiencia de encolado de los productos de papel. Desafortunadamente los métodos conocidos y las composiciones han impedido a los fabricantes de papel alcanzar esta meta. Las composiciones conocidas y los métodos requieren una cantidad indebidamente grande de materiales para encolar productos de papel. Los fabricantes de papel están bajo presión para mejorar la eficiencia del encolado y, como tal, hay una necesidad presente de desarrollar productos y métodos que mejoren la eficiencia del encolado.

Por las razones anteriores, hay una necesidad de desarrollar un aditivo para papel que mejore la eficiencia de encolado de los productos de papel.

RESUMEN

La invención se refiere a un polímero catiónico útil como un aditivo en la fabricación de papel, el cual se obtiene por co-polimerización de:

- (1) Un monómero vinilo de la fórmula:



En donde R_1 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo, A es un átomo de oxigeno o un grupo NH, n es 2 o 3, R_2 y R_3 son cada uno un grupo metilo o un grupo etilo y X es un átomo de cloro, un átomo de bromo, o X^- es un ion metil sulfato; y

(2) Un monómero vinilo de la fórmula:



Donde R_4 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo; y

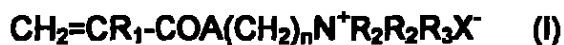
(3) Un monómero de vinilo de la fórmula:



Donde R_5 y R_6 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo, n es 1-4, inclusive y m es 1 o 2.

En otra incorporación, la invención se refiere a un polímero anfotérico útil como un aditivo en la fabricación de pape el cual se obtiene por co-polimerización de:

(1) Un monómero vinilo de la formula:



En donde R_1 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo, A es un átomo de oxigeno o un grupo NH, n es 2 o 3, R_2 y R_3 son cada uno un grupo metilo o un grupo etilo y X es un átomo de cloro, un átomo de bromo, o X^- es un ion metil sulfato; y

(2) Un monómero vinilo de la fórmula:



Donde R_4 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo; y

(3) Un monómero de vinilo de la fórmula:



Donde R_5 y R_6 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo, n es 1-4, inclusive y m es 1 o 2; y

(4) Un monómero vinilo aniónico de formula:



Donde R_7 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo y R_8 es un átomo de hidrogeno, un metal alcalino, un grupo amonio.

En otra incorporación, la invención se refiere a un método para hacer un polímero catiónico o para hacer un polímero anfotérico.

En otra incorporación, la invención se refiere a un método que comprende (a) proporcionar un stock de pap I; (b) adicionar al stock de papel una composición que comprende: (i) un agente de encolado sintético, y (ii) el polímero catiónico descrito anteriormente o el polímero anfotérico, y (c) formar un entramado a partir de dicho stock de papel, tal que el entramado muestre una eficiencia de encolado mejorada al compararla con el entramado hecho sin el polímero catiónico.

Esta y otras características, y ventajas de la presente invención se entenderán mejor con referencia a la siguiente descripción y las reivindicaciones anexas.

DESCRIPCIÓN

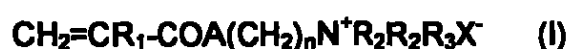
La invención se basa en el descubrimiento notable que por la utilización de un cierto polímero catiónico o anfotérico, ahora es posible mejorar la eficiencia de encolado de un producto de papel.

Excepto en los ejemplos de operación o donde se indique otra cosa, todos los números o expresiones que se refieren a las cantidades de ingredientes, condiciones de reacción, etc.; utilizados en la especificación y las reivindicaciones se entenderán como modificados en todas las instancias por el término "cerca de". Se divulgan varios intervalos numéricos en esta solicitud de patente. Puesto que estos intervalos son continuos, incluyen todos los valores entre el valor mínimo y el máximo. A menos que se indique expresamente otra cosa, los intervalos numéricos especificados en esta solicitud son aproximaciones.

El término "papel", como aquí se usa, se entiende que incluye sustratos fibrosos no solamente papel como se usa comúnmente el término sino todos los tipos de productos a base de celulosa en hojas y formas entramadas, que incluyen, por ejemplo, tableros y tableros de papel. Las composiciones de encolado se pueden adicionar a cualquier stock que contenga fibras celulósicas, opcionalmente en combinación con rellenos minerales, y usualmente el contenido de fibras celulósicas es por lo menos 50% en peso, con base en el stock seco. Ejemplos de rellenos minerales de tipo convencional incluyen caolín, arcilla china, dióxido de titanio, gypsum, talco y carbonatos de calcio naturales y sintéticos tales como greda, tierra de mármol, y carbonato de calcio precipitado.

Un polímero catiónico de la invención se obtiene por la co-polimerización de:

(1) Un monómero vinilo de la formula:



En donde R_1 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo, A es un átomo de oxigeno o un grupo NH, n es 2 o 3, R_2 y R_3 son cada uno un grupo metilo o un grupo etilo y X es un átomo de cloro, un átomo de bromo, o X^- es un ion metil sulfato; y

(2) Un monómero vinilo de la fórmula:



Donde R_4 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo; y

(3) Un monómero de vinilo de la fórmula:



Donde R_5 y R_6 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo, n es 1-4, inclusive y m es 1 o 2.

El agente sintético de encolado puede ser cualquier agente de encolado que puede impartir las propiedades de encolado deseadas. Los agentes de encolado preferidos incluyen anhídrido alquenilsuccínico (ASA) y el dímero alquil cetona (AKD), y el dímero alqueno cetona, isocianatos de alquilo, y anhídridos de alquilo.

El monómero vinilo (I) puede ser un grupo de amonio cuaternario que contiene un monómero vinilo producido por la cuaternización de un éster dialquilaminoalquil del ácido acrílico o ácido metacrílico con un haluro de alquilo o sulfato de alquilo. Ejemplos específicos del vinilo monómero (I) incluyen productos cuaternizados que resultan a partir de dimetilaminoetil acrilato, dietilaminoetil acrilato, dimetilaminoetil metacrilato, dietilaminoetil metacrilato, etc. Como el agente cuaternizante se pueden ejemplificar el cloruro de metilo el bromuro de metilo, el yoduro de metilo, el bromuro de etilo, etc.

El monómero vinilo (Ia) puede incluir cloruro de dialquilmetilamonio.

El monómero vinilo (II) incluye acrilamida y metacrilamida. Estos monómeros son efectivos en incrementar el peso molecular del polímero resultante debido a su alta polimerizabilidad. También son efectivos en mejorar la solubilidad en agua del polímero producido.

El monómero vinilo (III) puede incluir hidroximetil (met)acrilato, 2-hidroxietil (met)acrilato, hidróxipropil (met)acrilato e hidroxibutil (met)acrilato.

El monómero vinilo (IIIa) puede incluir 2,3-dihidroxipropil (met)acrilato y 3,4-dihidroxibutil (met)acrilato.

La carga catiónica del polímero catiónico está en el intervalo entre por lo menos 1 a 99% en moles.

En una incorporación, el polímero catiónico tiene 2-hidroxietil metacrilato en el intervalo de 1 a 30 por ciento en moles. En otra incorporación el polímero catiónico tiene 2-hidroxietil metacrilato en el intervalo de 2 a 20 por ciento en moles. En otra incorporación el polímero catiónico tiene un intervalo de 2-hidroxietil metacrilato entre 5 y 10 por ciento en moles.

Aunque no se requiere, el polímero catiónico puede estar entrecruzado o ramificado.

El polímero anfotérico de la invención generalmente se obtiene por copolimerización de:

(1) Un monómero vinilo de la formula:



En donde R_1 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo, A es un átomo de oxigeno o un grupo NH, n es 2 o 3, R_2 y R_3 son cada uno un grupo metilo o un grupo etilo y X es un átomo de cloro, un átomo de bromo, o X^- es un ion metil sulfato; y

(2) Un monómero vinilo de la fórmula:



Donde R_4 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo; y

(3) Un monómero de vinilo de la fórmula:



Donde R_5 y R_6 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo, n es 1-4, inclusive y m es 1 o 2; y

(4) Un monómero vinilo aniónico de formula:



Donde R_7 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo y R_8 es un átomo de hidrogeno, un metal alcalino, un grupo amonio.

El monómero vinilo (IV) puede incluir acido acrílico o acido metacrílico.

El polímero anfotérico preferiblemente tiene una carga aniónica en el intervalo de 0 a 40 por ciento en moles.

El peso molecular del polímero catiónico o polímero anfotérico, varia dependiendo de las necesidades de manipulación. En una incorporación, el polímero catiónico o polímero anfotérico tiene un peso molecular en el intervalo de 10.000 a 3.000.000 de daltons peso molecular promedio. En otra incorporación, el polímero catiónico o polímero anfotérico tiene un peso molecular en el intervalo de 100.000 a 2.000.000 de daltons peso molecular promedio. En otra incorporación, el polímero catiónico o anfotérico tiene un peso molecular en el intervalo de 100.000 a 1.000.000 de daltons peso molecular promedio. Los pesos moleculares aquí señalados son pesos promedio.

La proporción de los monómeros vinilo a ser co-polimerizados puede variar dependiendo de las propiedades deseadas en el polímero resultante, las clases de monómeros utilizados, el modo de polimerización que se adopte, etc. Pero la proporción molar de los monómeros vinilo (I), (II), (III) y (IV) es usualmente de cerca de 1 a 99: 1 a 99: 1 a 30: 0 a 40, o cerca de 1 a 10: 1 a 85: 2 a 10: 0 a 5.

La co-polimerización de los monómeros vinilo se puede llevar a cabo en medio acuoso en presencia de un catalizador mediante un procedimiento convencional *per se* tal como polimerización en solución, polimerización en emulsión o polimerización por precipitación.

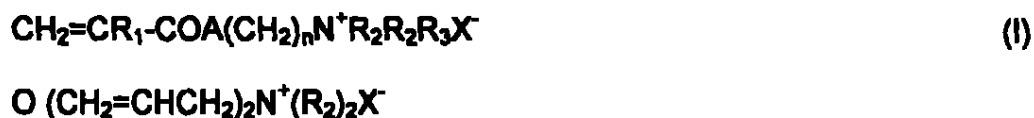
En caso de polimerización en solución, se puede emplear como medio de reacción el agua, un alcohol bajo o la mezcla de ellos, entre los cuales se prefiere particularmente el agua. La concentración total de los monómeros vinilo en el medio acuoso puede ser de cerca de 5 a 80% en peso. Dependiendo de la concentración total o la composición de monómeros vinilo, el polímero se produce en una forma que oscila entre un líquido que se puede fluidizar hasta un sólido que no se puede fluidizar. Cuando el producto es un líquido, este se puede utilizar

106

como tal. Cuando el producto es un sólido este se puede triturar, si es necesario, seguido por secado para dar un material en polvo.

En uso, la invención proporciona métodos valiosos. En una incorporación, la invención se refiere a un método que incluye las etapas de: (a) proporcionar un stock de papel; (b) adicionar al stock de papel una composición que comprende: (i) el agente sintético de encolado, y (ii) un polímero catiónico útil como un aditivo para papel obtenido por co-polimerización de:

(1) Un monómero vinilo de la fórmula:



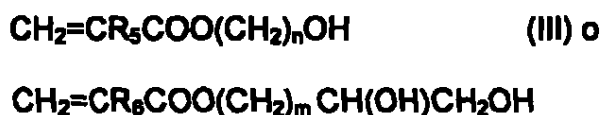
En donde R_1 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo, A es un átomo de oxigeno o un grupo NH, n es 2 o 3, R_2 y R_3 son cada uno un grupo metilo o un grupo etilo y X es un átomo de cloro, un átomo de bromo, o X^- es un ion metil sulfato; y

(2) Un monómero vinilo de la fórmula:



Donde R_4 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo; y

(3) Un monómero de vinilo de la fórmula:



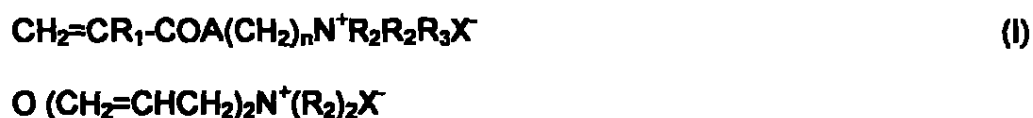
107

Donde R_5 y R_6 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo, n es 1-4, inclusive y m es 1 o 2. (iii) agua o solución de almidón, y

(c) formar un entramado a partir de dicho stock de papel tal que el entramado muestre una eficiencia de encolado mejorada al compararla con un entramado hecho sin el polímero catiónico,

Cuando se usa el polímero anfotérico de la invención, la invención proporciona un método que incluye las etapas de (a) proporcionar un stock de papel; (b) adicionar al stock de papel una composición que comprende: (i) el agente sintético de encolado, y (ii) un polímero anfotérico útil como un aditivo para papel obtenido por co-polimerización de:

(1) Un monómero vinilo de la formula:



En donde R_1 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo, A es un átomo de oxigeno o un grupo NH , n es 2 o 3, R_2 y R_3 son cada uno un grupo metilo o un grupo etilo y X es un átomo de cloro, un átomo de bromo, o X^- es un ion metil sulfato; y

(2) Un monómero vinilo de la fórmula:



Donde R_4 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo; y

(3) Un monómero de vinilo de la fórmula:

107



Donde R_5 y R_6 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo, n es 1-4, inclusive y m es 1 o 2; y

(4) Un monómero vinilo aniónico de formula:



Donde R_7 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo y R_8 es un átomo de hidrogeno, un metal alcalino, un grupo amonio.

(iii) agua o solución de almidón, y

(c) formar un entramado a partir de dicho stock de papel,

Tal que dicho entramado muestre una eficiencia de encolado mejorada al compararla con la de un entramado hecho sin el polímero anfotérico.

Cuando un polímero de la invención se adiciona a la superficie del papel, la invención proporciona un método que involucra las etapas de: (a) proporcionar un stock de papel, (b) formar un entramado a partir de dicho stock de papel, (c) adicionar al entramado una composición de un polímero catiónico o de un polímero anfotérico. Tal polímero se adiciona a la superficie de un sustrato fibroso por cualquier medio adecuado, e.g., por la aplicación a presión del encolante, por rociado y/o aplicación de caja de agua.

En la incorporación en la cual se trata la superficie del papel, también se pueden usar polímeros aniónicos o no iónicos. En esta incorporación, los polímeros no iónicos se obtienen por co-polimerización de monómeros vinilo de

109

fórmula (II) y (III) y/o (IIIa). Los polímeros aniónicos se pueden obtener por copolimerización de monómeros de fórmula (II), y (III), y/o (IIIa) y (IV).

El agente sintético de encolado se puede aplicar en varias cantidades. Por ejemplo, el agente sintético encolante generalmente se aplica en una dosificación en el intervalo de 0.1 Kg./ton métrica a 10 Kg./ton métrica, o 0.5 a 5, o de 1 a 4. En una incorporación, el agente sintético de encolado:polímero se adiciona al stock de papel en relaciones en peso que permiten un entramado resultante con eficiencia de encolado mejorada al compararla con un entramado hecho sin el polímero catiónico. En una incorporación, el agente sintético de encolado:polímero se adiciona en una relación en peso en el intervalo de 1:0.05 a 1:1. En otra incorporación, el agente sintético de encolado:polímero se adiciona en una relación en peso en el intervalo de 1:0.1 a 1:0.5. En otra incorporación el agente sintético de encolado: polímero se adiciona en una relación en peso en el intervalo de 1:0.1 a 1:0.2.

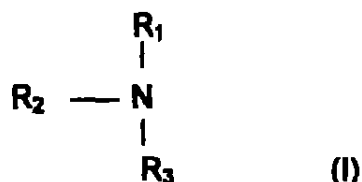
El agente sintético de encolado se puede adicionar en varias formas. En una incorporación, el agente sintético de encolado se emulsifica con un polímero. En otra incorporación, el agente de encolado se emulsifica con agua y surfactantes. En otra incorporación el agente de encolado se emulsifica en almidón.

En una incorporación, por ejemplo, el agente sintético de encolado se agrega como una emulsión de encolado que contiene un surfactante y la emulsión se prepara bajo condiciones de mezclado bajas, e.g. aquellas condiciones de mezclado son creadas por un dispositivo seleccionado del grupo de bombas centrífugas, mezcladores estáticos en línea, bombas peristálticas, barras de agitación magnética en un vaso, agitadores superiores y combinaciones de estos.

En otra incorporación, el agente sintético de encolado se agrega como una emulsión de encolado que contiene surfactante y la emulsión se prepara bajo condiciones de alta agitación.

