



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SOLICITUD
PATENTE DE INVENCION

07-40335

21. EXPEDIENTE N°

54. TÍTULO "MÉTODO PARA PREPARAR POLÍMEROS MODIFICADOS DE HALURO DE AMONIO
DIALIL-N,N-DISUSTITUIDOS"

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL D21H 21/10

71. SOLICITANTE NALCO COMPANY

DOMICILIO NAPERVILLE, ESTADO DE ILLINOIS, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

74. REPRESENTANTE LEGAL ALICIA LLOREDA RICAURTE
T.P. 53.215

22. BOGOTÁ, D.C. 23 APR 2007

Rev. 15-05-2007

Colección, Anexo

PETITORIO



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 07-040336-0000-0000

Fecha: 2007-04-23 17:38:14 Dep: 2020 N. CREACIONES
T: 11 PATENTE Y T: 378 FASE NACIONAL
Ad: 411 PRESENTACION Folios: 63

**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: NALCO COMPANY.

Dirección: 1601 West Diehl Road,
Naperville Illinois 60563-1188, Estados
Unidos de América.Nacionalidad o Domicilio: Naperville,
Estado de Illinois, Estados Unidos de
América.Lugar de Constitución: Estado de
Delaware, Estados Unidos de América.

Teléfono: 3264270 Fax: 6069701

E-mail: jllcco@lloredacamacho.com

IDENTIFICACIONC.C. ☐ NIT ☐
C.E. ☐ Otro ☐

Cual _____

Número _____

③

**REPRESENTANTE
O APODERADO**

Nombre: ALICIA LLOREDA RICAURTE

Dirección: Calle 72 No. 5-83 Piso 5º,
Bogotá, Colombia

Teléfono: 3264270 Fax: 6069701

E-mail: jllcco@lloredacamacho.com

C.C. ☒ NIT ☐
C.E. ☐ Otro ☐

Cual _____

Número 39.690.713 TP 53.215

④

**INVENTOR(ES)
(72)**Nombre: SHING, Jane, Wong, B.; GERLI, Alessandra; CARDOSO, Xavier, S.;
ZAGALA, Angela, P.; PRUSZYNSKI, Przem y DOUCETTE, Cathy.Dirección: 2325 Alder Court, Aurora, IL 60504; Lorentzkeade 36, NL-2313 GD
Leiden; De Savornin, Lohmanplein 2, NL-2314 EV Leiden; 3908 Bluejay Lane,
Naperville, IL 60584; 2304 Sedgwick Court, Naperville, IL 60584 y 796 Wild
Ginger, Sugar Grove, IL 60554.

Nacionalidad o Domicilio: Estados Unidos de América y Holanda.

⑤

PCT (88)Solicitud Internacional No. PCT/US2005/037150Fecha: 15/10/05Publicación Internacional No. WO 2006/044733 A2Fecha: 27/04/06

⑥

**Título (54) "MÉTODO PARA PREPARAR POLÍMEROS MODIFICADOS DE HALURO DE AMONIO
DIALIL-N,N-DISUSTITUIDOS"**

⑦

Clasificación Internacional (51) D21H 21/10

⑧

PrioridadSI ☒ NO ☐

(33) País de Origen

US

(32) Fecha

15-10-04

(31) Número de Solicitud

10/966,476

⑨

Comprobante de Pago No. 07-29.393Fecha: 12-04-07

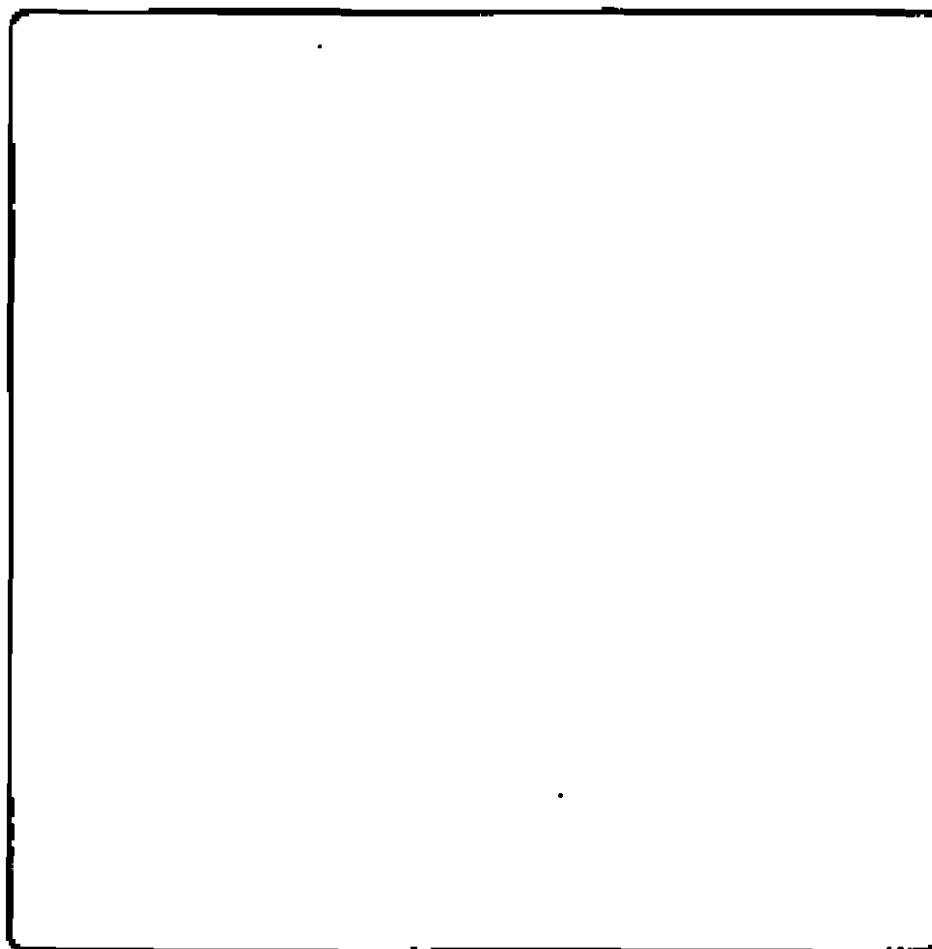
10

ANEXOS

- ☒ 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.
- ☒ Documento de Representación Legal.
- ☐ 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.
- ☐ 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, relacionados parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional.
- ☒ Otros: Publicación con su traducción.

11

FIGURA CARACTERÍSTICA:



12

Solicito la concesión de la patente:

NOMBRE: TALICIA LLOREDA RICAURTE

FECHA: 2010/08/20

FECHA: 2010/08/20

2

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 07-540335-00000-0000

Fecha: 2007-04-23 17:39:14 No: 0000 MUESTRACION
Tm 11 PATENTE/II Ew 373 FASE NACIONAL II
Act 411 PRESENTACION Folios: 03

NET : 800126089-2

RECIBO OFICIAL DE CASH : 07 - 29,393
FECHA : ABRIL 22 DE 2007

31001 CONSIGNACION 31001

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Mr. PAGO
LLANEDA Y CIA S. A	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00:10-1	55730177	12/04/2007	3,616,000.00

30003 CONCEPTO 30003

CANT. IDENTIFIC	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50003-01-01 SOLICITUDES	1 TRANSFER DE SOL. DE PATENTE DE CA	402,000.00
	TOTAL :	402,000.00

SOL: CUATROCIENTOS OCHENTA Y DOS MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CASH IMPLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

7

ANEXO

El documento que acredita la calidad de REPRESENTANTES LEGALES en Bogotá de los doctores ALICIA LLOREDA y/o GUSTAVO TAMAYO y/o IGNACIO SANTAMARIA y/o ENRIQUE ALVAREZ para TODOS LOS ASUNTOS RELACIONADOS CON LA PROPIEDAD INDUSTRIAL de la sociedad peticionaria, que faculta a cada uno de dichos abogados para actuar individualmente, se esta presentando con esta solicitud. En consecuencia, ruego a usted reconocer la personería de cada uno de dichos Representantes Legales para actuar dentro del presente expediente, a fin de que cualquiera de ellos pueda intervenir en cualquier tiempo respecto de la solicitud en él contenida.


ALICIA LLOREDA RICAURTE

T.P. No. 58.215

4

TRADUCCION OFICIAL No. 2005-06-16-351
DE UN DOCUMENTO PRESENTADO EN INGLES

Estado de Illinois
Secretario de Estado
Springfield, Illinois

APOSTILLA

(Convención de La Haya del 5 de Octubre de 1961)

1. Pais: Estados Unidos de América
Este documento público
2. ha sido firmado por Diantha R. Lewis
3. actuando como Notario Público, Condado de Will
4. lleva el sello/estampilla del Estado de Illinois

CERTIFICADO

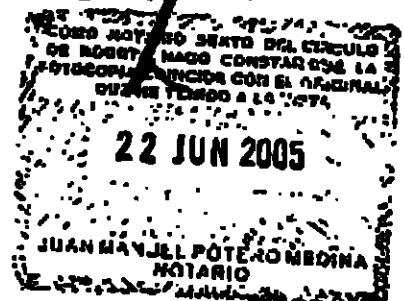
- | | |
|--|---|
| 5. en Springfield, Illinois | 6. el 13 de junio de 2005 |
| 7. por el Secretario de Estado, Estado de Illinois | |
| 8. No. S05KL15135 | |
| 9. Sello/Estampilla:
Sello del Estado de Illinois | 10. Firma: (legible)
Jesse White
Secretario de Estado
Estado de Illinois |

TRADUCCION OFICIAL
RUE. 2177/05 MINISTRIA
0605
ANITA RECORAR ENTAMATO

PODER

Legalización de un Poder. documento escrito en inglés y en español.

Certificado Notarial (Sociedad), documento también escrito en inglés y en español.



NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

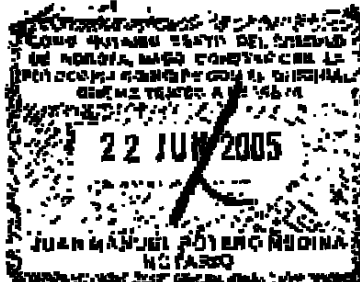
2005 JUN 17 A H: 310
1000

JEFE DE LEGALIZACIONES
SANTAFE DE BUENOS AIRES

RECEIVED DE LEGALIZACIONES

20243

RECEIVED DE LEGALIZACIONES
SANTAFE DE BUENOS AIRES



"Sello Oficial"
Diantha R. Lewis
Notario Público, Estado de Illinois
Mi Comisión Expira: 10/23/05
(Sello)

Traducido según mi mejor saber y entender, este día 16 de junio de 2005,
en la ciudad de Bogotá, D.C., por Anita Escobar de Tamayo, Traductora Oficial,
Res. 2177 de 1989, Ministerio de Justicia, República de Colombia.

TRADUCTORA OFICIAL
RES. 2177 DE 1989 MINISTERIO DE JUSTICIA
Anita Escobar de Tamayo
ANITA ESCOBAR DE TAMAYO

NOTARIO NOTARIO SIXTA DEL
DE BOGOTÁ, D.C. CONSTA
FOTOCOPIA CINCO CON
QUE TENIDO A LA
2 JUN 2005
JUAN J. RUIZ DE LA
RLA



SPRINGFIELD, ILLINOIS

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

1. Country: United States of America

This public document

2. has been signed by DIANTHA R. LEWIS

3. acting in the capacity of NOTARY PUBLIC, WILL COUNTY

4. bears the seal/stamp of STATE OF ILLINOIS

Certified

5. Springfield, Illinois

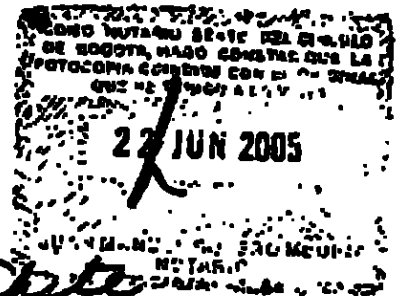
6. JUNE 13, 2005

7. by the Secretary of State, State of Illinois

8. No. S05KL15135

9. Seal/Stamp:

10. Signature:



JESSE WHITE
SECRETARY OF STATE
STATE OF ILLINOIS

POWER OF ATTORNEY

The undersigned, NALCO COMPANY, a company organized and existing under the laws of the State of Delaware,

domiciled at 1601 W. Diahl Road, Naperville, Illinois 60563-1198, United States of America

hereby appoint, ALICIA LLOREDA and/or GUSTAVO TAMAYO and/or IGNACIO SANTAMARIA and/or ENRIQUE ALVAREZ, of Bogota, Colombia, with offices in said town, Calle 72 No. 5-83, Sixth Floor, our true and legal representatives in Bogota, with power to receive notifications and to appoint judicial or extrajudicial agents, so as to comply with paragraph 10. of Article 543 of decree 410 of 1971.