Ejemplos de surfactantes adecuados incluyen pero no se limitan a alquilos y arilos primarios, aminas secundarias y terciarias y sus correspondientes sales cuaternarias, sulfosuccinatos, ácidos grasos, ácidos grasos etoxilados, alcoholes grasos, alcoholes grasos etoxilados, ésteres grasos, ésteres grasos etoxilados, triglicéridos etoxilados, amidas sulfonadas, aminas sulfonadas, polímeros etoxilados, polímeros propoxilados o co-polímeros etoxilados/propoxilados, polietileno glicoles, ésteres fosfato, etoxilatos de ácidos grasos fosfonados, etoxilatos de alcoholes grasos fosfonados y alquil y aril sulfonatos y sulfatos. Ejemplos de surfactantes adecuados preferidos incluyen pero no se limitan a amidas; polímeros etoxilados, polímeros propoxilados o co-polímeros etoxilados/propoxilados; alcoholes grasos, alcoholes grasos etoxilados, ésteres grasos, alcoholes carboxilados o etoxilatos de alquilfenol; ácidos carboxílicos; ácidos grasos; derivados difenil sulfonato; alcoholes etoxilados; alcoholes grasos etoxilados; alquifenoles etoxilados; aminas etoxiladas; amidas etoxiladas; aril fenoles etoxilados; ácidos grasos etoxilados; triglicéridos etoxilados; ésteres grasos etoxilados; ésteres de glicol etoxilados; polietileno; glicoles; ésteres de ácidos grasos; ésteres de glicerol; ésteres de glicol; ciertos derivados a base de lanolina; monoglicéridos, diglicéridos y derivados; sulfonatos de olefinas; ésteres de fosfato; derivados orgánicos del fósforo; etoxilatos de ácidos grasos fosfonados, etoxilatos de alcoholes grasos fosfonados; polietileno glicoles; polisacáridos poliméricos; ácidos grasos propoxilados y etoxilados; alquil y aril sulfatos y sulfonatos; alquifenoles etoxilados; sulfosuccinamatos y sulfosuccinatos.

En una incorporación, el componente surfactante incluye una amina seleccionada del grupo que consiste de trialquilamina de la fórmula (I):



La sal cuaternaria sulfato de dimetilo de la amina trialquilo de la fórmula (I), la sal cuaternaria cloruro de bencilo de la amina trialquilo de la fórmula (I), y la sal cuaternaria sulfato de dietilo de la amina trialquilo de la fórmula (I), en la cual R_1 es metilo o etilo, R_2 es metilo o etilo, y R_3 es un alquilo que tiene de 14 a 24 átomos de carbono. En otra incorporación, los surfactantes excluyen esta amina. Los niveles de surfactante pueden estar en el intervalo de cerca de 0.1% en peso hasta cerca de 20% en peso con base en el componente anhídrido alquenilsuccínico.

El orden en el cual se agrega el agente sintético de encolado puede variar. En una incorporación el agente sintético de encolado se agrega en conjunción con el polímero catiónico.

La eficiencia de encolado mejorada proporcionada por el método se puede determinar por varios métodos. Por ejemplo, la eficiencia de encolado: la resistencia del papel al agua aumenta las medidas que se pueden determinar por el test de penetración de la tinta o el test Cobb.

La eficiencia de encolado mejorada puede oscilar de 10 a 200% más cuando se compara con el papel preparado sin polímero.

El papel hecho con un método de la invención tiene cualidades favorables. En una incorporación, el papel tiene un intervalo de penetración de tinta de 50 a

1500 segundos. En otra incorporación, el papel tiene un valor Cobb en el intervalo de 15 a 200 gramos/m².

La invención además se describe en los siguientes ejemplos ilustrativos en los cuales todas las partes y porcentajes son en peso a menos que se indique otra cosa.

EJEMPLOS

Ejemplo 1 (comparativo)

Se preparó mediante una co-polimerización por radicales libres un co-polímero de bajo peso molecular 90/10% en moles de cloruro de acrilamida/[2-(metil-acrilóiloxi) etil]trimetilamonio (AMD/Q6). El proceso de polimerización se llevó a cabo por adición simultánea y continua de persulfato de amonio y soluciones monómero a un recipiente de reacción que contenía agua desionizada y agente quelante amortiguado con ácido málico. La solución de monómeros se preparó mezclando 45.62 partes de solución al 52.96% de acrilamida 10.45 partes de solución al 75% de Q6, 2.4 partes de solución de hipofosfito de sodio al 2%, y 53.93 partes de agua desionizada. El pH de la solución de monómeros se ajustó de 4.14 a 3.78 con una solución de ácido málico al 20%. La solución de monómero se asperjó con nitrógeno por una hora antes de la adición. La solución del recipiente del reactor se preparó por adición 278.46 partes de agua desionizada y 0.27 partes de dietilenpentaacetato pentasódico al 40%. El pH de la solución del recipiente reactor se ajustó de 10.63 a 3.76 con 0.57 partes de solución de ácido málico al 20%. La última solución fue asperjada con nitrógeno por una hora.

La solución iniciadora se preparó por adición de 0.38 partes de persulfato de amonio a 7.87 partes de agua desionizada. Esta solución se asperjó con nitrógeno por media hora justo antes de usar. La adición de la solución de monómero y la solución de persulfato de amonio al recipiente reactor se llevó a cabo en 2.25 hr y 2.5 hr respectivamente. La reacción de polimerización se realizó a 65°C. La solución de reacción se mantuvo bajo purga de nitrógeno durante el curso de la reacción.

El pH del producto final fue 3.1, la viscosidad a granel fue 90cP (medida utilizando un viscosímetro Brookfield modelo DV-III, aguja #3, 12 rpm a 25°C) y la viscosidad de una solución de polímero al 2% fue 12 cP (medida utilizando un viscosímetro Brookfield modelo DV-III, aguja #2, 30 rpm a 25°C). El peso molecular de este polímero (MW) es igual a 227000 daltons.

Ejemplo 2

Se preparó mediante una co-polimerización por radicales libres un terpolímero de bajo peso molecular 90/10/5% en moles de cloruro de acrilamida/[2-(metil-acrilóiloxi) etil]trimetilamonio/2-hidroxietilmetacrilato (AMD/Q6/HEMA). El proceso de polimerización se llevó a cabo por adición simultánea y continua de persulfato de amonio y soluciones monómero a un recipiente de reacción que contenía agua desionizada y agente quelante amortiguado con ácido málico. La solución de monómeros se preparó mezclando 41.64 partes de solución al 52.96% de acrilamida, 10.11 partes de solución al 75% de Q6, 2.44 partes de solución HEMA al 97%, 2.4 partes de hipofosfito de sodio al 2%, y 55.86 partes de agua desionizada. El pH de la solución fue 3.82. La solución del monómero se asperjó con nitrógeno una hora antes de la adición. La solución del recipiente del reactor se preparó mezclando 278.27 partes de agua

desionizada y 0.27 partes de dietilenpentaacetato pentasódico al 40%. El pH de la solución del recipiente reactor se ajustó de 10.47 a 3.63 con 0.76 partes de solución de ácido málico al 20%. La última solución fue asperjada con nitrógeno por una hora justo antes de usar. La solución iniciadora se preparó por adición de 0.38 partes de persulfato de amonio a 7.87 partes de agua desionizada. Esta solución se asperjó con nitrógeno por media hora justo antes de usar. La adición de la solución de monómero y la solución de persulfato de amonio al recipiente reactor se llevó a cabo en 2.25 hr y 2.5 hr respectivamente. La reacción de polimerización se realizó a 65°C. La solución de reacción se mantuvo bajo purga de nitrógeno durante el curso de la reacción.

El pH del producto final fue 3.1, la viscosidad a granel fue 70cP (medida utilizando un viscosímetro Brookfield modelo DV-III, aguja #3, 12 rpm a 25°C) y la viscosidad de una solución del polímero al 2% fue 11 cP (medida utilizando un viscosímetro Brookfield modelo DV-III, aguja #2, 30 rpm a 25°C). El peso molecular de este polímero (MW) es igual a 257000 daltons.

Ejemplo 3

La evaluación de los polímeros de los ejemplo 1 y 2 se hizo mediante preparación de emulsiones ASA con estos polímeros, caracterización de la distribución del tamaño de partícula en la emulsión (Tabla 1), adición de estas emulsiones a una lechada de papel, formación de hojas de papel y medida del encolado en hojas de papel (Tabla 2).

Emulsificación de ASA utilizando polímeros.

Las emulsiones de anhídrido alquénilsuccínico (ASA) se prepararon con polímeros de los ejemplos 1 y 2 en una relación de 1/0.1 ASA/polímero. La concentración de ASA durante la emulsificación fue igual a 3.85%p. Las emulsiones de ASA se prepararon mediante el siguiente procedimiento:

- La solución de cada polímero se preparó al 0.4%p concentración sobre la base real utilizando agua DI.
- 96.15 g de una solución de polímero se colocaron en una pequeña jarra mezcladora de acero inoxidable, y se inició el mezclador a baja velocidad.
- Durante el mezclado se agregaron 3.85 g de ASA a la solución del polímero por medio de una jeringa plástica. La velocidad del mezclador se cambió inmediatamente de bajo a alto y se inició el cronómetro.
- La emulsificación se llevó a cabo por 3 minutos a alta velocidad.
- El tamaño de partícula de la emulsión se midió utilizando un analizador de tamaño de partícula Horiba LA 700.
- Se preparó una solución de concentración 0.25%p de ASA utilizando agua desionizada ajustando con ácido clorhídrico diluido a pH 3.
- La emulsión se colocó en un baño de hielo y se utilizó inmediatamente para la preparación de la hoja de mano.

Proceso de Preparación de la Hoja de Mano

Las hojas de mano se prepararon utilizando un suministro de una mezcla 50/50 de madera dura blanqueada y pulpa craft de madera blanda refinada a un estándar libre canadiense de 500 para el cual se agregó el 15% en peso de carbonato de calcio, y el pH se ajustó a 7.8.

Se suministró agua desionizada para la preparación y se agregaron 80 ppm adicionales de sulfato de sodio y 50 ppm de cloruro de calcio.

Durante el mezclado, se trató un lote de 0.71% de sólidos que contenía 10 g de fibras de celulosa y carbonato de calcio con una emulsión de ASA. Después de 60 segundos de tiempo de contacto, se agregó una ayuda de retención aniónica y se continuó la mezcla por 15 sec. Se formaron 3 hojas de papel de 2.8 g utilizando el modelo de hoja de mano Estándar Nobel & Woods (8" x 8"), el peso de base blanco de 50 lb/Tappi ream, se presionó entre fieltros en la entrada de un rodillo de presión neumático en cerca de 15 psi y se secó sobre un secador rotatorio a 240°F. Se aplicó la dosis de 3 lb/T de ASA y 1 lb/T de ayuda de retención aniónica.

Evaluación del Encolado de Papel

El encolado de las hojas de manó se probó utilizando el test de penetración de tinta de Bayer (BIP).

El método de evaluación de encolado BIP proporciona una aplicación totalmente automatizada de tinta a la superficie inferior del papel junto con una medida automática del punto final óptico. Este método utiliza el mismo principio del test TAPPI T 530 pero utiliza un instrumento de nuestro diseño, el cual proporciona un diseño automatizado y geometría diferente para las fuentes de luz y el detector. En particular, todas las etapas del test BIP se realizaron automáticamente con este aparato. Al presionar el botón de inicio, la tinta se bombea dentro de un poso hasta que la tinta contacta la superficie inferior del papel, determinada electrónicamente, y el tiempo de penetración de la tinta se obtiene a partir de la medida de reflectancia y se despliega digitalmente. La tinta neutra amortiguada a pH 7.0 se utiliza en todo el ensayo BIP y se prepara disolviendo 12.5 g de colorante verde naftol B en 500 mL de agua desionizada y

luego se agregó una solución amortiguadora de pH 7 para ajustar el volumen total a 1000 mL a 23°C.

Las hojas de mano se evaluaron por el test BIP después de un periodo de acondicionamiento de por lo menos un día a 72°F y 50% de humedad relativa. Se probaron tres especímenes de hojas de mano, con dos repeticiones sobre cada lado del fieltro para un total de seis ensayos.

Para comenzar el test BIP, cada espécimen de papel se insertó en el aparato. Un cable fuente de fibra óptica proporcionó una iluminación uniforme del lado superior del espécimen.

Un cable detector de fibra óptica visualizó la misma área de iluminación. La reflectancia inicial del espécimen se determinó automáticamente y se almacenó para referencia. La tinta de prueba se midió automáticamente mediante una bomba de medición desde un reservorio en el fondo de un poso de tinta en forma de cono hasta que la tinta contactó el lado inferior del espécimen de papel en prueba, tiempo en el cual se inició electrónicamente un cronómetro. El cambio en la reflectancia se monitoreó periódicamente y de manera automática y el cronómetro se detuvo cuando se alcanzó un porcentaje de disminución en la reflectancia pre-especificado. Esta disminución fue de cerca de 20%, i.e., el espécimen retuvo cerca del 80% de su reflectancia inicial. El tiempo transcurrido del ensayo se desplegó y registró para el segundo más cercano. Luego una bomba de drenaje se inició automáticamente y se corrió por un periodo de tiempo suficientemente largo para desocupar la tinta en el poso a un reservorio de deshecho. Se calculó el tiempo de prueba promedio para los tres especímenes sobre el lado del fieltro.

Tabla 1 Distribución del Tamaño de Partícula de la Emulsión ASA

Polímero ID	Relación ASA/Polímero	Tamaño de partícula mediana (micrones)	Porcentaje de partículas Por debajo de 1 micrón (porcentaje)	Tamaño bajo el cual está el 90% de las partículas (micrones)	Gráfica de distribución del tamaño de partícula
Ejemplo 1	1/0.1	0.631	72.6	1.771	Normal con hombro
Ejemplo 2	1/0.1	0.490	95.8	0.835	Normal

Tabla 2. Eficiencia de encolado de la emulsión ASA

Polímero ID	Descripción del polímero	Relación ASA/Polímero	Encolado (sec) 3 lb/T ASA
Ejemplo 1	Co-polímero de bajo MW	1/0.1	146
Ejemplo 2	Terpolímero de bajo MW	1/0.1	290

En la tabla 1 se muestra que la emulsión de ASA preparada con un polímero del ejemplo 2 tiene una mediana de tamaño de partícula mas pequeña y una distribución de tamaño de partícula mas estrecha. En la tabla 2 se muestra que la emulsión de ASA preparada con un polímero del ejemplo 2 proporciona más alto encolado que la emulsión de ASA preparada con un polímero del ejemplo 1.

Ejemplo 4

Se preparó mediante una co-polymerización por radicales libres un tetrapolímero de bajo peso molecular 90/10/5/4% en moles de cloruro de acrilamida/[2-(metil-acrilóiloxi) etil]trimetilamonio/2-hidroxietilmetacrilato/ácido acrílico (AMD/Q6/HEMA/AA). El proceso de polimerización se llevó a cabo por adición simultánea y continua de persulfato de amonio y soluciones monómero a un recipiente de reacción que contenía agua desionizada y agente quelante amortiguado con ácido málico. La solución de monómeros se preparó mezclando 99.13 partes de solución al 52.96% de acrilamida, 25.28 partes de solución al 75% de Q6, 6.11 partes de solución HEMA al 97%, 2.66 partes de solución de ácido acrílico al 99%, 5.0 partes de hipofosfito de sodio al 4%, y 10.32 partes de agua

desionizada. El pH de la solución fue 2.12. La solución del monómero se asperjó con nitrógeno una hora antes de la adición. La solución del recipiente del reactor se preparó mezclando 242.7 partes de agua desionizada y 0.27 partes de dietilenpentaacetato pentasódico al 40%. El pH de la solución del recipiente reactor se ajustó de 10.69 a 4.53 con 0.28 partes de solución de ácido málico al 20%. La última solución fue asperjada con nitrógeno por una hora justo antes de usar. La solución iniciadora se preparó por adición de 0.96 partes de persulfato de amonio a 7.28 partes de agua desionizada. Esta solución se asperjó con nitrógeno por media hora justo antes de usar. La adición de la solución de monómero y la solución de persulfato de amonio al recipiente reactor se llevó a cabo en 2.25 hr y 2.5 hr respectivamente. La reacción de polimerización se realizó a 65°C. La solución de reacción se mantuvo bajo purga de nitrógeno durante el curso de la reacción.

El pH del producto final fue 2.03, la viscosidad a granel fue 2310cP (medida utilizando un viscosímetro Brookfield modelo DV-III, aguja #3, 12 rpm a 25°C) y la viscosidad de una solución del polímero al 2% fue 7.0 cP (medida utilizando un viscosímetro Brookfield modelo DV-III, aguja #2, 30 rpm a 25°C). El peso molecular de este polímero (MW) es igual a 212000 daltons.

Ejemplo 5

Las emulsiones de ASA se prepararon con polímeros de los Ejemplos 1, 2 y 4 en una relación 1/0.2 ASA/Polímero. La concentración de ASA durante la emulsificación fue igual a 3.85%p. Las emulsiones de ASA se prepararon por el procedimiento descrito en el Ejemplo 3 excepto que 0.8% de la solución del

polímero se utilizó para emulsificación. Las hojas de mano se hicieron y probaron como se describe en el ejemplo 3.