Doctors ALICIA LLOREDA and/or GUSTAVO TAMAYO and/or IGNACIO SANTAMARIA and/or ENRIQUE ALVAREZ, or the agents by any one of them appointed, are especially empowered to represent us before the administrative, judicial or police authorities of Colombia, in all proceedings pertaining to industrial property, for which purpose we authorize them to take before the said authorities all the necessary steps for the said end; to file petitions, declarations, claims, recourses and withdrawals, to draw up specifications; to file amendments, to limit the scope of applications, file oppositions; file cancellations total or partially waive registrations, to pay all installments and effect all other payments prescribed by law; to receive proper receipts, to comply with all other requirements and, in short, to take all those measures which they may deem fit for the protection of our interests; and in case of opposition, where the proceedings be passed over to the courts, we authorize said agents to act on our behalf, as complainants as well as defendants, before the competent judges, with full powers to make arrangements, to submit to arbitrators, to desist, to collect, to appeal and, in short, with all such further powers as may be required, and we hereby declare from now on as valid and good all that said representatives and/or the agents by any one of them appointed may do for our benefit.

We also authorize doctors ALICIA LLOREDA and/or GUSTAVO TAMAYO and/or IGNACIO SANTAMARIA and/or ENRIQUE ALVAREZ, to apply for protocolization of this document and of any power of attorney by any one of them conferred in our name, before the Office of Industrial Property.

Given and signed at Naperville, Illinois,
United States of America

this 31st day of May 2005

NALCO COMPANY

By: Marian Ramirez ACW

Name: MARIAN RAMIREZ

Title: VICE PRESIDENT, R&D

(Please print full name and title)

PODER

Los abajo firmados, NALCO COMPANY una sociedad organizada y existente bajo las leyes del Estado de Delaware, con domicilio en 1601 W. Diahl Road, Naperville, Illinois 60563-1198, Estados Unidos de America.

nombramos por el presente a ALICIA LLOREDA y/o GUSTAVO TAMAYO y/o IGNACIO SANTAMARIA y/o ENRIQUE ALVAREZ, domiciliados en Bogota, Colombia, con oficinas en dicha ciudad, Calle 72 No. 5-83, piso 6o., nuestros representantes legales y verdaderos en Bogota, con facultades para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales, con el fin de dar cumplimiento al parágrafo 10. del artículo 543 del decreto 410 de 1971.

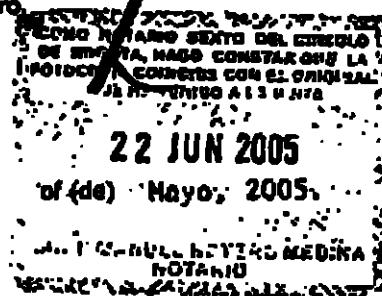
Los doctores ALICIA LLOREDA y/o GUSTAVO TAMAYO y/o IGNACIO SANTAMARIA y/o ENRIQUE ALVAREZ, o los apoderados que cualquiera de ellos designe, quedan especialmente facultados para representarnos ante las autoridades colombianas, administrativas, judiciales o de policía, en todos los trámites relativos a la propiedad industrial, a cuyo efecto les facultamos para dar ante dichas autoridades todos los pasos necesarios al objeto indicado; elevar solicitudes, declaraciones, reclamos, recursos y presentar desistimientos; formular descripciones, enmiendas, limitar el alcance de las solicitudes, presentar oposiciones y apelaciones; instaurar cancelaciones, renunciar total o parcialmente a los registros, abonar todos los impuestos y cuotas y efectuar todo otro pago determinado por la ley; recibir todos los documentos y valores, dando el descargo respectivo; llenar cualesquiera otros requisitos y tomar, en fin, todas las medidas que creyeran conducentes al resguardo de nuestros intereses; y en caso de producirse oposición, pasando los antecedentes a los tribunales, quedan facultados para tomar intervención como demandantes o demandados ante los jueces que sean competentes, pudiendo transar, someter a árbitros, desistir, percibir y apelar, con todas las demás facultades que resulten necesarias, y por el presente declaramos desde ahora válido y bueno cuanto dichos representantes y/o los apoderados que cualquiera de ellos nombre hicieren en nuestro beneficio.

Asimismo, facultamos a los doctores ALICIA LLOREDA y/o GUSTAVO TAMAYO y/o IGNACIO SANTAMARIA y/o ENRIQUE ALVAREZ, para solicitar en la Oficina de Propiedad Industrial la protocolización de este documento y de cualquier poder que cualquiera de ellos otorgue a nombre nuestro.

(Dado y firmado en)

(di as de) 31 (a los) 31

of (de) Mayo, 2005



7

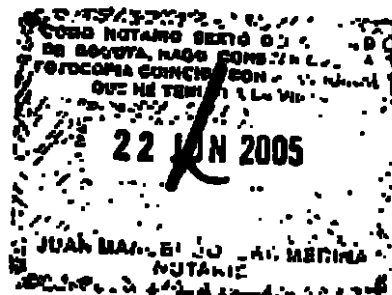
CASE 7858
COLOMBIA

NOTARIAL CERTIFICATE (CORPORATION)

CERTIFICADO NOTARIAL (SOCIEDAD)

United States of America)
State of Illinois) ss.
County of Wiel)Estados Unidos de America)
Estado de Illinois) ss.
Condado de Wiel)On this 31st day of May, 2005
personally came Mani RameshHoy 31 de Mayo, 2005 de comparecencia
Mani Rameshto me known, and known to me to be the person who
signed the foregoing instrument who being by me duly
sworn did depose and say that he is the Vice President
of NALCO COMPANYa quién conozco, y de quién me consta que firmó el
anterior documento, debidamente juramentado declaró
y dijo que es Vicepresidente
de NALCO COMPANYthe Company named within, a Corporation organized
under the laws of the State of United States of America,
domiciled at the City of NAPERVILLE County of
DU PAGE State of IL United States of
America and legally constituted for a period of tenure
not yet expired; that the deponent is authorized by said
Company to confer this Power of Attorney; that the seal
affixed hereunto by the deponent in the name and on
behalf of said Corporation is the corporate seal thereof;
and that the purpose for which this instrument is
granted is included within the corporate purposes of the
Company.y legalmente constituida para un periodo de duración
que aún no ha terminado: que el declarante esta
autorizado por dicha Compañia para conferir este poder;
que el sello estampado por él al pie de tal poder, en
nombre y en representación de la expresada compañía,
es el sello oficial de ella; y que el objeto para el cual se
confiere esta instrumento esta comprendido dentro del
de la sociedad.The undersigned Notary Public has seen the Articles of
Incorporation of said Corporation executed at 4/21/2003
NAPERVILLE
State of ILLINOIS under date of
and hereby certifies that under the laws of said State
the foregoing acknowledgment is a sufficient proof that
the facts therein contained are true, which he attests.El suscrito Notario ha visto los Estatutos de
Incorporación firmados en NapervilleEstado de Illinois
con fecha
y certifica que de conformidad con la legislación de dicho
estado la anterior declaración juramentada es prueba
suficiente de que los hechos sobre que ella versan son
claros o verdaderos, de lo cual da fé."OFFICIAL SEAL"
DANIELA R. LEWIS
NOTARY PUBLIC, STATE OF ILLINOIS
COMMISSION EXPIRES: 10/23/05
(SEAL)

Notary Public (Notario Público)

Daniela R. Lewis

 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: 23-04-07 (30) Prioridad: (31) No. Prioridad: 10/568,476 (32) Fecha: 15-10-04 (33) País: US		(51) Int Cl: D21H 21/10 (71) Solicitante(s): HALCO COMPANY (72) Inventor(es): SHING, Jena, Wong, B.; GERLI, Alessandra; CARDOSO, Xavier, S.; ZAGALA, Angela, P.; PRUSZYNSKI, Przem y DOUCETTE, Cathy. (74) Apoderado: ALICIA LLORED A RICAURTE	
(85) Fecha entre inicio fase nacional: 15-05-07 (86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT: Fecha de presentación de la solicitud: 15/10/05 No. de solicitud PCT/US2005/037150		(87) Publicación internacional: Fecha: 27/04/06 N° publicación: WO 2006/044733 A2	
(54) Título: "MÉTODO PARA PREPARAR POLÍMEROS MODIFICADOS DE HALURO DE AMONIO DIALIL-N,N-DISUSTITUIDOS"			

Resumen - Reivindicación(es):

Reivindicación número 1:

Un método para preparar un polímero modificado de haluro de amonio dialil-N,N-disustituido que tiene una carga catiónica de aproximadamente 1 a aproximadamente 99 por ciento mol, que comprende:

(a) preparar una solución acuosa que comprende uno o más monómeros de haluro de amonio dialil-N,N-disustituido de aproximadamente 15 a aproximadamente 95 por ciento del monómero de acrilamida total;

(b) iniciar la polimerización de los monómeros;

(c) permitir que la polimerización proceda hasta al menos la conversión de aproximadamente 5 por ciento del haluro de amonio dialil-N,N-disustituido y al menos la conversión de aproximadamente 20 por ciento del monómero de acrilamida; y

(d) agregar el monómero de acrilamida restante y permitir que la polimerización proceda hasta el punto final deseado, en donde la polimerización se conduce en la presencia de aproximadamente 0.1 hasta aproximadamente 150,000 ppm, con base en el monómero, de uno o más agentes de transferencia de cadena, y opcionalmente aproximadamente 1 a aproximadamente 30,000 ppm, con base en el monómero, de uno o más agentes de reticulación.

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

(14) Organización Mundial de Propiedad Intelectual
Oficina Internacional



(43) Fecha de Publicación

Abril 27 de 2006 (27.04.2006)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional

WO 2006/044733 A2

(51) Clasificación Internacional de Patentes:
D21H 21/10 (2006.01) D21H 17/52 (2006.01)
D21H 17/45 (2006.01) C00F 4/00 (2006.01)

(74) Agente: KNEFLER, Timothy, J.; Seyfarth Shaw LLP, 33 E. Monroe
St., Suite 4200, Chicago, IL 60603 (US).

(21) Número de Solicitud Internacional:

PCT/US2005/037150

(22) Fecha de Registro Internacional: 15 de Octubre de 2005 (15.10.2005)

(25) Idioma de registro:

inglés

(26) Idioma de Publicación:

inglés

(30) Información de Prioridad:

30/966,476

15 de Octubre de 2004 (15.10.2004)

US

(71) Solicitante: (Para todos los Estados designados excepto Estados Unidos de América): NALCO COMPANY (US/US); 1601 West DuSoy Road, Naperville, IL 60563-1178 (US).

Publicador:

- Sin reporte de búsqueda internacional y para ser republicado a la recepción de ese reporte.