Tabla 3. Distribución del Tamaño de Partícula de la Emulsión ASA

Polímero ID	Relación ASA/Polímero	Tamaño de partícula mediana (micrones)	Porcentaje de partículas Por debajo de 1 micrón (porcentaje)	Tamaño bajo el cual está el 90% de las partículas (micrones)	Gráfica de distribución del tamaño de partícula
Ejemplo 1 (comparativo)	1/0.2	0.589	73.0	2.062	Normal con hombro
Ejemplo 2	1/0.2	0.509	86.0	1.210	Normal
Ejemplo 4	1/0.2	0.550	81.2	1.032	Normal

Tabla 4. Eficiencia de encolado de la emulsión ASA (Ejemplo 1,2 y 4)

Polímero ID	Descripción del polímero	Relación ASA/Polímero	Encolado (sec) 3 lb/T ASA
Ejemplo 1 (comparativo)	Co-polímero de bajo MW	1/0.2	440
Ejemplo 2	Terpolímero de bajo MW	1/0.2	560
Ejemplo 4	Tetrapolímero de bajo MW	1/0.2	496

En la tabla 3 se muestra que las emulsiones de ASA preparadas con un polímero de los ejemplos 2 y 4 tienen una mediana de tamaño de partícula más pequeña y una distribución de tamaño de partícula más estrecha que las emulsiones de ASA preparadas con un polímero del ejemplo 1. En la tabla 4 se muestra que las emulsiones de ASA preparadas con un polímero de los ejemplos 2 y 4 proporcionan más alto encolado que la emulsión de ASA preparada con un polímero del ejemplo 1.

Ejemplo 6

Las emulsiones de ASA se prepararon con un polímero del ejemplo 4 en una relación ASA/Polímero de 1/0.2 y 1/1. Estas emulsiones se compararon con las emulsiones de ASA preparadas con almidón catiónico convencional en relaciones ASA/Almidón de 1/0.2 y 1/1.

Las emulsiones se prepararon como se describió en el Ejemplo 3, excepto que un 0.8%p del polímero o solución de almidón se utilizó para hacer una emulsión en una relación ASA/Emulsificante 1/0.2, y una solución al 4% del polímero o del almidón se utilizó para hacer una emulsión en una relación 1/1 ASA/Emulsificante. La estabilidad de las emulsiones se observó después de dos horas.

Las hojas de mano se hicieron y probaron según se describe en el Ejemplo 3.

Tabla 5 Distribución del Tamaño de Partícula de la Emulsión ASA

Polímero ID	Relación ASA/Polímero	Tamaño de partícula mediana (micrones)	Porcentaje de partículas Por debajo de 1 micrón (porcentaje)	Tamaño bajo el cual está el 90% de las partículas (micrones)	Gráfica de distribución del tamaño de partícula	Emulsión después de dos horas
Ejemplo 4	1/0.2	0.589	81.2	1.363	Normal	No cambia
Ejemplo 4	1/1	0.55	89.5	1.032	Normal	No cambia
Almidón	1/0.2	10.498	15.6	19.170	Bimodal	Seperada
Almidón	1/1	0.614	84.7	1.143	Normal	Aglomerada

Tabla 6. Eficiencia de encolado de la emulsión ASA (Ejemplo 4 y Almidón)

Polímero ID	Relación ASA/Polímero	Encolado (sec) 3 lb/T ASA
Ejemplo 4	1/0.2	495
Ejemplo 4	1/1	733
Almidón	1/0.2	0
Almidón	1/1	1005

En una relación ASA/Polímero de 1/0.2, la emulsión ASA preparada con el polímero del ejemplo 4 tiene una mediana de tamaño de partícula pequeña, y tamaño de partícula estrecho, la distribución es estable por al menos dos horas. Esta emulsión proporciona encolado de papel.

En la relación ASA/Almidón de 1/0.2 la emulsión ASA tiene mediana grande de tamaño de partícula, distribución bimodal y se separa en 30 min. Esta emulsión no proporciona encolado.

En la relación 1/1 de ASA/Polímero y ASA/Almidón las emulsiones de ASA se prepararon con polímero y con almidón que tiene una mediana de tamaño de partícula pequeña y estrecha distribución de tamaño de partícula, sin embargo la emulsión ASA/Almidón no se puede utilizar después de dos horas, mientras que la emulsión ASA/Polímero no cambió en por lo menos dos horas.

En una relación 1/1, la emulsión ASA preparada con almidón está fuera de comparación con la emulsión preparada con polímero.

Ejemplo 7 (comparativo)

Se preparó mediante una co-polimerización por radicales libres un co-polímero de alto peso molecular 90/10% en moles de cloruro de acrilamida/[2-(metil-acrililoilo) etil]trimetilamonio (AMD/Q6). El proceso de polimerización se llevó a cabo por adición simultánea y continua de persulfato de amonio y soluciones monómero a un recipiente de reacción que contenía agua desionizada y agente quelante amortiguado con ácido málico. La solución de monómeros se preparó mezclando 45.62 partes de solución al 52.96% de acrilamida, 10.45 partes de solución al 75% de Q6, y 56.30 partes de agua desionizada. El pH de la solución del monómero se ajustó de 4.1 a 3.7 con 0.08 partes de solución de ácido málico al 20%. La solución del monómero se asperjó con nitrógeno por una hora antes de la adición. La solución del recipiente reactor se preparó mezclando 278.41 partes de agua desionizada y 0.27 partes de dietilenpentaacetato pentasódico al 40%. El pH de la solución del recipiente del reactor se ajustó de

10.8 a 3.8 con 0.62 partes de solución de ácido málico al 20%. La última solución fue asperjada con nitrógeno por una hora justo antes de la adición.

La solución iniciadora se preparó por adición de 0.22 partes de persulfato de amonio a 8.03 partes de agua desionizada. Esta solución se asperjó con nitrógeno por media hora justo antes de usar. La adición de la solución de monómero y la solución de persulfato de amonio al recipiente reactor se llevó a cabo en 2.25 hr y 2.5 hr respectivamente. La reacción de polimerización se realizó a 65°C. La solución de reacción se mantuvo bajo purga de nitrógeno durante el curso de la reacción.

El pH del producto final fue 3.05, la viscosidad a granel fue 2389cP (medida utilizando un viscosímetro Brookfield modelo DV-III, aguja #3, 12 rpm a 25°C) y la viscosidad de una solución del polímero al 2% fue 62 cP (medida utilizando un viscosímetro Brookfield modelo DV-III, aguja #2, 30 rpm a 25°C). El peso molecular de este polímero (MW) es igual a 1.000.000 daltons.

Ejemplo 8

Se preparó mediante una co-polimerización por radicales libres un terpolímero de alto peso molecular 90/10/5% en moles de cloruro de acrilamida/[2-(metil-acriloiloxi) etil]trimetilamonio/2-hidroxietilmetacrilato (AMD/Q6/HEMA). El proceso de polimerización se llevó a cabo por adición simultánea y continua de persulfato de amonio y soluciones monómero a un recipiente de reacción que contenía agua desionizada y agente quelante amortiguado con ácido málico. La solución de monómeros se preparó mezclando 41.64 partes de solución al 52.96% de acrilamida, 10.11 partes de solución al 75% de Q6, 2.44 partes de solución HEMA al 97%, y 58.26 partes de agua desionizada. El pH de esta solución fue 3.62. La

solución del monómero se asperjó con nitrógeno una hora antes de la adición. La solución del recipiente del reactor se preparó mezclando 278.30 partes de agua desionizada y 0.27 partes de dietilenpentaacetato pentasódico al 40%. El pH de la solución del recipiente reactor se ajustó de 10.87 a 3.81 con 0.73 partes de solución de ácido málico al 20%. La última solución fue asperjada con nitrógeno por una hora justo antes de usar.

La solución iniciadora se preparó por adición de 0.26 partes de persulfato de amonio a 7.99 partes de agua desionizada. Esta solución se asperjó con nitrógeno por media hora justo antes de usar. La adición de la solución de monómero y la solución de persulfato de amonio al recipiente reactor se llevó a cabo en 2.25 hr y 2.5 hr respectivamente. La reacción de polimerización se realizó a 65°C. La solución de reacción se mantuvo bajo purga de nitrógeno durante el curso de la reacción.

El pH del producto final fue 3.16, la viscosidad a granel fue 1400 cP (medida utilizando un viscosímetro Brookfield modelo DV-III, aguja #3, 12 rpm a 25°C) y la viscosidad de una solución del polímero al 2% fue 50 cP (medida utilizando un viscosímetro Brookfield modelo DV-III, aguja #2, 30 rpm a 25°C). El peso molecular de este polímero (MW) es igual a 1.050.000 daltons.

Ejemplo 9

Las emulsiones de ASA se prepararon con polímeros de los ejemplos 7 y 8 en una relación ASA/Polímero de 1/0.1. La concentración de ASA durante la emulsificación fue igual a 3.85%p. Se prepararon las emulsiones de ASA, y se hicieron y probaron las hojas de mano como fue descrito en el ejemplo 3.

Tabla 7 Distribución del Tamaño de Partícula de la Emulsión ASA

Polímero ID	Relación ASA/Polímero	Tamaño de partícula mediana (micrones)	Porcentaje de partículas Por debajo de 1 micrón (porcentaje)	Tamaño bajo el cual está el 90% de las partículas (micrones)
Ejemplo 7 (comparativo)	1/0.1	1.192	43.4	2.913
Ejemplo 8	1/0.1	0.773	59.8	2.412

Tabla 8. Eficiencia de encolado de la emulsión ASA

Polímero ID	Descripción del polímero	Relación ASA/Polímero	Encolado (sec) 3 lb/T ASA
Ejemplo 7 (comparativo)	Co-polímero de alto MW	1/0.1	131
Ejemplo 8	Terpolímero de alto MW	1/0.1	332

En la tabla 7 se muestra que la emulsión de ASA preparada con un polímero del ejemplo 8 tiene una mediana de tamaño de partícula más pequeña que una emulsión preparada con el polímero del ejemplo 7.

Como se muestra en la tabla 8 el encolado obtenido con ASA emulsificada del ejemplo 8 es significativamente mas alto que el encolado obtenido con ASA emulsificada con el ejemplo 7.

Ejemplo 10

Se preparó mediante una co-polimerización por radicales libres un terpolímero de alto peso molecular 90/10/5% en moles de cloruro de acrilamida/[2-(metil-acrililoiloxi) etil]trimetilamonio/2,3-dihidroxipropilmetacrilato (AMD/Q6/DHPMA). El proceso de polimerización se llevó a cabo por adición simultánea y continua de persulfato de amonio y soluciones monómero a un recipiente de reacción que contenía agua desionizada y agente quelante amortiguado con ácido málico. La solución de monómeros se preparó mezclando 40.93 partes de solución al 52.96% de acrilamida, 9.93 partes de solución al 75%

de Q6, 2.87 partes de DHPMA AL 100% y 58.66 partes de agua desionizada. El pH de esta solución se ajustó de 4.9 a 4.05 con 0.6 partes de solución de ácido málico al 20%. La solución del monómero se asperjó con nitrógeno por una hora antes de la adición. La solución del recipiente reactor se preparó mezclando 278.65 partes de agua desionizada y 0.27 partes de dietilenpentaacetato pentasódico al 40%. El pH de la solución del recipiente del reactor se ajustó de 10.15 a 3.80 con 0.38 partes de solución de ácido málico al 20%. La última solución fue asperjada con nitrógeno por una hora justo antes de la adición.

La solución iniciadora se preparó por adición de 0.26 partes de persulfato de amonio a 7.99 partes de agua desionizada. Esta solución se asperjó con nitrógeno por media hora justo antes de usar. La adición de la solución de monómero y la solución de persulfato de amonio al recipiente reactor se llevó a cabo en 2.25 hr y 2.5 hr respectivamente. La reacción de polimerización se realizó a 65°C. La solución de reacción se mantuvo bajo purga de nitrógeno durante el curso de la reacción.

El pH del producto final fue 3.16, la viscosidad a granel fue 920 cP (medida utilizando un viscosímetro Brookfield modelo DV-III, aguja #3, 12 rpm a 25°C) y la viscosidad de una solución del polímero al 2% fue 39 cP (medida utilizando un viscosímetro Brookfield modelo DV-III, aguja #2, 30 rpm a 25°C).

Ejemplo 11

Las emulsiones de ASA se prepararon con polímeros de los ejemplos 7, 8 y 10. En una relación de ASA/Polímero 1/0.1. La concentración de ASA durante la emulsificación fue igual a 7.4%p. Las emulsiones ASA se prepararon como se describió en el ejemplo 3, excepto que se agregaron 7.4 gramos de ASA a 92.6

gramos de una solución del polímero al 0.8%p. Las hojas de mano se hicieron y probaron como se describió en el ejemplo 3.

Tabla 9. Distribución del Tamaño de Partícula de la Emulsión ASA

Polímero ID	Relación ASA/Polímero	Concentración de ASA (%)	Tamaño de partícula mediana (micrones)	Porcentaje de partículas Por debajo de 1 micrón (porcentaje)	Tamaño bajo el cual está el 90% de las partículas (micrones)
Ejemplo 7 (comparativo)	1/0.1	7.4	0.909	55	2.153
Ejemplo 8	1/0.1	7.4	0.702	66.5	1.990
Ejemplo 10	1/0.1	7.4	0.714	65.7	1.942

Tabla 10. Eficiencia de encolado de la emulsión ASA (Ejemplos 7,8 Y 10)

Polímero ID	Descripción del polímero	Relación ASA/Polímero	Encolado (sec) 3 lb/T ASA
Ejemplo 7 (comparativo)	Co-polímero de alto MW	1/0.1	206
Ejemplo 8	Terpolímero de alto MW	1/0.1	349
Ejemplo 10	Terpolímero de alto MW	1/0.1	327

En la tabla 9 se muestra que las emulsiones de ASA preparadas con un polímero de los ejemplos 8 y 10 tienen una mediana de tamaño de partícula más pequeña que la emulsión preparada con el polímero del ejemplo 7. Como se muestra en la tabla 10 el encolado obtenido con ASA emulsificado con polímeros de los ejemplos 8 y 10 es significativamente mas alto que el encolado obtenido con ASA emulsificado con el polímero del ejemplo 7.

Aunque la presente invención ha sido descrita en detalle con referencia a ciertas versiones preferidas de ella, son posibles otras variaciones. Por lo tanto, el espíritu y alcance de las reivindicaciones anexas no debe estar limitado a la descripción de las versiones contenidas en ellas.

Aunque la presente invención ha sido descrita en detalle con referencia a ciertas versiones preferidas de ella, son posibles otras variaciones. Por lo tanto, el espíritu y alcance de las reivindicaciones anexas no debe estar limitado a la descripción de las versiones contenidas en ellas.

REIVINDICACIONES.

1. Un polímero catiónico útil como un aditivo en la fabricación de papel, el cual se obtiene por co-polimerización:

(1) Un monómero vinilo seleccionado del grupo que consiste de la fórmula (I) y la fórmula (Ia), y combinaciones de éstas, en donde la fórmula (I) y la fórmula (Ia) son como sigue:



En donde R_1 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo, A es un átomo de oxigeno o un grupo NH, n es 2 o 3, R_2 y R_3 son cada uno un grupo metilo o un grupo etilo y X es un átomo de cloro, un átomo de bromo, o X^- es un ion metil sulfato; y

- (2) Un monómero vinilo de la fórmula:



Donde R_4 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo; y

(3) Un monómero vinilo seleccionado del grupo que consiste de la fórmula (III), (IIIa) y combinaciones de éstas, en donde las fórmulas (III) y (IIIa) son como sigue:



Donde R_5 y R_6 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo, n es 1-4, inclusive y m es 1 o 2.

2. El polímero de la reivindicación 1, en donde el polímero tiene una carga catiónica de por lo menos 1 a 99% en moles.
3. El polímero de la reivindicación 1, en donde el polímero tiene un 2-hidroxietil metacrilato en el intervalo de 1 a 30 por ciento en moles.
4. El polímero de la reivindicación 1, en donde el polímero tiene un peso molecular en el intervalo de 10.000 a 3.000.000 de daltons, peso molecular promedio.
5. El polímero de la reivindicación 1, en donde el polímero es entrecruzado o ramificado.
6. Un polímero anfotérico útil como un aditivo en la fabricación de papel, el cual se obtiene por co-polimerización de:

(1) Un monómero vinilo de la fórmula:



En donde R_1 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo, A es un átomo de oxigeno o un grupo NH, n es 2 o 3, R_2 y R_3 son cada uno un grupo metilo o un grupo etilo y X es un átomo de cloro, un átomo de bromo, o X^- es un ion metil sulfato; y

(2) Un monómero vinilo de la fórmula:



131

Donde R_4 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo; y

(3) Un monómero vinilo de la fórmula:



Donde R_5 y R_6 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo, n es 1-4, inclusive y m es 1 o 2; y

(4) Un monómero vinilo aniónico de formula:



Donde R_7 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo y R_8 es un átomo de hidrogeno, un metal alcalino, un grupo amonio.