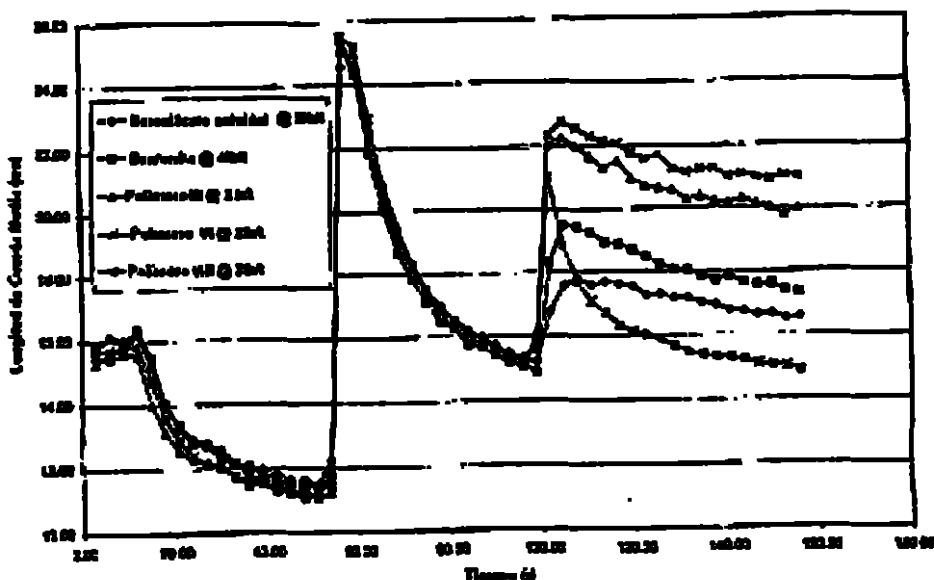
(72) Inventores; e

(73) Inventores/Solicitantes (para Estados Unidos de América solamente):
SHING, Jane, Wang, B. (TW/US); 2325 Alder Court, Aurora, IL 60504 (US).
GERI, J. Alexandra (TW/NL); Lovénzlaade 36, NL-2313 CD Leiden (NL).
CAMPOS, Xavier, S. (ES/NL); De Savornin, Lohrmanplein 2, NL-2314 EV
Leiden (NL). ZAGALA, Angela, P. (US/US); 3908 H. Cagley Lane, Naperville, IL
60564 (US). PRUSZYNSKI, Przem (CA/US); 2104 Sedgwick Court,
Naperville, IL 60564 (US). DOUCETTE, Cathy (US/US); 796 Wild Ginger,
Spartanburg, IL 60554 (US).

Para los códigos de dos letras y otras abreviaturas, véase a
"Las Normas Códigos y Abreviaturas" que aparecen
al comienzo de cada edición regular de la Gaceta PCT.

(54) Título: "METODO PARA PREPARAR POLIMEROS MODIFICADOS DE HALURO DE AMONIO DIALIL-N,N-DISUSTITUIDOS"

Resumen de Flujo de Diferentes Programas de almacenamiento en Mezcla Alcohólica
Estándar, Configuración/Flujo de Alcohólico @ 0.25% de alcohol, Alcohólico @ 1% de



(57) Resumen: Un método para preparar un polímero modificado de haluro de amonio dialil-N,N-disustituido y el uso del polímero en combinación con uno o más polímeros catiónicos, aniónicos, no iónicos, zwitteriónicos o anfotéricos, solubles en agua, de alto peso molecular para aumentar la retención y drenaje en una mezcla de fabricación de papel.

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



INTERNATIONAL PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(43) International Publication Date
27 April 2006 (27.04.2006)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2006/044733 A2

(51) International Patent Classification:
D21H 21/10 (2006.01) D21H 17/53 (2006.01)
D21H 17/45 (2006.01) CORF 4/00 (2006.01)

(74) Agent: KRRFER, Timothy, J.; Seyfarth Shaw LLP, 55 E. Monroe St., Suite 4200, Chicago, IL 60603 (US).

(21) International Application Number:
PCT/US2005/037150

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AB, AC, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EH, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GR, GU, HK, HN, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NA, NG, 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, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) International Filing Date: 15 October 2005 (15.10.2005)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
10966476 15 October 2004 (15.10.2004) US

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ABIP (BW, CH, CN, DE, ES, FR, GB, GR, HU, IL, IN, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, NG, TD, TG).

(71) Applicant (for all designated States except US): NALCO COMPANY [US/US]; 1601 West Diehl Road, Naperville, IL 60563-1198 (US).

(72) Inventor; and

(73) Inventor/Applicant (for US only): SHING, Jane, Wong, B. [TT/US]; 2325 Alder Court, Aurora, IL 60504 (US); GERTJ, Alexander [IT/NI]; Lorentzlaan 36, NL-2313 JD Leiden (NL); CARINEN, Xavien S. [FI/NL]; De Savornin, Lohmeplein 2, NL-2314 BV Leiden (NL); ZAGATA, Angela, P. [US/US]; 3908 Kinjiny Lane, Naperville, IL 60564 (US); PRUSZYNSKI, Przem [CA/US]; 2304 Selwick Court, Naperville, IL 60564 (US); DOUCETTE, Cathy [US/US]; 796 Wild Ginger, Sugar Grove, IL 60554 (US).

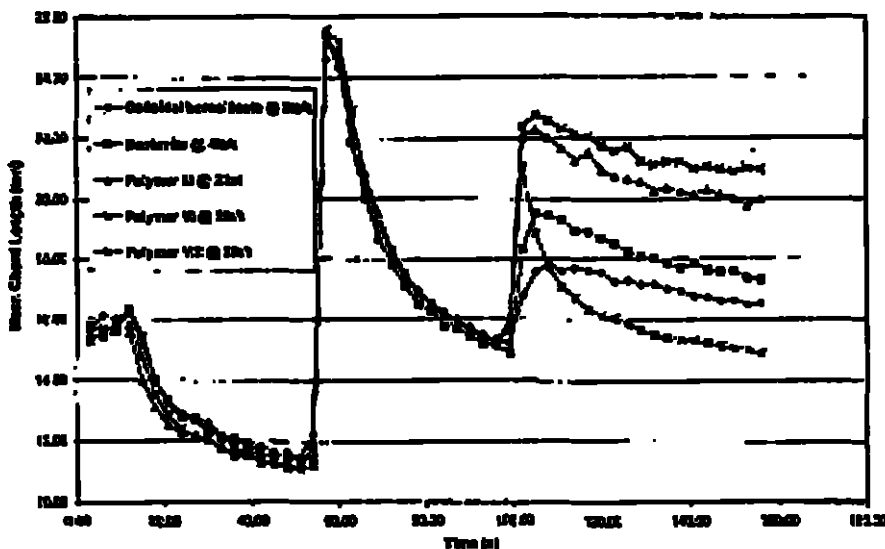
Published:

— without international search report and to be republished upon receipt of that report

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

(54) Title: METHOD OF PREPARING MODIFIED DIALLYL-N,N-DISUBSTITUTED AMMONIUM HALIDE POLYMERS

Flotation Response of Different Microparticle Programs in Standard Active Finish, Compulsory/Active Flotation 0.5% H₂O₂ solution, Starch @ 10 lb



(57) Abstract: A method of preparing a modified diallyl-N,N-disubstituted ammonium halide polymer and use of the polymer in combination with one or more high molecular weight, water soluble cationic, anionic, nonionic, zwitterionic or amphiphilic polymers for increasing retention and drainage in a papermaking finish.