11. El polímero de la reivindicación 10, en donde el polímero tiene una carga aniónica de 0-40 por ciento.

12. Un método que comprende:

(a) proporcionar un stock de papel;

(b) adicionar al stock de papel una composición que comprende:

(i) agente sintético de encolado, y

(ii) un polímero que incluye un polímero catiónico útil como un aditivo para papel obtenido por co-polimerización de:

(1) Un monómero vinilo de la formula:

131



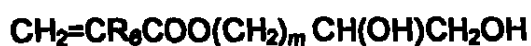
En donde R_1 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo, A es un átomo de oxigeno o un grupo NH, n es 2 o 3, R_2 y R_3 son cada uno un grupo metilo o un grupo etilo y X es un átomo de cloro, un átomo de bromo, o X^- es un ion metil sulfato; y

(2) Un monómero vinilo de la fórmula:



Donde R_4 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo; y

(3) Un monómero de vinilo de la fórmula:



Donde R_5 y R_6 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo, n es 1-4, inclusive y m es 1 o 2. (iii) agua o solución de almidón, y

(c) Formar un entramado a partir de dicho stock de papel

En donde el entramado muestra una eficiencia de encolado mejorada al compararla con un entramado hecho sin el polímero catiónico.

13. El método de la reivindicación 12, en donde el polímero tiene una carga catiónica de por lo menos 1 a 99% en moles.

14. El método de la reivindicación 8, en donde el polímero tiene un hidroxietil metacrilato en el intervalo de 1 a 30 por ciento en moles.

15. El método de la reivindicación 12, en donde el agente sintético de encolado:polímero se adiciona en una relación en peso en el intervalo de 1:0.05 a 1:1.
16. El método de la reivindicación 12, en donde el agente sintético de encolado está emulsificado.
17. El método de la reivindicación 12, en donde el agente sintético de encolado, se selecciona del grupo que consiste de anhídrido alquenilsuccínico, dímero de alquil cetona, dímeros de alqueno cetona, alquil isocianatos, alquil anhídridos, y combinaciones de estos.
18. El método de la reivindicación 12, en donde el agente sintético de encolado se adiciona en conjunción con el polímero catiónico.
19. El método de la reivindicación 12, en donde el intervalo de temperatura es de 20 a 40°C.
20. El método de la reivindicación 12, en donde el agente sintético de encolado se agrega como una emulsión que contiene polímeros o una emulsión que contiene polímeros y almidón.
21. El método de la reivindicación 12, en donde la eficiencia de encolado: resistencia del papel al agua está incrementada, según se determina por el test de penetración de tinta o test Cobb.
22. El método de la reivindicación 12, en donde el agente sintético de encolado se adiciona como una emulsión que contiene surfactante y la emulsión se prepara en condiciones de baja agitación.

23. El método de la reivindicación 12, en donde el agente sintético de encolado se adiciona como una emulsión de encolado que contiene surfactante y la emulsión se prepara en condiciones de alta agitación.

24. El método de la reivindicación 12, en donde la eficiencia mejorada de encolado está en el intervalo de 10 a 200 por ciento más, al compararla con la del papel cuando se prepara sin el polímero.

25. El papel hecho por el método de la reivindicación 12, en donde el papel tiene una penetración de tinta en el intervalo de 50 a 1500 segundos.

26. El papel hecho por el método de la reivindicación 12, en donde el papel tiene un valor cobb en el intervalo de 15 a 200 gramos/m².

27. El método de la reivindicación 8, donde el agente sintético de encolado se aplica en una dosificación en el intervalo de 0.1 Kg/ ton métrica a 10 Kg/ton métrica, o 0.5 a 5 mayormente de 1 a 4.

28. Un método que comprende:

(a) proporcionar un stock de papel;

(b) adicionar al stock de papel una composición que comprende:

(i) un agente sintético de encolado, y

(ii) un polímero anfotérico útil como un aditivo para papel obtenido

por co-polimerización de:

(1) Un monómero vinilo de la formula:



En donde R_1 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo, A es un átomo de oxigeno o un grupo NH, n es 2 o 3, R_2 y R_3 son cada uno un grupo metilo o un grupo etilo y X es un átomo de cloro, un átomo de bromo, o X^- es un ion metil sulfato; y

(2) Un monómero vinilo de la fórmula:



Donde R_4 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo; y

(3) Un monómero de vinilo de la fórmula:



Donde R_5 y R_6 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo, n es 1-4, inclusive y m es 1 o 2. y

(4) Un monómero vinilo aniónico de formula:



Donde R_7 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo y R_8 es un átomo de hidrogeno, un metal alcalino, un grupo amonio.

(iii) agua o solución de almidón, y

(c) Formar un entramado a partir de dicho stock de papel

En donde el entramado muestra una eficiencia de encolado mejorada al compararla con un entramado hecho sin el polímero anfotérico.

29. Un método para hacer un polímero catiónico útil como un aditivo para papel, en donde el método comprende co-polimerizar:

(1) Un monómero vinilo de la formula:



En donde R_1 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo, A es un átomo de oxigeno o un grupo NH, n es 2 o 3, R_2 y R_3 son cada uno un grupo metilo o un grupo etilo y X es un átomo de cloro, un átomo de bromo, o X^- es un ion metil sulfato; y

(2) Un monómero vinilo de la fórmula:



Donde R_4 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo; y

(3) Un monómero de vinilo de la fórmula:



Donde R_5 y R_6 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo, n es 1-4, inclusive y m es 1 o 2.

30. Un método para hacer un polímero anfotérico útil como un aditivo para papel:

(1) Un monómero vinilo de la formula:



En donde R_1 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo, A es un átomo de oxigeno o un grupo NH, n es 2 o 3, R_2 y R_3 son cada uno un grupo metilo o un grupo etilo y X es un átomo de cloro, un átomo de bromo, o X^- es un ion metil sulfato; y

(2) Un monómero vinilo de la fórmula:



Donde R_4 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo; y

(3) Un monómero de vinilo de la fórmula:



Donde R_5 y R_6 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo, n es 1-4, inclusive y m es 1 o 2.

31. Un método que comprende:

- (a) proporcionar un stock de papel;
- (b) formar un entramado a partir de dicho stock de papel:
- (c) adicionar al entramado una composición que comprende:
 - (i) anhídrido alqueniilsuccínico, y
 - (ii) un polímero catiónico útil como un aditivo para papel

(1) un monómero vinilo de la fórmula:



En donde R_1 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo, A es un átomo de oxigeno o un grupo NH, n es 2 o 3, R_2 y R_3 son cada uno un grupo metilo o un grupo etilo y X es un átomo de cloro, un átomo de bromo, o X^- es un ion metil sulfato; y

(2) Un monómero vinilo de la fórmula:



Donde R_4 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo; y

(3) Un monómero de vinilo de la fórmula:



Donde R_5 y R_6 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo, n es 1-4, inclusive y m es 2 o 3, y

(iii) agua o solución de almidón.

32. 28. Un método que comprende:

- (a) proporcionar un stock de papel;
- (b) formar un entramado a partir de dicho stock de papel;
- (c) adicionar al entramado una composición que comprende:
 - (i) anhídrido alquénilsuccínico, y
 - (ii) un polímero anfotérico útil como un aditivo para papel

(1) un monómero vinilo de la fórmula:



En donde R_1 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo, A es un átomo de oxigeno o un grupo NH, n es 2 o 3, R_2 y R_3 son cada uno un grupo metilo o un grupo etilo y X es un átomo de cloro, un átomo de bromo, o X^- es un ion metil sulfato; y

(2) Un monómero vinilo de la fórmula:



Donde R_4 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo; y

(3) Un monómero de vinilo de la fórmula:



Donde R_5 y R_6 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo, n es 1-4, inclusive y m es 1 o 2, y

(4) Un monómero vinilo aniónico de formula:



Donde R_7 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo y R_8 es un átomo de hidrogeno, un metal alcalino, un grupo amonio.

(iii) agua o solución de almidón.

29. El proceso de la reivindicación 28, en donde el papel además se trata con polímeros seleccionados del grupo que consiste de polímeros aniónicos, polímeros no iónicos y combinaciones de estos.

RESUMEN

La invención se refiere a polímeros útiles como aditivos en la fabricación de papel.

La invención también se refiere a métodos para hacer y utilizar dichos aditivos.

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA BAJO EL TRATADO DE COOPERACION DE PATENTES (PCT)

(19) Organización de propiedad
Intelectual Mundial
Oficina Internacional

(43) Fecha de publicación internacional
19 de Enero 2006 (19.01.2006)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2006/007001 A1

(51) Clasificación de la patente internacional⁷
220/28,220/36,228/02,D21H 17/37

C08F 220/86

(21) Numero de solicitud internacional: PCT/US2005/013334

(22) Fecha de radicación internacional:
19 Abril 2005 (19.04.2005)

(25) Idioma de radicación: Ingles

(26) Idioma de publicación: Ingles

(30) Fecha prioritaria:
60/580,556 17 Junio 2004 (17.06.2004) US

(71) Solicitante (Para todos los estados designados excepto US): LANXESS CORPORATION [US/US]; 111 RIDC Park West Drive, Pittsburgh, PA 15275-1112 (US).

(72) Inventores; y

(75) Inventores / solicitantes (para US solamente): PAWLOWSKA, Lucyna [US/US]; 21 Byrd Road Norwalk, CT 06850 (US). PROVERB, Robert [US/US]; 306 Rail Tree Hill Road, Woodbury, CT 06798 (US)

(74) Agents: VANEYL, Diderico et al; Lanxess Corporation, Law & Intellectual Property Department, 111 RIDC Park West Drive, PA 15275-1112 (US)

(81) Estados designados (a menos que se indique de otra manera, para cada clase de protección nacional disponible): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados (a menos que se indique de otra manera, para cada clase de protección regional disponible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasia (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), Europa (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicado:

- Con el Informe de Búsqueda Internacional

Para los nuevos códigos de letras y abreviaturas referirse al "notas guía sobre códigos y abreviaturas" que aparece al comienzo de cada publicación regular de la Gaceta PCT.

(54): TITULO: POLÍMEROS CATIONICOS QUE CONTIENEN 2-HIDROXIETIL-METACRÍLICO COMO PROMOTORES PARA ENCOLADO CON ASA

(57): Resumen: La invención se refiere a polímeros útiles como aditivos en la fabricación de papel. La invención también se refiere a métodos para hacer y utilizar tales aditivos.

**POLÍMEROS CATIONICOS QUE CONTIENEN 2-HIDROXIETIL-
METACRÍLICO COMO PROMOTORES PARA ENCOLADO CON ASA**

ANTECEDENTES

5

La presente invención se refiere a polímeros que son útiles en aditivos para papel.

“El encolado” según se aplica al papel, se refiere a la habilidad de los
10 sustratos fibrosos para resistir a la humedad o a la penetración de un líquido
dentro de la hoja de papel. Las dispersiones acuosas de anhídrido
alquenilsuccínico (ASA) agentes de encolado reactivo a la celulosa han sido
ampliamente utilizadas en la industria de papel y tableros por algunos años,
para encolar una amplia variedad de grados que incluyen grados de impresión y
15 escritura y grados de tableros blanqueados y no blanqueados. Las emulsiones
de celulosa reactiva anhídrido alquenilsuccínico imparten propiedades
hidrofóbicas al papel y los productos de tablero.

Los productos químicos utilizados para lograr propiedades de encolado
20 se conocen bien sea como encolados internos o encolados de superficie. Los
encolados internos pueden ser bien sea a base de resina o encolados sintéticos
tales como anhídrido alquenilsuccínico, u otros materiales. Los encolados
internos se agregan a la pulpa del papel antes de la formación de la hoja. Los
encolados de superficie son agentes de encolado que se agregan después que
25 se ha formado la hoja de papel, mas generalmente por encolado a presión,
aunque también se puede utilizar aplicaciones por rociado.

Un agente sintético de encolado como el anhídrido alquenilsuccínico, es un agente de encolado que se aplica ordinariamente dispersándolo en una sustancia catiónica o anfoterita hidrofílica tal como almidón o un polímero. Las emulsiones de encolado de anhídrido alquenilsuccínico dispersado en el

5 polímero o el almidón se agregan a la lechada de la pulpa antes de la formación de un entramado de papel. Este tipo de adición de las emulsiones de encolado de anhídrido alquenilsuccínico a los sistemas para hacer papel comúnmente se denomina adición en terminado húmedo o adición interna de anhídrido alquenilsuccínico.

10

Los fabricantes de papel se beneficiarían de un polímero catiónico o anfotérico que sea diferente de los polímeros conocidos y, preferiblemente, que también mejora la eficiencia de encolado de los productos de papel. Desafortunadamente los métodos conocidos y las composiciones han impedido

15 a los fabricantes de papel alcanzar esta meta. Las composiciones conocidas y los métodos requieren una cantidad indebidamente grande de materiales para encolar productos de papel. Los fabricantes de papel están bajo presión para mejorar la eficiencia del encolado y, como tal, hay una necesidad presente de desarrollar productos y métodos que mejoren la eficiencia del encolado.

20

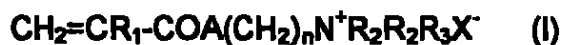
Por las razones anteriores, hay una necesidad de desarrollar un aditivo para papel que mejore la eficiencia de encolado de los productos de papel.

RESUMEN

25

La invención se refiere a un polímero catiónico útil como un aditivo en la fabricación de papel, el cual se obtiene por co-polimerización de:

(1) Un monómero vinilo de la fórmula:



5 En donde R_1 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo, A es un átomo de oxigeno o un grupo NH, n es 2 o 3, R_2 y R_3 son cada uno un grupo metilo o un grupo etilo y X es un átomo de cloro, un átomo de bromo, o X^- es un ion metil sulfato; y

10 (2) Un monómero vinilo de la fórmula:



Donde R_4 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo; y

15 (3) Un monómero de vinilo de la fórmula:

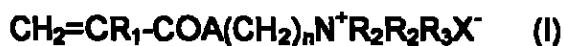


Donde R_5 y R_6 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo, n es 1-4,
20 inclusive y m es 1 o 2.

En otra incorporación, la invención se refiere a un polímero anfotérico útil como un aditivo en la fabricación de pape el cual se obtiene por co-polimerización de:

25

(1) Un monómero vinilo de la formula:



En donde R_1 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo, A es un
 5 átomo de oxigeno o un grupo NH, n es 2 o 3, R_2 y R_3 son cada uno un
 grupo metilo o un grupo etilo y X es un átomo de cloro, un átomo de
 bromo, o X^- es un ion metil sulfato; y

(2) Un monómero vinilo de la fórmula:



Donde R_4 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo; y

(3) Un monómero de vinilo de la fórmula:



Donde R_5 y R_6 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo, n es 1-4,
 inclusive y m es 1 o 2; y

20

(4) Un monómero vinilo aniónico de formula:



Donde R_7 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo y R_8 es un
 25 átomo de hidrogeno, un metal alcalino, un grupo amonio.

En otra incorporación, la invención se refiere a un método para hacer un
 polímero catiónico o para hacer un polímero anfotérico.

En otra incorporación, la invención se refiere a un método que comprende (a) proporcionar un stock de papel; (b) adicionar al stock de papel una composición que comprende: (i) un agente de encolado sintético, y (ii) el
5 polímero catiónico descrito anteriormente o el polímero anfotérico, y (c) formar un entramado a partir de dicho stock de papel, tal que el entramado muestre una eficiencia de encolado mejorada al compararla con el entramado hecho sin el polímero catiónico.

10 Esta y otras características, y ventajas de la presente invención se entenderán mejor con referencia a la siguiente descripción y las reivindicaciones anexas.

DESCRIPCIÓN

15

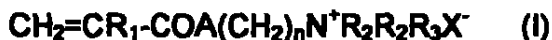
La invención se basa en el descubrimiento notable que por la utilización de un cierto polímero catiónico o anfotérico, ahora es posible mejorar la eficiencia de encolado de un producto de papel.

20 Excepto en los ejemplos de operación o donde se indique otra cosa, todos los números o expresiones que se refieren a las cantidades de ingredientes, condiciones de reacción, etc.; utilizados en la especificación y las reivindicaciones se entenderán como modificados en todas las instancias por el término "cerca de". Se divulgan varios intervalos numéricos en esta solicitud de
25 patente. Puesto que estos intervalos son continuos, incluyen todos los valores entre el valor mínimo y el máximo. A menos que se indique expresamente otra cosa, los intervalos numéricos especificados en esta solicitud son aproximaciones.