WO 2006/044733 A2

METODO PARA PREPARAR POLIMEROS MODIFICADOS DE HALURO DE AMONIO DIALIL-N,N-DISUSTITUIDOS

RESUMEN-OBJETO Y FINALIDAD DE LA INVENCION

Un método para preparar un polímero modificado de haluro de amonio dialil-N,N-disustituido y el uso del polímero en combinación con uno o más polímeros catiónicos, aniónicos, no iónicos, zwitteriónicos o anfotéricos, solubles en agua, de alto peso molecular para aumentar la retención y drenaje en una mezcla de fabricación de papel.

METODO PARA PREPARAR POLIMEROS MODIFICADOS DE HALURO DE AMONIO DIALIL-*N,N*-DISUSTITUIDOS

CAMPO TÉCNICO

Esta invención se relaciona con un método para preparar polímeros modificados de haluro de amonio dialil-*N,N*-disustituidos y al uso de los polímeros en combinación con uno o más floclulantes de polímero catiónico, aniónico, no iónico, zwitteriónico o anfotérico soluble en agua, de alto peso molecular, para mejorar la retención y drenaje en los procesos de fabricación de papel.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La Patente U.S. No. 6,605,674 describe la preparación de polímeros catiónicos modificados estructuralmente, en donde los monómeros son polimerizados bajo condiciones de polimerización de radical libre, en las cuales se agrega un modificador estructural a la polimerización después que aproximadamente 30% de la polimerización de los polímeros ha ocurrido, y el uso de los polímeros como ayudas de retención y drenaje en los procesos de fabricación de papel.

El uso de copolímeros de cloruro de dialildimetilamonio/acrilamida de peso molecular medio como ayudas de retención y drenaje está revisado en Hunter et al., *"TAPPI 99 Preparing for the Next Millennium"*, vol. 3, pp. 1345-1352, TAPPI Press (1999).

La Patente U.S. No. 6,071,379 revela el uso de polímeros en dispersión de haluro de amonio dialil-*N,N*-disustituido/acrilamida como ayudas de retención y drenaje en los procesos de fabricación de papel.

La Patente U.S. No. 5,254,221 revela un método para aumentar la retención y el drenaje en un proceso de fabricación de papel usando un copolímero de cloruro de dialildimetilamonio/acrilamida de bajo a medio peso molecular en una combinación binaria con un copolímero de sal de amonio cuaternario dialquilaminoalquil (met)acrilato/acrilamida de alto peso molecular.

La Patente U.S. No. 6,592,718 revela un método para mejorar la retención y el drenaje en una mezcla para la fabricación de papel, que comprende adicionar a la mezcla un copolímero de haluro de amonio dialil-N,N-disustituido/acrilamida y un polímero catiónico soluble en agua, estructuralmente modificado, de alto peso molecular.

Las Patentes U.S. Nos. 5,167,776 y 5,274,055 revelan microperlas poliméricas reticuladas, iónicas que tienen un diámetro de menos de aproximadamente 1,000 nm y el uso de las microperlas en combinación con un polímero o polisacárido de alto peso molecular en un método para mejorar la retención y drenaje de una mezcla de fabricación de papel.

Sin embargo, hay una necesidad continua de nuevas composiciones y procesos para mejorar adicionalmente el desempeño de la retención y drenaje, particularmente para uso en las máquinas de fabricación de papel modernas más rápidas y más grandes que se están usando actualmente.

RESUMEN DE LA INVENCION

Esta invención es un método para preparar un polímero modificado de haluro de amonio dialil-N,N-disustituido que tiene una carga catiónica de aproximadamente 1 a aproximadamente 99 por ciento molar, que comprende

(a) preparar una solución acuosa que comprende uno o más monómeros de haluro de amonio dialil-N,N-disustituido de aproximadamente 15 a aproximadamente 95 por ciento del monómero de acrilamida total;

(b) iniciar la polimerización de los monómeros;

(c) permitir que la polimerización proceda hasta al menos la conversión de aproximadamente 5 por ciento del haluro de amonio dialil-N,N-disustituido y al menos la conversión de aproximadamente 20% del monómero de acrilamida; y

(d) agregar el monómero de acrilamida restante y permitir que la polimerización proceda hasta el punto final deseado, en donde la

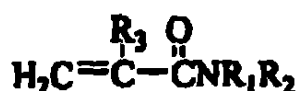
polimerización se conduce en la presencia de aproximadamente 0.1 hasta aproximadamente 150,000 ppm, con base en el monómero, de uno o más agentes de transferencia de cadena, y opcionalmente aproximadamente 1 a aproximadamente 30,000 ppm, con base en el monómero, de uno o más agentes de reticulación.

El programa de polímero de esta invención supera otros programas de multi componente referidos como programas de micropartícula que usan sílice coloidal o bentonita, que se usan típicamente en la industria del papel.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

Definición de Términos

"Monómero de acrilamida" significa un monómero de fórmula



en donde R₁, R₂ y R₃ se seleccionan independientemente de H y alquilo. Los monómeros de acrilamida preferidos son acrilamida y metacrilamida. La acrilamida es más preferida.

"Alquilo" significa un grupo monovalente derivado de un hidrocarburo saturado de cadena lineal o ramificada mediante la remoción de un solo átomo de hidrógeno. Grupos alquilo representativos incluyen metilo, etilo, n- e iso-propilo, cetilo, y similares.

"Alquileo" significa un grupo divalente derivado de un hidrocarburo de cadena lineal o ramificada mediante la remoción de dos átomos de hidrógeno. Grupos alquileo representativos incluyen metileno, etileno, propileno, y similares.

"Con base en activo de polímero" y "con base en monómero" significa la cantidad de un reactivo adicionada con base en el nivel de monómero vinílico

en la fórmula, o el nivel de polímero formado después de la polimerización, asumiendo 100% de conversión.

"Agente de transferencia de cadena" significa cualquier molécula, usada en la polimerización de radical libre, que reaccionará con un radical de polímero formando un polímero muerto y un nuevo radical. En particular, la adición de un agente de transferencia de cadena a una mezcla de polimerización produce el rompimiento de cadena y una disminución concomitante del tamaño de la cadena de polimerización. Así, la adición de un agente de transferencia de cadena limita el peso molecular del polímero que es preparado. Agentes de transferencia de cadena representativos incluyen alcoholes tales como metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, alcohol butílico, glicerol, y polietilenglicol y similares, compuestos de azufre tales como alquiltioles, tioureas, sulfitos, y disulfuros, ácidos carboxílicos tales como ácido fórmico y málico, y sus sales y fosfitos tales como hipofosfito de sodio, y combinaciones de los mismos. Ver Berger et al., *"Transfer Constants to Monomer, Polymer, Catalyst, Solvent, and Additive in Free Radical Polymerization"*, Sección II, pp. 81-151, en *"Polymer Handbook"*, editado por J. Brandrup y E. H. Immergut, 3a edición, John Wiley & Sons, New York (1989) y George Odian, *Principles of Polymerization*, segunda edición, John Wiley & Sons, New York (1981). Un alcohol preferido es el 2-propanol. Los compuestos de azufre preferidos incluyen etanitiol, tiourea, y bisulfito de sodio. Los ácidos carboxílicos preferidos incluyen ácido fórmico y sus sales. Los agentes de transferencia de cadena más preferidos son hipofosfito de sodio y formiato de sodio.