El término "papel", como aquí se usa, se entiende que incluye sustratos fibrosos no solamente papel como se usa comúnmente el término sino todos los tipos de productos a base de celulosa en hojas y formas entramadas, que incluyen, por ejemplo, tableros y tableros de papel. Las composiciones de encolado se pueden adicionar a cualquier stock que contenga fibras celulósicas, opcionalmente en combinación con rellenos minerales, y usualmente el contenido de fibras celulósicas es por lo menos 50% en peso, con base en el stock seco. Ejemplos de rellenos minerales de tipo convencional incluyen caolín, arcilla china, dióxido de titanio, gypsum, talco y carbonatos de calcio naturales y sintéticos tales como greda, tierra de mármol, y carbonato de calcio precipitado.

Un polímero catiónico de la invención se obtiene por la co-polimerización de:

(1) Un monómero vinilo de la fórmula:



20

En donde R_1 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo, A es un átomo de oxígeno o un grupo NH, n es 2 o 3, R_2 y R_3 son cada uno un grupo metilo o un grupo etilo y X es un átomo de cloro, un átomo de bromo, o X^- es un ion metil sulfato; y

25

(2) Un monómero vinilo de la fórmula:



Donde R₄ es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo; y

(3) Un monómero de vinilo de la fórmula:



Donde R₅ y R₆ es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo, n es 1-4, inclusive y m es 1 o 2.

10 El agente sintético de encolado puede ser cualquier agente de encolado que puede impartir las propiedades de encolado deseadas. Los agentes de encolado preferidos incluyen anhídrido alquenilsuccínico (ASA) y el dímero alquil cetona (AKD), y el dímero alqueno cetona, isocianatos de alquilo, y anhídridos de alquilo.

15

El monómero vinilo (I) puede ser un grupo de amonio cuaternario que contiene un monómero vinilo producido por la cuaternización de un éster dialquilaminoalquil del ácido acrílico o ácido metacrílico con un haluro de alquilo o sulfato de alquilo. Ejemplos específicos del vinilo monómero (I) incluyen
20 productos cuaternizados que resultan a partir de dimetilaminoetil acrilato, dietilaminoetil acrilato, dimetilaminoetil metacrilato, dietilaminoetil metacrilato, etc. Como el agente cuaternizante se pueden ejemplificar el cloruro de metilo el bromuro de metilo, el yoduro de metilo, el bromuro de etilo, etc.

25 El monómero vinilo (Ia) puede incluir cloruro de dialquilmetilamonio.

El monómero vinilo (II) incluye acrilamida y metacrilamida. Estos monómeros son efectivos en incrementar el peso molecular del polímero

resultante debido a su alta polimerizabilidad. También son efectivos en mejorar la solubilidad en agua del polímero producido.

El monómero vinilo (III) puede incluir hidroximetil (met)acrilato, 2-
5 hidroxietil (met)acrilato, hidróxipropil (met)acrilato e hidroxibutil (met)acrilato.

El monómero vinilo (IIIa) puede incluir 2,3-dihidroxipropil (met)acrilato y 3,4-dihidroxibutil (met)acrilato.

10 La carga catiónica del polímero catiónico está en el intervalo entre por lo menos 1 a 99% en moles.

En una incorporación, el polímero catiónico tiene 2-hidroxietil metacrilato en el intervalo de 1 a 30 por ciento en moles. En otra incorporación el polímero
15 catiónico tiene 2-hidroxietil metacrilato en el intervalo de 2 a 20 por ciento en moles. En otra incorporación el polímero catiónico tiene un intervalo de 2-hidroxietil metacrilato entre 5 y 10 por ciento en moles.

Aunque no se requiere, el polímero catiónico puede estar entrecruzado o
20 ramificado.

El polímero anfotérico de la invención generalmente se obtiene por copolimerización de:

25 (1) Un monómero vinilo de la formula:



En donde R_1 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo, A es un átomo de oxigeno o un grupo NH, n es 2 o 3, R_2 y R_3 son cada uno un grupo metilo o un grupo etilo y X es un átomo de cloro, un átomo de bromo, o X^- es un ion metil sulfato; y

(2) Un monómero vinilo de la fórmula:



Donde R_4 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo; y

(3) Un monómero de vinilo de la fórmula:



Donde R_5 y R_6 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo, n es 1-4, inclusive y m es 1 o 2; y

(4) Un monómero vinilo aniónico de formula:



Donde R_7 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo y R_8 es un átomo de hidrogeno, un metal alcalino, un grupo amonio.

El monómero vinilo (IV) puede incluir acido acrílico o acido metacrílico.

El polímero anfotérico preferiblemente tiene una carga aniónica en el intervalo de 0 a 40 por ciento en moles.

El peso molecular del polímero catiónico o polímero anfotérico, varia dependiendo de las necesidades de manipulación. En una incorporación, el polímero catiónico o polímero anfotérico tiene un peso molecular en el intervalo de 10.000 a 3.000.000 de daltons peso molecular promedio. En otra incorporación, el polímero catiónico o polímero anfotérico tiene un peso molecular en el intervalo de 100.000 a 2.000.000 de daltons peso molecular promedio. En otra incorporación, el polímero catiónico o anfotérico tiene un peso molecular en el intervalo de 100.000 a 1.000.000 de daltons peso molecular promedio. Los pesos moleculares aquí señalados son pesos promedio.

La proporción de los monómeros vinilo a ser co-polimerizados puede variar dependiendo de las propiedades deseadas en el polímero resultante, las clases de monómeros utilizaos, el modo de polimerización que se adopte, etc. Pero la proporción molar de los monómeros vinilo (I), (II), (III) y (IV) es usualmente de cerca de 1 a 99: 1 a 99: 1 a 30: 0 a 40, o cerca de 1 a 10: 1 a 85: 2 a 10: 0 a 5.

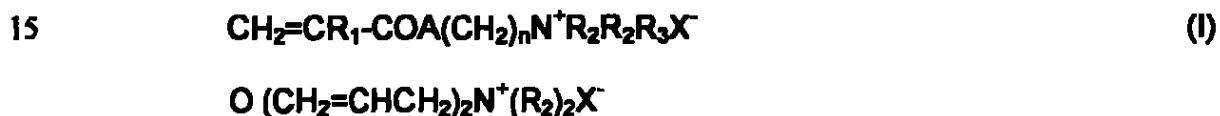
La co-polimerización de los monómeros vinilo se puede llevar a cabo en medio acuoso en presencia de un catalizador mediante un procedimiento convencional *per se* tal como polimerización en solución, polimerización en emulsión o polimerización por precipitación.

En caso de polimerización en solución, se puede emplear como medio de reacción el agua, un alcohol bajo o la mezcla de ellos, entre los cuales se prefiere particularmente el agua. La concentración total de los monómeros vinilo en el medio acuoso puede ser de cerca de 5 a 80% en peso. Dependiendo de la

concentración total o la composición de monómeros vinilo, el polímero se produce en una forma que oscila entre un líquido que se puede fluidizar hasta un sólido que no se puede fluidizar. Cuando el producto es un líquido, este se puede utilizar como tal. Cuando el producto es un sólido este se puede triturar, si es necesario, seguido por secado para dar un material en polvo.

En uso, la invención proporciona métodos valiosos. En una incorporación, la invención se refiere a un método que incluye las etapas de: (a) proporcionar un stock de papel; (b) adicionar al stock de papel una composición que comprende: (i) el agente sintético de encolado, y (ii) un polímero catiónico útil como un aditivo para papel obtenido por co-polimerización de:

(1) Un monómero vinilo de la fórmula:



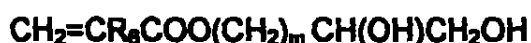
En donde R_1 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo, A es un átomo de oxigeno o un grupo NH, n es 2 o 3, R_2 y R_3 son cada uno un grupo metilo o un grupo etilo y X es un átomo de cloro, un átomo de bromo, o X^- es un ion metil sulfato; y

(2) Un monómero vinilo de la fórmula:



Donde R_4 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo; y

(3) Un monómero de vinilo de la fórmula:



Donde R_5 y R_6 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo, n es 1-4,
 5 inclusive y m es 1 o 2. (iii) agua o solución de almidón, y

(c) formar un entramado a partir de dicho stock de papel tal que el
 entramado muestre una eficiencia de encolado mejorada al compararla con un
 entramado hecho sin el polímero catiónico,

10 Cuando se usa el polímero anfotérico de la invención, la invención
 proporciona un método que incluye las etapas de (a) proporcionar un stock de
 papel; (b) adicionar al stock de papel una composición que comprende: (i) el
 agente sintético de encolado, y (ii) un polímero anfotérico útil como un aditivo
 para papel obtenido por co-polimerización de:

15

(1) Un monómero vinilo de la formula:



20

En donde R_1 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo, A es un
 átomo de oxigeno o un grupo NH, n es 2 o 3, R_2 y R_3 son cada uno un
 grupo metilo o un grupo etilo y X es un átomo de cloro, un átomo de
 bromo, o X^- es un ion metil sulfato; y

25

(2) Un monómero vinilo de la fórmula:



Donde R_4 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo; y

(3) Un monómero de vinilo de la fórmula:



Donde R_5 y R_6 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo, n es 1-4, inclusive y m es 1 o 2; y

10 (4) Un monómero vinilo aniónico de formula:



Donde R_7 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo y R_8 es un átomo de hidrogeno, un metal alcalino, un grupo amonio.

15 (iii) agua o solución de almidón, y

(c) formar un entramado a partir de dicho stock de papel,

Tal que dicho entramado muestre una eficiencia de encolado mejorada al compararla con la de un entramado hecho sin el polímero anfotérico.

20 Cuando un polímero de la invención se adiciona a la superficie del papel, la invención proporciona un método que involucra las etapas de: (a) proporcionar un stock de papel, (b) formar un entramado a partir de dicho stock de papel, (c) adicionar al entramado una composición de un polímero catiónico o de un polímero anfotérico. Tal polímero se adiciona a la superficie de un
25 sustrato fibroso por cualquier medio adecuado, e.g., por la aplicación a presión del encolante, por rociado y/o aplicación de caja de agua.

En la incorporación en la cual se trata la superficie del papel, también se pueden usar polímeros aniónicos o no iónicos. En esta incorporación, los polímeros no iónicos se obtienen por co-polimerización de monómeros vinilo de fórmula (II) y (III) y/o (IIIa). Los polímeros aniónicos se pueden obtener por co-

5 polimerización de monómeros de fórmula (II), y (III), y/o (IIIa) y (IV).

El agente sintético de encolado se puede aplicar en varias cantidades. Por ejemplo, el agente sintético encolante generalmente se aplica en una dosificación en el intervalo de 0.1 Kg./ton métrica a 10 Kg./ton métrica, o 0.5 a

10 5, o de 1 a 4. En una incorporación, el agente sintético de encolado:polímero se adiciona al stock de papel en relaciones en peso que permiten un entramado resultante con eficiencia de encolado mejorada al compararla con un entramado hecho sin el polímero catiónico. En una incorporación, el agente sintético de encolado:polímero se adiciona en una relación en peso en el intervalo de 1:0.05

15 a 1:1. En otra incorporación, el agente sintético de encolado:polímero se adiciona en una relación en peso en el intervalo de 1:0.1 a 1:0.5. En otra incorporación el agente sintético de encolado: polímero se adiciona en una relación en peso en el intervalo de 1:0.1 a 1:0.2.

20 El agente sintético de encolado se puede adicionar en varias formas. En una incorporación, el agente sintético de encolado se emulsifica con un polímero. En otra incorporación, el agente de encolado se emulsifica con agua y surfactantes. En otra incorporación el agente de encolado se emulsifica en almidón.

25

En una incorporación, por ejemplo, el agente sintético de encolado se agrega como una emulsión de encolado que contiene un surfactante y la emulsión se prepara bajo condiciones de mezclado bajas, e.g. aquellas

15p

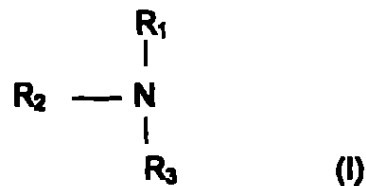
condiciones de mezclado son creadas por un dispositivo seleccionado del grupo de bombas centrífugas, mezcladores estáticos en línea, bombas peristálticas, barras de agitación magnética en un vaso, agitadores superiores y combinaciones de estos. En otra incorporación, el agente sintético de encolado
5 se agrega como una emulsión de encolado que contiene surfactante y la emulsión se prepara bajo condiciones de alta agitación.

Ejemplos de surfactantes adecuados incluyen pero no se limitan a alquilos y anillos primarios, aminas secundarias y terciarias y sus
10 correspondientes sales cuaternarias, sulfosuccinatos, ácidos grasos, ácidos grasos etoxilados, alcoholes grasos, alcoholes grasos etoxilados, ésteres grasos, ésteres grasos etoxilados, triglicéridos etoxilados, amidas sulfonadas, aminas sulfonadas, polímeros etoxilados, polímeros propoxilados o co-polímeros etoxilados/propoxilados, polietileno glicoles, ésteres fosfato,
15 etoxilatos de ácidos grasos fosfonados, etoxilatos de alcoholes grasos fosfonados y alquil y aril sulfonatos y sulfatos. Ejemplos de surfactantes adecuados preferidos incluyen pero no se limitan a amidas; polímeros etoxilados, polímeros propoxilados o co-polímeros etoxilados/propoxilados; alcoholes grasos, alcoholes grasos etoxilados, ésteres grasos, alcoholes
20 carboxilados o etoxilatos de alquifenol; ácidos carboxílicos; ácidos grasos; derivados difenil sulfonato; alcoholes etoxilados; alcoholes grasos etoxilados; alquifenoles etoxilados; aminas etoxiladas; amidas etoxiladas; aril fenoles etoxilados; ácidos grasos etoxilados; triglicéridos etoxilados; ésteres grasos etoxilados; ésteres de glicol etoxilados; polietileno; glicoles; ésteres de ácidos
25 grasos; ésteres de glicerol; ésteres de glicol; ciertos derivados a base de lanolina; monoglicéridos, diglicéridos y derivados; sulfonatos de olefinas; ésteres de fosfato; derivados orgánicos del fósforo; etoxilatos de ácidos grasos fosfonados, etoxilatos de alcoholes grasos fosfonados; polietileno glicoles;

156

polisacáridos poliméricos; ácidos grasos propoxilados y etoxilados; alquil y aril sulfatos y sulfonatos; alquilfenoles etoxilados; sulfosuccinamatos y sulfosuccinatos.

- 5 En una incorporación, el componente surfactante incluye una amina seleccionada del grupo que consiste de trialquilamina de la fórmula (I):



- 10 La sal cuaternaria sulfato de dimetilo de la amina trialquilo de la fórmula (I), la sal cuaternaria cloruro de bencilo de la amina trialquilo de la fórmula (I), y la sal cuaternaria sulfato de dietilo de la amina trialquilo de la fórmula (I), en la cual R_1 es metilo o etilo, R_2 es metilo o etilo, y R_3 es un alquilo que tiene de 14 a 24 átomos de carbono. En otra incorporación, los surfactantes excluyen esta
- 15 amina. Los niveles de surfactante pueden estar en el intervalo de cerca de 0.1% en peso hasta cerca de 20% en peso con base en el componente anhídrido alquenilsuccínico.

- El orden en el cual se agrega el agente sintético de encolado puede
- 20 variar. En una incorporación el agente sintético de encolado se agrega en conjunción con el polímero catiónico.

- La eficiencia de encolado mejorada proporcionada por el método se puede determinar por varios métodos. Por ejemplo, la eficiencia de encolado: la
- 25 resistencia del papel al agua aumenta las medidas que se pueden determinar por el test de penetración de la tinta o el test Cobb.

La eficiencia de encolado mejorada puede oscilar de 10 a 200% más cuando se compara con el papel preparado sin polímero.

El papel hecho con un método de la invención tiene cualidades favorables. En una incorporación, el papel tiene un intervalo de penetración de tinta de 50 a 1500 segundos. En otra incorporación, el papel tiene un valor Cobb en el intervalo de 15 a 200 gramos/m².

La invención además se describe en los siguientes ejemplos ilustrativos en los cuales todas las partes y porcentajes son en peso a menos que se indique otra cosa.

EJEMPLOS

15 Ejemplo 1 (comparativo)

Se preparó mediante una co-polimerización por radicales libres un co-polímero de bajo peso molecular 90/10% en moles de cloruro de acrilamida/[2-(metil-acriloiloxi) etil]trimetilamonio (AMD/Q6). El proceso de polimerización se llevó a cabo por adición simultánea y continua de persulfato de amonio y soluciones monómero a un recipiente de reacción que contenía agua desionizada y agente quelante amortiguado con ácido málico. La solución de monómeros se preparó mezclando 45.62 partes de solución al 52.96% de acrilamida 10.45 partes de solución al 75% de Q6, 2.4 partes de solución de hipofosfito de sodio al 2%, y 53.93 partes de agua desionizada. El pH de la solución de monómeros se ajustó de 4.14 a 3.78 con una solución de ácido málico al 20%. La solución de monómero se asperjó con nitrógeno por una hora antes de la adición. La solución del recipiente del reactor se preparó por adición

278.46 partes de agua desionizada y 0.27 partes de dietilenpentaacetato pentasódico al 40%. El pH de la solución del recipiente reactor se ajustó de 10.63 a 3.76 con 0.57 partes de solución de ácido málico al 20%. La última solución fue asperjada con nitrógeno por una hora.

5

La solución iniciadora se preparó por adición de 0.38 partes de persulfato de amonio a 7.87 partes de agua desionizada. Esta solución se asperjó con nitrógeno por media hora justo antes de usar. La adición de la solución de monómero y la solución de persulfato de amonio al recipiente reactor se llevó a cabo en 2.25 hr y 2.5 hr respectivamente. La reacción de polimerización se realizó a 65°C. La solución de reacción se mantuvo bajo purga de nitrógeno durante el curso de la reacción.

El pH del producto final fue 3.1, la viscosidad a granel fue 90cP (medida utilizando un viscosímetro Brookfield modelo DV-III, aguja #3, 12 rpm a 25°C) y la viscosidad de una solución de polímero al 2% fue 12 cP (medida utilizando un viscosímetro Brookfield modelo DV-III, aguja #2, 30 rpm a 25°C). El peso molecular de este polímero (MW) es igual a 227000 daltons.

20 Ejemplo 2

Se preparó mediante una co-polimerización por radicales libres un terpolímero de bajo peso molecular 90/10/5% en moles de cloruro de acrilamida/[2-(metil-acriloiloxi) etil]trimetilamonio/2-hidroxietilmetacrilato (AMD/Q6/HEMA). El proceso de polimerización se llevó a cabo por adición simultánea y continua de persulfato de amonio y soluciones monómero a un recipiente de reacción que contenía agua desionizada y agente quelante amortiguado con ácido málico. La solución de monómeros se preparó

mezclando 41.64 partes de solución al 52.96% de acrilamida, 10.11 partes de solución al 75% de Q6, 2.44 partes de solución HEMA al 97%, 2.4 partes de hipofosfito de sodio al 2%, y 55.86 partes de agua desionizada. El pH de la solución fue 3.82. La solución del monómero se asperjó con nitrógeno una hora
5 antes de la adición. La solución del recipiente del reactor se preparó mezclando 278.27 partes de agua desionizada y 0.27 partes de dietilenpentaacetato pentasódico al 40%. El pH de la solución del recipiente reactor se ajustó de 10.47 a 3.63 con 0.76 partes de solución de ácido málico al 20%. La última solución fue asperjada con nitrógeno por una hora justo antes de usar. La
10 solución iniciadora se preparó por adición de 0.38 partes de persulfato de amonio a 7.87 partes de agua desionizada. Esta solución se asperjó con nitrógeno por media hora justo antes de usar. La adición de la solución de monómero y la solución de persulfato de amonio al recipiente reactor se llevó a cabo en 2.25 hr y 2.5 hr respectivamente. La reacción de polimerización se
15 realizó a 65°C. La solución de reacción se mantuvo bajo purga de nitrógeno durante el curso de la reacción.

El pH del producto final fue 3.1, la viscosidad a granel fue 70cP (medida utilizando un viscosímetro Brookfield modelo DV-III, aguja #3, 12 rpm a 25°C) y
20 la viscosidad de una solución del polímero al 2% fue 11 cP (medida utilizando un viscosímetro Brookfield modelo DV-III, aguja #2, 30 rpm a 25°C). El peso molecular de este polímero (MW) es igual a 257000 daltons.

Ejemplo 3

25

La evaluación de los polímeros de los ejemplo 1 y 2 se hizo mediante preparación de emulsiones ASA con estos polímeros, caracterización de la distribución del tamaño de partícula en la emulsión (Tabla 1), adición de estas

emulsiones a una lechada de papel, formación de hojas de papel y medida del encolado en hojas de papel (Tabla 2).

Emulsificación de ASA utilizando polímeros.

5

Las emulsiones de anhídrido alquenilsuccínico (ASA) se prepararon con polímeros de los ejemplos 1 y 2 en una relación de 1/0.1 ASA/polímero. La concentración de ASA durante la emulsificación fue igual a 3.85%p. Las emulsiones de ASA se prepararon mediante el siguiente procedimiento:

- 10 - La solución de cada polímero se preparó al 0.4%p concentración sobre la base real utilizando agua DI.
- 96.15 g de una solución de polímero se colocaron en una pequeña jarra mezcladora de acero inoxidable, y se inició el mezclador a baja velocidad.
- 15 - Durante el mezclado se agregaron 3.85 g de ASA a la solución del polímero por medio de una jeringa plástica. La velocidad del mezclador se cambió inmediatamente de bajo a alto y se inició el cronómetro.
- La emulsificación se llevó a cabo por 3 minutos a alta velocidad.
- 20 - El tamaño de partícula de la emulsión se midió utilizando un analizador de tamaño de partícula Horiba LA 700.
- Se preparó una solución de concentración 0.25%p de ASA utilizando agua desionizada ajustando con ácido clorhídrico diluido a pH 3.
- La emulsión se colocó en un baño de hielo y se utilizó
- 25 inmediatamente para la preparación de la hoja de mano.

Proceso de Preparación de la Hoja de Mano

Las hojas de mano se prepararon utilizando un suministro de una mezcla 50/50 de madera dura blanqueada y pulpa craft de madera blanda refinada a un estándar libre canadiense de 500 para el cual se agregó el 15% en peso de carbonato de calcio, y el pH se ajustó a 7.8.

5

Se suministró agua desionizada para la preparación y se agregaron 80 ppm adicionales de sulfato de sodio y 50 ppm de cloruro de calcio.

Durante el mezclado, se trató un lote de 0.71% de sólidos que contenía 10 g de fibras de celulosa y carbonato de calcio con una emulsión de ASA. Después de 60 segundos de tiempo de contacto, se agregó una ayuda de retención aniónica y se continuó la mezcla por 15 sec. Se formaron 3 hojas de papel de 2.8 g utilizando el modelo de hoja de mano Estándar Nobel & Woods (8" x 8"), el peso de base blanco de 50 lb/Tappi ream, se presionó entre fieltros en la entrada de un rodillo de presión neumático en cerca de 15 psi y se secó sobre un secador rotatorio a 240°F. Se aplicó la dosis de 3 lb/T de ASA y 1 lb/T de ayuda de retención aniónica.

Evaluación del Encolado de Papel

20

El encolado de las hojas de manó se probó utilizando el test de penetración de tinta de Bayer (BIP).

El método de evaluación de encolado BIP proporciona una aplicación totalmente automatizada de tinta a la superficie inferior del papel junto con una medida automática del punto final óptico. Este método utiliza el mismo principio del test TAPPI T 530 pero utiliza un instrumento de nuestro diseño, el cual proporciona un diseño automatizado y geometría diferente para las fuentes de

luz y el detector. En particular, todas las etapas del test BIP se realizaron automáticamente con este aparato. Al presionar el botón de inicio, la tinta se bombea dentro de un poso hasta que la tinta contacta la superficie inferior del papel, determinada electrónicamente, y el tiempo de penetración de la tinta se
5 obtiene a partir de la medida de reflectancia y se despliega digitalmente. La tinta neutra amortiguada a pH 7.0 se utiliza en todo el ensayo BIP y se prepara disolviendo 12.5 g de colorante verde naftol B en 500 mL de agua desionizada y luego se agregó una solución amortiguadora de pH 7 para ajustar el volumen total a 1000 mL a 23°C.

10

Las hojas de mano se evaluaron por el test BIP después de un periodo de acondicionamiento de por lo menos un día a 72°F y 50% de humedad relativa. Se probaron tres especímenes de hojas de mano, con dos repeticiones sobre cada lado del fieltro para un total de seis ensayos.

15

Para comenzar el test BIP, cada espécimen de papel se insertó en el aparato. Un cable fuente de fibra óptica proporcionó una iluminación uniforme del lado superior del espécimen.

20

Un cable detector de fibra óptica visualizó la misma área de iluminación. La reflectancia inicial del espécimen se determinó automáticamente y se almacenó para referencia. La tinta de prueba se midió automáticamente mediante una bomba de medición desde un reservorio en el fondo de un poso de tinta en forma de cono hasta que la tinta contactó el lado inferior del
25 espécimen de papel en prueba, tiempo en el cual se inició electrónicamente un cronómetro. El cambio en la reflectancia se monitoreó periódicamente y de manera automática y el cronómetro se detuvo cuando se alcanzo un porcentaje de disminución en la reflectancia pre-especificado. Esta disminución fue de

cerca de 20%, i.e., el espécimen retuvo cerca del 80% de su reflectancia inicial. El tiempo transcurrido del ensayo se desplegó y registró para el segundo más cercano. Luego una bomba de drenaje se inició automáticamente y se corrió por un período de tiempo suficientemente largo para desocupar la tinta en el poso a un reservorio de deshecho. Se calculó el tiempo de prueba promedio para los tres especímenes sobre el lado del fieltro.

Tabla 1 Distribución del Tamaño de Partícula de la Emulsión ASA

Polímero ID	Relación ASA/Polímero	Tamaño de partícula mediana (micrones)	Porcentaje de partículas Por debajo de 1 micrón (porcentaje)	Tamaño bajo el cual está el 90% de las partículas (micrones)	Gráfica de distribución del tamaño de partícula
Ejemplo 1	1/0.1	0.631	72.6	1.771	Normal con hombro
Ejemplo 2	1/0.1	0.490	95.8	0.835	Normal

10 Tabla 2. Eficiencia de encolado de la emulsión ASA

Polímero ID	Descripción del polímero	Relación ASA/Polímero	Encolado (sec) 3 lb/T ASA
Ejemplo 1	Co-polímero de bajo MW	1/0.1	146
Ejemplo 2	Terpolímero de bajo MW	1/0.1	290

En la tabla 1 se muestra que la emulsión de ASA preparada con un polímero del ejemplo 2 tiene una mediana de tamaño de partícula mas pequeña y una distribución de tamaño de partícula mas estrecha. En la tabla 2 se muestra que la emulsión de ASA preparada con un polímero del ejemplo 2 proporciona más alto encolado que la emulsión de ASA preparada con un polímero del ejemplo 1.

Ejemplo 4

20

Se preparó mediante una co-polimerización por radicales libres un tetrapolímero de bajo peso molecular 90/10/5/4% en moles de cloruro de acrilamida/[2-(metil-acriloiloxi) etil]trimetilamonio/2-hidroxietilmetacrilato/ácido

K65

acrílico (AMD/Q6/HEMA/AA). El proceso de polimerización se llevó a cabo por adición simultánea y continua de persulfato de amonio y soluciones monómero a un recipiente de reacción que contenía agua desionizada y agente quelante amortiguado con ácido málico. La solución de monómeros se preparó

5 mezclando 99.13 partes de solución al 52.96% de acrilamida, 25.28 partes de solución al 75% de Q6, 6.11 partes de solución HEMA al 97%, 2.66 partes de solución de ácido acrílico al 99%, 5.0 partes de hipofosfito de sodio al 4%, y 10.32 partes de agua desionizada. El pH de la solución fue 2.12. La solución del monómero se asperjó con nitrógeno una hora antes de la adición. La solución

10 del recipiente del reactor se preparó mezclando 242.7 partes de agua desionizada y 0.27 partes de dietilenpentaacetato pentasódico al 40%. El pH de la solución del recipiente reactor se ajustó de 10.69 a 4.53 con 0.28 partes de solución de ácido málico al 20%. La última solución fue asperjada con nitrógeno por una hora justo antes de usar. La solución iniciadora se preparó por adición

15 de 0.96 partes de persulfato de amonio a 7.28 partes de agua desionizada. Esta solución se asperjó con nitrógeno por media hora justo antes de usar. La adición de la solución de monómero y la solución de persulfato de amonio al recipiente reactor se llevó a cabo en 2.25 hr y 2.5 hr respectivamente. La reacción de polimerización se realizó a 65°C. La solución de reacción se

20 mantuvo bajo purga de nitrógeno durante el curso de la reacción.

El pH del producto final fue 2.03, la viscosidad a granel fue 2310cP (medida utilizando un viscosímetro Brookfield modelo DV-III, aguja #3, 12 rpm a 25°C) y la viscosidad de una solución del polímero al 2% fue 7.0 cP (medida

25 utilizando un viscosímetro Brookfield modelo DV-III, aguja #2, 30 rpm a 25°C). El peso molecular de este polímero (MW) es igual a 212000 daltons.

165

166

Ejemplo 5

Las emulsiones de ASA se prepararon con polímeros de los Ejemplos 1, 2 y 4 en una relación 1/0.2 ASA/Polímero. La concentración de ASA durante la emulsificación fue igual a 3.85%p. Las emulsiones de ASA se prepararon por el procedimiento descrito en el Ejemplo 3 excepto que 0.8% de la solución del polímero se utilizó para emulsificación. Las hojas de mano se hicieron y probaron como se describe en el ejemplo 3.

Tabla 3. Distribución del Tamaño de Partícula de la Emulsión ASA

Polímero ID	Relación ASA/Polímero	Tamaño de partícula mediana (micrones)	Porcentaje de partículas Por debajo de 1 micrón (porcentaje)	Tamaño bajo el cual está el 90% de las partículas (micrones)	Gráfica de distribución del tamaño de partícula
Ejemplo 1 (comparativo)	1/0.2	0.589	73.0	2.062	Normal con hombro
Ejemplo 2	1/0.2	0.509	86.0	1.210	Normal
Ejemplo 4	1/0.2	0.550	81.2	1.032	Normal

Tabla 4. Eficiencia de encolado de la emulsión ASA (Ejemplo 1,2 y 4)

Polímero ID	Descripción del polímero	Relación ASA/Polímero	Encolado (sec) 3 lb/T ASA
Ejemplo 1 (comparativo)	Co-polímero de bajo MW	1/0.2	440
Ejemplo 2	Terpolímero de bajo MW	1/0.2	560
Ejemplo 4	Tetrapolímero de bajo MW	1/0.2	496

En la tabla 3 se muestra que las emulsiones de ASA preparadas con un polímero de los ejemplos 2 y 4 tienen una mediana de tamaño de partícula más pequeña y una distribución de tamaño de partícula más estrecha que las emulsiones de ASA preparadas con un polímero del ejemplo 1. En la tabla 4 se muestra que las emulsiones de ASA preparadas con un polímero de los ejemplos 2 y 4 proporcionan más alto encolado que la emulsión de ASA preparada con un polímero del ejemplo 1.

166

Ejempl 6

Las emulsiones de ASA se prepararon con un polímero del ejemplo 4 en una relación ASA/Polímero de 1/0.2 y 1/1. Estas emulsiones se compararon con las emulsiones de ASA preparadas con almidón catiónico convencional en relaciones ASA/Almidón de 1/0.2 y 1/1.

Las emulsiones se prepararon como se describió en el Ejemplo 3, excepto que un 0.8%p del polímero o solución de almidón se utilizo para hacer una emulsión en una relación ASA/Emulsificante 1/0.2, y una solución al 4% del polímero o del almidón se utilizó para hacer una emulsión en una relación 1/1 ASA/Emulsificante. La estabilidad de las emulsiones se observó después de dos horas.

Las hojas de mano se hicieron y probaron según se describe en el Ejemplo 3.

Tabla 5 Distribución del Tamaño de Partícula de la Emulsión ASA

Polímero ID	Relación ASA/Polímero	Tamaño de partícula mediana (micrones)	Porcentaje de partículas Por debajo de 1 micrón (porcentaje)	Tamaño bajo el cual está el 90% de las partículas (micrones)	Gráfica de distribución del tamaño de partícula	Emulsión después de dos horas
Ejemplo 4	1/0.2	0.599	81.2	1.363	Normal	No cambia
Ejemplo 4	1/1	0.55	89.5	1.032	Normal	No cambia
Almidón	1/0.2	10.498	15.6	19.170	Bimodal	Separada
Almidón	1/1	0.614	84.7	1.143	Normal	Aglomerada

20 Tabla 6. Eficiencia de encolado de la emulsión ASA (Ejemplo 4 y Almidón)

Polímero ID	Relación ASA/Polímero	Encolado (sec) 3 lb/T ASA
Ejemplo 4	1/0.2	495
Ejemplo 4	1/1	733
Almidón	1/0.2	0
Almidón	1/1	1005

K68

En una relación ASA/Polímero de 1/0.2, la emulsión ASA preparada con el polímero del ejemplo 4 tiene una mediana de tamaño de partícula pequeña, y tamaño de partícula estrecho, la distribución es estable por al menos dos horas. Esta emulsión proporciona encolado de papel.