"Agente de reticulación" significa un compuesto multifuncional que cuando es agregado a monómero o monómeros de polimerización produce polímeros "reticulados" y/o ramificados en los cuales una rama o ramas de una molécula de polímero pueden unirse a otras moléculas de polímero. Agentes de reticulación representativos incluyen *N,N*-metilenbisacrilamida, *N,N*-metilenbismetacrilamida, triálilamina, sales de triálil amonio, etilen glicol dimetacrilato, dietilene glicol dimetacrilato, polietilen glicol diacrilato, trietilen glicol dimetilacrilato, polietilen glicol dimetacrilato, *N*-vinilacrilamida, *N*-metilalilacrilamida, glicidil acrilato, acroleína, glicoxal, gluteraldehído, formaldehído y viniltrialcoxisilanos tales como viniltrimetoxisilano (VTMS),
 viniltriatoxisilano, viniltris(β -metoxietoxi)silano, viniltriacetoxisilano,
 aliltrimetoxisilano, aliltriacetoxisilano, vinilmetildimetoxisilano,

vinildimetoxietoxisilano, vinilmetildiacetoxisilano, vinildimetilacetoxisilano, vinilsobutildimetoxisilano, viniltrisopropoxisilano, viniltri-n-butoxisilano, viniltrisecbutoxisilano, viniltrihexiloxisilano, vinilmetoxidihexiloxisilano, vinildimetoxioctiloxisilano, vinilmetoxidioctiloxisilano, viniltriociloxisilano, vinilmetoxidilauroiloxisilano, vinildimetoxilauroiloxisilano, vinilmetoxidioleiloxisilano, y vinildimetoxioleiloxisilano, y similares. Reticuladores preferidos incluyen N,N-metilenbisacrilamida, triálilamina, sales de triálil amonio y glifoxal.

"Monómero de haluro de amonio dialil-N,N-disustituido" significa un monómero de fórmula



en donde R₄ y R₅ son independientemente alquilo C₁-C₂₀, arilo o arilalquilo y X es un contraión aniónico. Contraiones aniónicos representativos incluyen halógeno, sulfato, nitrato, fosfato, y similares. Un contraión aniónico preferido es halógeno. Un monómero de haluro de amonio dialil-N,N-disustituido preferido es cloruro de dialildimetilamonio.

"Halógeno" significa flúor, cloro, bromo o yodo.

"Polímero modificado de haluro de amonio dialil-N,N-disustituido" significa un polímero de uno o más monómeros de haluro de amonio dialil-N,N-disustituido y uno o más monómeros de acrilamida, en donde los monómeros están polymerizados como se describe aquí, en la presencia de uno o más agentes de transferencia de cadena y opcionalmente, uno o más agentes de reticulación, con el fin de impartir las características deseadas al polímero resultante.

"RSV" significa viscosidad específica reducida. Dentro de una serie de homólogos de polímero que son sustancialmente lineales y bien solvatados, las medidas de "viscosidad específica reducida (RSV)" para soluciones de polímero diluidas son una indicación de longitud de cadena de polímero y peso molecular promedio de acuerdo con Paul J. Flory, en "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, NY, (c) 1953, Capítulo VII, "Determination of Molecular Weights", pp. 266-316. La RSV se mide a una

concentración y temperatura de polímero dada y se calcula de la siguiente forma:

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

- η = viscosidad de la solución de polímero
- η_0 = viscosidad del solvente a la misma temperatura
- c = concentración del polímero en solución

Las unidades de concentración "c" son (gramos/100 ml o g/decilitro). Por lo tanto, las unidades de RSV son dL/g. En esta solicitud de patente, una solución de nitrato de sodio 1.0 molar se usa para medir la RSV, a menos que se especifique. La concentración de polímero en este solvente es 0.045 g/dL. La RSV se mide a 30 °C. Las viscosidades η y η_0 se miden usando un viscosímetro de dilución semimicro Cannon Ubbelohde, tamaño 75. El viscosímetro está montado en una posición perfectamente vertical en un baño de temperatura constante ajustado a 30 ± 0.02 °C. El error típico inherente en el cálculo de RSV para los polímeros descritos es de aproximadamente 0.2 dL/g. Cuando dos homólogos de polímero dentro de una serie tienen RSVs similares, eso es una indicación que tienen pesos moleculares similares.

"IV" significa viscosidad intrínseca, que es la RSV extrapolada al límite de dilución infinita, siendo la dilución infinita cuando la concentración de polímero es igual a cero.

"Proceso de fabricación de papel" significa un método para fabricar productos de papel a partir de pulpa, que comprende formar una mezcla de fabricación de papel celulósico acuosa, drenar la mezcla para formar una lámina y secar la lámina. Los pasos de formación de mezcla de fabricación de papel, drenaje y secado se pueden realizar de cualquier manera convencional generalmente conocida por los expertos en la técnica. Se pueden utilizar micropartículas convencionales, alúmina, almidón catiónico o una combinación de los mismos como adyuvantes con el tratamiento de polímero de esta invención, aunque debe enfatizarse que no se requiere adjuntarlo para la actividad de retención y drenaje efectiva.

Realizaciones Preferidas

Los polímeros modificados de haluro de amonio dialil-*N,N*-disustituidos se preparan mediante polimerización de uno o más monómeros de haluro de amonio dialil-*N,N*-disustituidos y uno o más monómeros de acrilamida bajo condiciones de formación de radical libre en la presencia de uno o más agentes de transferencia de cadena y, opcionalmente, uno o más agentes de reticulación como se describen más adelante.