5

En la relación ASA/Almidón de 1/0.2 la emulsión ASA tiene mediana grande de tamaño de partícula, distribución bimodal y se separa en 30 min. Esta emulsión no proporciona encolado.

10 En la relación 1/1 de ASA/Polímero y ASA/Almidón las emulsiones de ASA se prepararon con polímero y con almidón que tiene una mediana de tamaño de partícula pequeña y estrecha distribución de tamaño de partícula, sin embargo la emulsión ASA/Almidón no se puede utilizar después de dos horas, mientras que la emulsión ASA/Polímero no cambió en por lo menos dos horas.

15

En una relación 1/1, la emulsión ASA preparada con almidón está fuera de comparación con la emulsión preparada con polímero.

Ejemplo 7 (comparativo)

20

Se preparó mediante una co-polimerización por radicales libres un co-polímero de alto peso molecular 90/10% en moles de cloruro de acrilamida/[2-(metil-acrilóiloxi) etil]trimetilamonio (AMD/Q6). El proceso de polimerización se llevó a cabo por adición simultánea y continua de persulfato de amonio y soluciones monómero a un recipiente de reacción que contenía agua desionizada y agente quelante amortiguado con ácido málico. La solución de monómeros se preparó mezclando 45.62 partes de solución al 52.96% de acrilamida, 10.45 partes de solución al 75% de Q6, y 56.30 partes de agua

25

757

desionizada. El pH de la solución del monómero se ajustó de 4.1 a 3.7 con 0.08 partes de solución de ácido málico al 20%. La solución del monómero se asperjó con nitrógeno por una hora antes de la adición. La solución del recipiente reactor se preparó mezclando 278.41 partes de agua desionizada y 5 0.27 partes de dietilenpentaacetato pentasódico al 40%. El pH de la solución del recipiente del reactor se ajustó de 10.8 a 3.8 con 0.62 partes de solución de ácido málico al 20%. La última solución fue asperjada con nitrógeno por una hora justo antes de la adición.

10 La solución iniciadora se preparó por adición de 0.22 partes de persulfato de amonio a 8.03 partes de agua desionizada. Esta solución se asperjó con nitrógeno por media hora justo antes de usar. La adición de la solución de monómero y la solución de persulfato de amonio al recipiente reactor se llevó a cabo en 2.25 hr y 2.5 hr respectivamente. La reacción de 15 polimerización se realizó a 65°C. La solución de reacción se mantuvo bajo purga de nitrógeno durante el curso de la reacción.

El pH del producto final fue 3.05, la viscosidad a granel fue 2389cP (medida utilizando un viscosímetro Brookfield modelo DV-III, aguja #3, 12 rpm a 20 25°C) y la viscosidad de una solución del polímero al 2% fue 62 cP (medida utilizando un viscosímetro Brookfield modelo DV-III, aguja #2, 30 rpm a 25°C). El peso molecular de este polímero (MW) es igual a 1.000.000 daltons.

Ejemplo 8

25

Se preparó mediante una co-polimerización por radicales libres un terpolímero de alto peso molecular 90/10/5% en moles de cloruro de acrilamida/[2-(metilacrililoiloxi) etil]trimetilamonio/2-hidroxietilmetacrilato (AMD/Q6/HEMA). El

proceso de polimerización se llevó a cabo por adición simultánea y continua de persulfato de amonio y soluciones monómero a un recipiente de reacción que contenía agua desionizada y agente quelante amortiguado con ácido málico. La solución de monómeros se preparó mezclando 41.64 partes de solución al
5 52.96% de acrilamida, 10.11 partes de solución al 75% de Q6, 2.44 partes de solución HEMA al 97%, y 58.26 partes de agua desionizada. El pH de esta solución fue 3.62. La solución del monómero se asperjó con nitrógeno una hora antes de la adición. La solución del recipiente del reactor se preparó mezclando 278.30 partes de agua desionizada y 0.27 partes de dietilenpentaacetato
10 pentasódico al 40%. El pH de la solución del recipiente reactor se ajustó de 10.87 a 3.81 con 0.73 partes de solución de ácido málico al 20%. La última solución fue asperjada con nitrógeno por una hora justo antes de usar.

La solución iniciadora se preparó por adición de 0.26 partes de persulfato
15 de amonio a 7.99 partes de agua desionizada. Esta solución se asperjó con nitrógeno por media hora justo antes de usar. La adición de la solución de monómero y la solución de persulfato de amonio al recipiente reactor se llevó a cabo en 2.25 hr y 2.5 hr respectivamente. La reacción de polimerización se realizó a 65°C. La solución de reacción se mantuvo bajo purga de nitrógeno
20 durante el curso de la reacción.

El pH del producto final fue 3.16, la viscosidad a granel fue 1400 cP (medida utilizando un viscosímetro Brookfield modelo DV-III, aguja #3, 12 rpm a 25°C) y la viscosidad de una solución del polímero al 2% fue 50 cP (medida
25 utilizando un viscosímetro Brookfield modelo DV-III, aguja #2, 30 rpm a 25°C). El peso molecular de este polímero (MW) es igual a 1.050.000 daltons.

A1

Ejemplo 9

Las emulsiones de ASA se prepararon con polímeros de los ejemplos 7 y 8 en una relación ASA/Polímero de 1/0.1. La concentración de ASA durante la emulsificación fue igual a 3.85%p. Se prepararon las emulsiones de ASA, y se hicieron y probaron las hojas de mano como fue descrito en el ejemplo 3.

Tabla 7 Distribución del Tamaño de Partícula de la Emulsión ASA

Polímero ID	Relación ASA/Polímero	Tamaño de partícula mediana (micrones)	Porcentaje de partículas Por debajo de 1 micrón (porcentaje)	Tamaño bajo el cual está el 90% de las partículas (micrones)
Ejemplo 7 (comparativo)	1/0.1	1.192	43.4	2.913
Ejemplo 8	1/0.1	0.773	59.8	2.412

10 Tabla 8. Eficiencia de encolado de la emulsión ASA

Polímero ID	Descripción del polímero	Relación ASA/Polímero	Encolado (sec) 3 lb/T ASA
Ejemplo 7 (comparativo)	Co-polímero de alto MW	1/0.1	131
Ejemplo 8	Terpolímero de alto MW	1/0.1	332

En la tabla 7 se muestra que la emulsión de ASA preparada con un polímero del ejemplo 8 tiene una mediana de tamaño de partícula más pequeña que una emulsión preparada con el polímero del ejemplo 7.

15

Como se muestra en la tabla 8 el encolado obtenido con ASA emulsificada del ejemplo 8 es significativamente mas alto que el encolado obtenido con ASA emulsificada con el ejemplo 7.

Ejemplo 10

20

Se preparó mediante una co-polimerización por radicales libres un terpolímero de alto peso molecular 90/10/5% en moles de cloruro de

acrilamida/[2-(metil-acrililoilo) etil]trimetilamonio/2,3-dihidroxi propilmetacrilato (AMD/Q6/DHPMA). El proceso de polimerización se llevó a cabo por adición simultánea y continua de persulfato de amonio y soluciones monómero a un recipiente de reacción que contenía agua desionizada y agente quelante

5 amortiguado con ácido málico. La solución de monómeros se preparó mezclando 40.93 partes de solución al 52.96% de acrilamida, 9.93 partes de solución al 75% de Q6, 2.87 partes de DHPMA AL 100% y 58.66 partes de agua desionizada. El pH de esta solución se ajustó de 4.9 a 4.05 con 0.6 partes de solución de ácido málico al 20%. La solución del monómero se asperjó con

10 nitrógeno por una hora antes de la adición. La solución del recipiente reactor se preparó mezclando 278.65 partes de agua desionizada y 0.27 partes de dietilenpentaacetato pentasódico al 40%. El pH de la solución del recipiente del reactor se ajustó de 10.15 a 3.80 con 0.38 partes de solución de ácido málico al 20%. La última solución fue asperjada con nitrógeno por una hora justo antes

15 de la adición.

La solución iniciadora se preparó por adición de 0.26 partes de persulfato de amonio a 7.99 partes de agua desionizada. Esta solución se asperjó con nitrógeno por media hora justo antes de usar. La adición de la

20 solución de monómero y la solución de persulfato de amonio al recipiente reactor se llevó a cabo en 2.25 hr y 2.5 hr respectivamente. La reacción de polimerización se realizó a 65°C. La solución de reacción se mantuvo bajo purga de nitrógeno durante el curso de la reacción.

25 El pH del producto final fue 3.16, la viscosidad a granel fue 920 cP (medida utilizando un viscosímetro Brookfield modelo DV-III, aguja #3, 12 rpm a 25°C) y la viscosidad de una solución del polímero al 2% fue 39 cP (medida utilizando un viscosímetro Brookfield modelo DV-III, aguja #2, 30 rpm a 25°C).

Ejemplo 11

Las emulsiones de ASA se prepararon con polímeros de los ejemplos 7, 8 y 10. En una relación de ASA/Polímero 1/0.1. La concentración de ASA durante la emulsificación fue igual a 7.4%p. Las emulsiones ASA se prepararon como se describió en el ejemplo 3, excepto que se agregaron 7.4 gramos de ASA a 92.6 gramos de una solución del polímero al 0.8%p. Las hojas de mano se hicieron y probaron como se describió en el ejemplo 3.

10

Tabla 9. Distribución del Tamaño de Partícula de la Emulsión ASA

Polímero ID	Relación ASA/Polímero	Concentración de ASA (%)	Tamaño de partícula mediana (micrones)	Porcentaje de partículas Por debajo de 1 micrón (porcentaje)	Tamaño bajo el cual está el 90% de las partículas (micrones)
Ejemplo 7 (comparativo)	1/0.1	7.4	0.909	55	2.153
Ejemplo 8	1/0.1	7.4	0.702	66.5	1.990
Ejemplo 10	1/0.1	7.4	0.714	65.7	1.942

Tabla 10. Eficiencia de encolado de la emulsión ASA (Ejemplos 7,8 Y 10)

Polímero ID	Descripción del polímero	Relación ASA/Polímero	Encolado (sec) 3 lb/T ASA
Ejemplo 7 (comparativo)	Co-polímero de alto MW	1/0.1	206
Ejemplo 8	Terpolímero de alto MW	1/0.1	349
Ejemplo 10	Terpolímero de alto MW	1/0.1	327

En la tabla 9 se muestra que las emulsiones de ASA preparadas con un polímero de los ejemplos 8 y 10 tienen una mediana de tamaño de partícula más pequeña que la emulsión preparada con el polímero del ejemplo 7. Como se muestra en la tabla 10 el encolado obtenido con ASA emulsificado con polímeros de los ejemplos 8 y 10 es significativamente mas alto que el encolado obtenido con ASA emulsificado con el polímero del ejemplo 7.

Aunque la presente invención ha sido descrita en detalle con referencia a ciertas versiones preferidas de ella, son posibles otras variaciones. Por lo tanto, el espíritu y alcance de las reivindicaciones anexas no debe estar limitado a la descripción de las versiones contenidas en ellas.

5

10

15

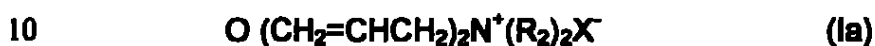
20

25

REIVINDICACIONES.

1. Un polímero catiónico útil como un aditivo en la fabricación de papel,
el cual se obtiene por co-polimerización:

5 (1) Un monómero vinilo seleccionado del grupo que consiste de la fórmula
(I) y la fórmula (Ia), y combinaciones de éstas, en donde la fórmula (I) y la
fórmula (Ia) son como sigue:



En donde R_1 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo, A es un
átomo de oxigeno o un grupo NH, n es 2 o 3, R_2 y R_3 son cada uno un
grupo metilo o un grupo etilo y X es un átomo de cloro, un átomo de
15 bromo, o X^- es un ion metil sulfato; y

(2) Un monómero vinilo de la fórmula:



Donde R_4 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo; y

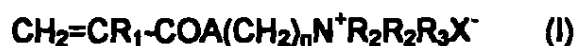
20

(3) Un monómero vinilo seleccionado del grupo que consiste de la
fórmula (III), (IIIa) y combinaciones de éstas, en donde las fórmulas (III) y (IIIa)
son como sigue:



Donde R_5 y R_6 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo, n es 1-4,
inclusive y m es 1 o 2.

2. El polímero de la reivindicación 1, en donde el polímero tiene una carga catiónica de por lo menos 1 a 99% en moles.
- 5 3. El polímero de la reivindicación 1, en donde el polímero tiene un 2-hidroxietil metacrilato en el intervalo de 1 a 30 por ciento en moles.
4. El polímero de la reivindicación 1, en donde el polímero tiene un peso molecular en el intervalo de 10.000 a 3.000.000 de daltons, peso molecular promedio.
- 10 5. El polímero de la reivindicación 1, en donde el polímero es entrecruzado o ramificado.
- 15 6. Un polímero anfotérico útil como un aditivo en la fabricación de papel, el cual se obtiene por co-polimerización de:
- (1) Un monómero vinilo de la fórmula:



En donde R_1 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo, A es un átomo de oxigeno o un grupo NH, n es 2 o 3, R_2 y R_3 son cada uno un grupo metilo o un grupo etilo y X es un átomo de cloro, un átomo de bromo, o X^- es un ion metil sulfato; y

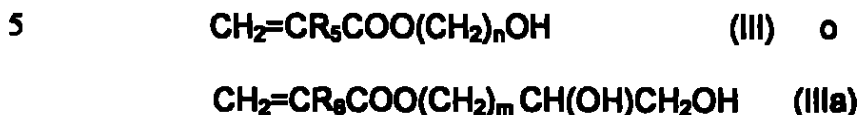
- (2) Un monómero vinilo de la fórmula:



HOJA SUSTITUTA (REGLA 26)

Donde R_4 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo; y

(3) Un monómero vinilo de la fórmula:



Donde R_5 y R_6 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo, n es 1-4,
inclusive y m es 1 o 2; y

10

(4) Un monómero vinilo aniónico de formula:



15

Donde R_7 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo y R_8 es un
átomo de hidrogeno, un metal alcalino, un grupo amonio.

7. El polímero de la reivindicación 6, en donde el polímetro tiene una
carga aniónica de 0-40 por ciento en moles.

20

8. Un método que comprende:

(a) proporcionar un stock de papel;

(b) adicionar al stock de papel una composición que comprende:

(i) agente sintético de encolado, y

25

(ii) un polímero que incluye un polímero catiónico útil como un
aditivo para papel obtenido por co-polimerización de:

HOJA SUSTITUTA (REGLA 26)

(1) Un monómero vinilo de la formula:



En donde R_1 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo, A es un átomo de oxigeno o un grupo NH, n es 2 o 3, R_2 y R_3 son cada uno un grupo metilo o un grupo etilo y X es un átomo de cloro, un átomo de bromo, o X^- es un ion metil sulfato; y

10

(2) Un monómero vinilo de la fórmula:



15 Donde R_4 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo; y

(3) Un monómero de vinilo de la fórmula:



20 Donde R_5 y R_6 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo, n es 1-4, inclusive y m es 1 o 2. (iii) agua o solución de almidón, y

(c) Formar un entramado a partir de dicho stock de papel

En donde el entramado muestra una eficiencia de encolado mejorada al compararla con un entramado hecho sin el polímero catiónico.

25

9. El método de la reivindicación 8, en donde el polímero tiene una carga catiónica de por lo menos 1 a 99% en moles.

HOJA SUSTITUTA (REGLA 26)

10. El método de la reivindicación 8, en donde el polímero tiene un hidroxietil metacrilato en el intervalo de 1 a 30 por ciento en moles.
- 5 11. El método de la reivindicación 8, en donde el agente sintético de encolado:polímero se adiciona en una relación en peso en el intervalo de 1:0.05 a 1:1.
- 10 12. El método de la reivindicación 8, en donde el agente sintético de encolado está emulsificado.
13. El método de la reivindicación 8, en donde el agente sintético de encolado, se selecciona del grupo que consiste de anhídrido alquenilsuccínico, dímero de alquil cetona, dímeros de alqueno cetona, alquil isocianatos, alquil anhídridos, y combinaciones de
15 estos.
14. El método de la reivindicación 8, en donde el agente sintético de encolado se adiciona en conjunción con el polímero catiónico.
- 20 15. El método de la reivindicación 8, en donde el intervalo de temperatura es de 20 a 40°C.
16. El método de la reivindicación 8, en donde el agente sintético de encolado se agrega como una emulsión que contiene polímeros o una
25 emulsión que contiene polímeros y almidón.

HOJA SUSTITUTA (REGLA 26)

- 5
17. El método de la reivindicación 8, en donde la eficiencia de encolado: resistencia del papel al agua está incrementada, según se determina por el test de penetración de tinta o test Cobb.
18. El método de la reivindicación 8, en donde el agente sintético de encolado se adiciona como una emulsión que contiene surfactante y la emulsión se prepara en condiciones de baja agitación.
- 10 19. El método de la reivindicación 8, en donde el agente sintético de encolado se adiciona como una emulsión de encolado que contiene surfactante y la emulsión se prepara en condiciones de alta agitación.
- 15 20. El método de la reivindicación 8, en donde la eficiencia mejorada de encolado está en el intervalo de 10 a 200 por ciento más, al compararla con la del papel cuando se prepara sin el polímero.
21. El papel hecho por el método de la reivindicación 8, en donde el papel tiene una penetración de tinta en el intervalo de 50 a 1500 segundos.
- 20 22. El papel hecho por el método de la reivindicación 8, en donde el papel tiene un valor cobb en el intervalo de 15 a 200 gramos/m².
23. El método de la reivindicación 8, donde el agente sintético de encolado se aplica en una dosificación en el intervalo de 0.1 Kg/ ton métrica a 10 Kg/ton métrica, o 0.5 a 5 mayormente de 1 a 4.
- 25

HOJA SUSTITUTA (REGLA 26)

24. Un método que comprende:

(a) proporcionar un stock de papel;

(b) adicionar al stock de papel una composición que comprende:

5 (i) un agente sintético de encolado, y

(ii) un polímero anfotérico útil como un aditivo para papel
obtenido por co-polimerización de:

(1) Un monómero vinilo de la fórmula:



En donde R_1 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo, A es un
átomo de oxigeno o un grupo NH, n es 2 o 3, R_2 y R_3 son cada uno un
15 grupo metilo o un grupo etilo y X es un átomo de cloro, un átomo de
bromo, o X^- es un ion metil sulfato; y

(2) Un monómero vinilo de la fórmula:



20

Donde R_4 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo; y

(3) Un monómero de vinilo de la fórmula:



Donde R_5 y R_6 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo, n es 1-4,
inclusive y m es 1 o 2. y

HOJA SUSTITUTA (REGLA 26)

(4) Un monómero vinilo aniónico de formula:



5 Donde R_7 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo y R_8 es un átomo de hidrogeno, un metal alcalino, un grupo amonio.

(iii) agua o solución de almidón, y

(c) Formar un entramado a partir de dicho stock de papel

10 En donde el entramado muestra una eficiencia de encolado mejorada al compararla con un entramado hecho sin el polímero anfotérico.

25. Un método para hacer un polímero catiónico útil como un aditivo para papel, en donde el método comprende co-polimerizar:

15

(1) Un monómero vinilo de la formula:



20 En donde R_1 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo, A es un átomo de oxigeno o un grupo NH, n es 2 o 3, R_2 y R_3 son cada uno un grupo metilo o un grupo etilo y X es un átomo de cloro, un átomo de bromo, o X^- es un ion metil sulfato; y

(2) Un monómero vinilo de la fórmula:



Donde R_4 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo; y

HOJA SUSTITUTA (REGLA 26)

(3) Un monómero de vinilo de la fórmula:



5 Donde R_5 y R_6 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo, n es 1-4, inclusive y m es 1 o 2.

26. Un método para hacer un polímero anfotérico útil como un aditivo para papel:

10

(1) Un monómero vinilo de la formula:



15

En donde R_1 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo, A es un átomo de oxigeno o un grupo NH, n es 2 o 3, R_2 y R_3 son cada uno un grupo metilo o un grupo etilo y X es un átomo de cloro, un átomo de bromo, o X^- es un ion metil sulfato; y

20

(2) Un monómero vinilo de la fórmula:



Donde R_4 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo; y

25

(3) Un monómero de vinilo de la fórmula:



HOJA SUSTITUTA (REGLA 26)

Donde R_5 y R_6 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo, n es 1-4, inclusive y m es 1 o 2.

5 27. Un método que comprende:

- (a) proporcionar un stock de papel;
- (b) formar un entramado a partir de dicho stock de papel:
- (c) adicionar al entramado una composición que comprende:
 - (i) anhídrido alqueniilsuccínico, y
 - 10 (ii) un polímero catiónico útil como un aditivo para papel

(1) un monómero vinilo de la fórmula:



15 En donde R_1 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo, A es un átomo de oxigeno o un grupo NH, n es 2 o 3, R_2 y R_3 son cada uno un grupo metilo o un grupo etilo y X es un átomo de cloro, un átomo de bromo, o X^- es un ion metil sulfato; y

20 (2) Un monómero vinilo de la fórmula:



Donde R_4 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo; y

25 (3) Un monómero de vinilo de la fórmula:



HOJA SUSTITUTA (REGLA 26)

Donde R_5 y R_6 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo, n es 1-4, inclusive y m es 2 o 3, y

(iii) agua o solución de almidón.

5 28. 28. Un método que comprende:

(a) proporcionar un stock de papel;

(b) formar un entramado a partir de dicho stock de papel:

(c) adicionar al entramado una composición que comprende:

(i) anhídrido alquénilsuccínico, y

10 (ii) un polímero anfotérico útil como un aditivo para papel

(1) un monómero vinilo de la fórmula:



15 En donde R_1 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo, A es un átomo de oxígeno o un grupo NH, n es 2 o 3, R_2 y R_3 son cada uno un grupo metilo o un grupo etilo y X es un átomo de cloro, un átomo de bromo, o X^- es un ion metil sulfato; y

20 (2) Un monómero vinilo de la fórmula:



Donde R_4 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo; y

25 (3) Un monómero de vinilo de la fórmula:



HOJA SUSTITUTA (REGLA 26)

Donde R_5 y R_6 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo, n es 1-4, inclusive y m es 1 o 2, y

(4) Un monómero vinilo aniónico de formula:



5 Donde R_7 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo y R_8 es un átomo de hidrogeno, un metal alcalino, un grupo amonio.

(iii) agua o solución de almidón.

10 29. El proceso de la reivindicación 28, en donde el papel además se trata con polímeros seleccionados del grupo que consiste de polímeros aniónicos, polímeros no iónicos y combinaciones de estos.

15

20

25

HOJA SUSTITUTA (REGLA 26)

INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud Internacional No.
PCT/US2005/013334

A. CLASIFICACION DE LA MATERIA OBJETO					
IPC 7	C08F 220/56	C08F 220/26	C08F 220/36	C08F 226/02	D21H17/37 ..
De acuerdo con la clasificación internacional de patentes (IPC) e ambas la clasificación nacional y IPC					
B. CAMPOS BUSCADOS					
Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguida de símbolos de clasificación)					
IPC 7 C08F D21H					
Otra documentación buscada además de la documentación mínima a la extensión que tales documentos están incluidos en los campos buscados					
Base de datos electrónica consultada durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, donde sea practicado, términos de búsqueda usados)					
EPO-Internal, WPI Data, PAJ					
C. DOCUMENTOS QUE SE CONSIDERAN RELEVANTES					
Categoría	Cita del documento, con indicación donde sea apropiado de los pasajes relevantes				Relevante para la reivindicación No.
A	EP 0 735 186 A (JAPAN PMC CORPORATION) 2 DE OCTUBRE 1996 (1996-10-02) reivindicaciones 1,11; tablas 1,2				1-32
A	EP 0 364 175 A (KYORITSU YUKI CO.LTD) 16 DE ABRIL 1990 (1990-04-16) Reivindicaciones 1,4; ejemplo 2				1-32
A	US 2004/084162 A1 (SHANNON THOMAS GERARD ET AL) 6 DE MAYO 2004 (2004-05-06) Reivindicaciones 1,8,16				1-32
A	PATENT ABSTARCTS OF JAPAN Vol. 0.17, no. 243 (C-1058), 17 DE MAYO 1993 (1993-05-17) -& JP 04 370285 A (MITSUI TOATSU CHEM INC), 22 DE DICIEMBRE DE 1992 (1992-12-22) abstract				1-32

☒ Demás documentos están listados en la continuación del recuadro C.		☒ Miembros de familia de patentes son listados en anexo	
* Categorías especiales de los documentos citados: "A" Documentos que definen el estado general del arte que no se considere que sea de relevancia particular. "E" Último documento pero publicado en o después de la fecha de radicación internacional. "L" Documento que puede causar dudas sobre la(s) reivindicación(en) o el que se cita para establecer la fecha de publicación de otra cita u otra razón especial (como se especifica). "O" Documentos que se refieren a una divulgación oral, uso, exhibición u otros medios. "P" Documento publicado antes de la fecha de radicación internacional pero mas tarde de la fecha de prioridad reivindicada.		"T" Último documento publicado después de la fecha de radicación internacional o de la fecha prioritaria y que no este en conflicto con la solicitud pero se cita para entender el principio o teoría que subyace la invención "X" Documento de relevancia particular; la invención reivindicada no puede considerarse novedosa o no puede ser considerada que involucre un nivel inventivo cuando el documento es tomado solo "Y" Documento de relevancia particular; la invención reivindicada no se puede considerar que involucre un nivel inventivo cuando el documento está combinado con uno o más de otros documentos, tal combinación es obvia para una persona versada en el arte. "Z" Miembro de documento de la misma familia de patentes	
Fecha al completar realmente la búsqueda internacional		Fecha del correo del Informe internacional de búsqueda	
3 DE AGOSTO 2005		12/08/2005	
Nombre y Dirección de Correo de la ISA		Oficial autorizado	
Oficina Europea de Patentes - P.B.5818 Patentaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31- 70) 340-2040 Tx: 31 651 epo nl, Fax : (+ 31- 70) 340-3016		Krell, G	

INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional No. PCT/US2005/013334
--

C. (continuación) DOCUMENTOS QUE SE CONSIDERA SON RELEVANTES		
Categoría	Cita del documento, con indicación donde sea apropiado de los pasajes relevantes	Relevante para la reivindicación No.
A	PATENT ABSTARCTS OF JAPAN Vol. 0.14, no. 134 (C-0701), 14 DE MARZO 1990 (1990-03-14) & JP 02 008207 A (HARIMA CHEM INC), 11 DE ENERO 1990 (1990-01-11) Abstract	1-32

INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

Información sobre los miembros de la familia de patentes

Solicitud Internacional No.
PCT/US2005/013334

Documento patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la Familia de patentes	Fecha de Publicación
EP 0735186 A	02-10-1996	JP 8269880 A CA 2172758 A1 CN 1138846 A, C EP 0735186 A2 KR 187902 B1 US 5698627 A	15-10-1998 01-10-1998 25-12-1998 02-10-1998 01-08-1999 16-12-1997
EP 0364175 A	18-04-1990	JP 2028242 C JP 2105809 A JP 6051755 B EP 0364175 A2 KR 9705477 B1 US 5008590 A	19-03-1998 18-04-1990 06-07-1994 18-04-1990 16-04-1997 09-04-1991
US 2004084162 A1	06-05-2004	AU 2003280629 A1 CA 2503751 A1 EP 1558809 A2 WO 2004044319 A2	03-08-2004 27-05-2004 03-08-2005 27-05-2004
JP 04370295 A	22-12-1992	JP 3075589 B2 CA 2065282 A1 DE 68108639 D1 DE 68108639 T2 EP 0489830 A1 WO 8200417 A1 KR 9509738 B1 KR 9511186 B1	14-08-2000 29-12-1991 14-06-1995 07-09-1995 17-06-1992 09-01-1992 26-08-1995 29-09-1995
JP 02008207 A	11-01-1990	NINGUNA	

90

RESUMEN

La invención se refiere a polímeros útiles como aditivos en la fabricación de papel. La invención también se refiere a métodos para hacer y utilizar dichos
5 aditivos.

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Rad: 06-128822- -00000-0000
Fee: 2006-12-28 13:18:18 Dep. 2020 NUECREACIONES
Trib. 11 PATENTE/II
Cve: 378 FASE NACIONAL I
Act 411 PRESENTACION Folios: 106

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT

ENTRADA EN FASE NACIONAL

17-01-2007

① SOLICITUD DE:			
☒ Patente de Invención		☐ Patente de Modelo de Utilidad	
☒ Capítulo I		☐ Capítulo II	
② SOLICITANTE (71)	Nombre: KEMIRA OYJ. Dirección: Porkkalenkatu 3, 00180 Helsinki, Finlandia Nacionalidad o Domicilio: FINLANDIA Lugar de Constitución: FINLANDIA Teléfono: 3123600 Fax: 3122410 E-mail: general@cardenasycardenas.com		IDENTIFICACION C.C. ☐ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☒ Cual _____ Número _____
③ REPRESENTANTE O APODERADO	Nombre: JUANITA ACOSTA GOMEZ Dirección: Carrera 7 No 71-52 Torre B piso 9 Teléfono: 3123600 Fax: 3122410 E-Mail: general@cardenasycardenas.com		IDENTIFICACION C.C. ☒ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Cual _____ No 52818638 TP 79.686 Usaquén
④ INVENTOR(ES) (72)	Nombre: 1. LUCYNA PAWLOWSKA 2. ROBERT PROVERB Dirección: 1. 21 Byrd Road Norwalk, CT 06850, Estados Unidos de América 2. 306 Rail Tree Hill Road Woodbury, CT 06798, Estados Unidos de América Nacionalidad o Domicilio: 1. CONNECTICUT, ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA 2. CONNECTICUT, ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA		
⑤ PCT (86) Solicitud Internacional No. <u>PCT/US2005/013334</u> Fecha <u>Abril 19, 2005</u> Publicación Internacional No. <u>WO 2006/007001 A1</u> Fecha <u>Enero 19, 2006</u>			
⑥ Título(54): POLÍMEROS CATIÓNICOS QUE CONTIENEN 2-HIDROXIETIL-METACRÍLICO COMO PROMOTORES PARA ENCOLADO CON ASA			
⑦ Clasificación Internacional (51):			
⑧ Prioridad SI ☒ NO ☐	(33) País de Origen U.S.A.	(32) Fecha Junio 17, 2004	(31) N° de Solicitud 60/580,558
⑨ Comprobante de Pago No.: <u>06-99,493</u> Fecha <u>Dic 28, 2006</u>			

REIVINDICACIONES.

1. Un polímero catiónico útil como un aditivo en la fabricación de papel, el cual se obtiene por co-polimerización:

(1) Un monómero vinilo seleccionado del grupo que consiste de la fórmula (I) y la fórmula (Ia), y combinaciones de éstas, en donde la fórmula (I) y la fórmula (Ia) son como sigue:



En donde R_1 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo, A es un átomo de oxígeno o un grupo NH, n es 2 o 3, R_2 y R_3 son cada uno un grupo metilo o un grupo etilo y X es un átomo de cloro, un átomo de bromo, o X^- es un ion metil sulfato; y

- (2) Un monómero vinilo de la fórmula:



Donde R_4 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo; y

- (3) Un monómero vinilo seleccionado del grupo que consiste de la fórmula (III), (IIIa) y combinaciones de éstas, en donde las fórmulas (III) y (IIIa) son como sigue:



Donde R_5 y R_6 es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo, n es 1-4,

inclusive n es 1 o 2

**REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE
PCT**

PATENTE DE INVENCION

[☒]

MODELO DE UTILIDAD

[]

- ◆ Indicación de que se solicita la concesión de una patente [☒]
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud [☒]
- ◆ Descripción de la invención [☒]
- ◆ Dibujos de ser estos pertinentes []
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas [☒]

COMPLETA []

INCOMPLETA []

DISEÑO INDUSTRIAL []

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial []
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud []
- ◆ Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño []
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas []

COMPLETA []

INCOMPLETA []

ESQUEMA DE TRAZADO []

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de un Esquema de Trazado []
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud []
- ◆ Representación gráfica del esquema trazado []
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas []

COMPLETA []

INCOMPLETA []


Firma Responsable

Fecha 28 DIC. 2008

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5, 7 y 10
Conmutador: 3 82 08 40
Fax: 350 52 20
E-mail: info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia

194

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

Doctor(a)
ACOSTA GOMEZ JUANITA

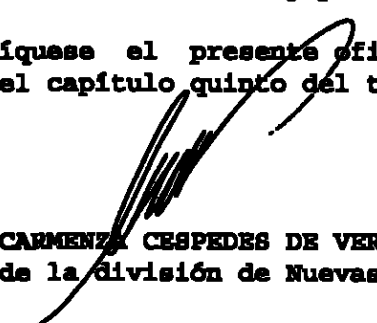
REFERENCIA	Radicación No.	6 129822
	Solicitud internacional	PCT/US2005/013334
	Fecha inicio fase nacional	17/01/2007
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	848

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante. (Art. 26-k) Decisión 486.
2. La solicitud no contiene el poder debidamente otorgado, con el lleno de los requisitos exigidos por los artículos 63 y subsiguientes del Código de Procedimiento Civil. Adicionalmente, deberá presentar el documento que acredita la existencia y representación legal de la sociedad solicitante, cuando ésta fuere persona jurídica.
3. Debe aclarar el nombre del solicitante, por cuanto la publicación internacional difiere del petitorio presentado en fase nacional.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única No.10 de 2001.


ALIX CARMEN CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la División de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 26 ENE 2007
adpall