En el método de polimerización de esta invención se prepara una solución acuosa que comprende el monómero de haluro de amonio dialil-*N,N*-disustituido, el agente de transferencia de cadena, cualquier agente de reticulación y aproximadamente 15 a aproximadamente 85, preferiblemente aproximadamente 35 a aproximadamente 85 por ciento del monómero de acrilamida total, y los monómeros son polimerizados bajo condiciones de radical libre hasta que se alcanza al menos aproximadamente 5 por ciento de conversión del monómero de haluro de amonio dialil-*N,N*-disustituido y al menos aproximadamente 20 por ciento de conversión del monómero de acrilamida. Ver por ejemplo, Leonard M. Ver Vers, "Determination of Acrylamide Monomer in Polyacrylamide Degradation Studies by High-Performance Liquid Chromatography", *Journal of Chromatographic Science*, 37, 486-494 (1999).

En este punto, el monómero de acrilamida restante es agregado y se deja que la polimerización proceda hasta el punto final deseado, por ejemplo, hasta el que se obtenga el peso molecular, la densidad de carga o conversión de monómero deseadas.

Las cantidades de agente de reticulación y agentes de transferencia de cadena, y las condiciones de polimerización se seleccionan de forma que el polímero modificado tiene una densidad de carga de menos de aproximadamente 7 millequivalentes por gramo de polímero y una viscosidad específica reducida de aproximadamente 0.2 a aproximadamente 12 dL/g. El polímero modificado también está caracterizado en que tiene un número de diámetro de tamaño de partícula promedio de al menos 1,000 nm si está reticulado, y al menos aproximadamente 100 nm si no está reticulado.

Los agentes de transferencia de cadena pueden ser agregados todos de una vez al inicio de la polimerización o continuamente o en porciones durante la polimerización de los monómeros. Los agentes de transferencia de cadena también pueden ser agregados después que la polimerización de una porción de los monómeros ha ocurrido, como se describe en la Patente U.S. No. 6,605,674 B1. El nivel de agente de transferencia de cadena usado depende de la eficiencia del agente de transferencia de cadena, la concentración del monómero, el grado de polimerización al cual se agrega, la magnitud de solubilidad de polímero deseada y el peso molecular del polímero deseado. Típicamente, se usa aproximadamente 0.1 a aproximadamente 150,000 ppm de agente de transferencia de cadena, con base en el monómero, para preparar el polímero modificado.

Además de los agentes de transferencia de cadena, los monómeros también pueden ser polimerizados en la presencia de uno o más agentes de reticulación. Cuando se usa una combinación de agentes de transferencia de cadena y agentes de reticulación, las cantidades de cada uno pueden variar ampliamente con base en la "eficiencia" constante de transferencia de cadena del agente de transferencia de cadena, la multiplicidad y "eficiencia" del agente de reticulación, y el punto durante la polimerización en el que se agrega. Por ejemplo, de aproximadamente 1,000 a aproximadamente 10,000 ppm (con base en el monómero) de un agente de transferencia de cadena moderado tal como alcohol isopropílico, puede ser adecuado mientras que pueden ser útiles cantidades mucho más bajas, típicamente de aproximadamente 100 a aproximadamente 1,000 ppm, de un agente de transferencia de cadena más efectivo, tal como mercaptoetanol. Las combinaciones representativas de reticuladores y agentes de transferencia de cadena contienen aproximadamente 0.1 a aproximadamente 150,000 ppm, preferiblemente de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 50,000 ppm, más preferiblemente aproximadamente 0.1 a aproximadamente 30,000 ppm, y aún más preferiblemente aproximadamente 0.1 a aproximadamente 10,000 ppm (con base en el monómero) de agente de transferencia de cadena y aproximadamente 1 a aproximadamente 30,000, preferiblemente aproximadamente 1 a aproximadamente 2,000, y más preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 500 ppm (con base en el monómero) de agente de reticulación.

Los polímeros de haluro de amonio dialil-*N,N*-disustituidos modificados se seleccionan del grupo que consiste de polímeros en emulsión inversa, polímeros en dispersión, polímeros en solución y polímeros en gel.

"Polímero en emulsión inversa" significa una emulsión de polímero agua-en-aceite que comprende un polímero catiónico, aniónico, anfotérico, zwitteriónico o no iónico de acuerdo con esta invención en la fase acuosa, un aceite hidrocarburo para la fase oleosa y un agente emulsificante agua-en-aceite. Los polímeros de emulsión inversa son hidrocarburos continuos que tienen los polímeros solubles en agua dispersos dentro de la matriz de hidrocarburo. Los polímeros de emulsión inversa son entonces "invertidos" o activados para uso mediante la liberación del polímero desde las partículas usando corte, dilución, y, generalmente, otro surfactante. Ver la Patente U.S. No. 3,734,873, incorporada aquí por referencia. Las preparaciones representativas de polímeros de emulsión inversa de alto peso molecular se describen en las Patentes U.S. nos. 2,982,749; 3,284,393; y 3,734,873. Ver también, Hunkeler, et al., "Mechanism, Kinetics and Modeling of the Inverse-Microsuspension Homopolymerization of Acrlamide" *Polymer*, vol. 30(1), pp 127-42 (1989); y Hunkeler et al., "Mechanism, Kinetics and Modeling of Inverse-Microsuspension Polymerization: 2. Copolymerization of Acrlamide with Quaternary Ammonium Cationic Monomers" *Polymer*, vol. 32(14), pp 2626-40 (1991).

La fase acuosa se prepara mezclando junto con agua uno o más monómeros solubles en agua, y cualquier aditivo de polimerización tales como sales inorgánicas, quelantes, amortiguadores de pH, y similares.

La fase oleosa se prepara mezclando junto con un líquido hidrocarburo inerte uno o más surfactantes solubles en aceite. La mezcla de surfactante debe tener un balance hidrofílico-lipofílico (HLB), que asegure la formación de una emulsión continua estable. Surfactantes apropiados para las polimerizaciones de emulsión agua-en-aceite, que están disponibles comercialmente, están compilados en la Edición Norte Americana de Emulsificantes y Detergentes de McCutcheon (North American Edition of McCutcheon's Emulsifiers & Detergents). La fase oleosa puede requerir ser calentada para asegurar la formación de la solución oleosa homogénea.

+ 22

La fase oleosa es entonces cargada en un reactor equipado con un mezclador, una termocupla, un tubo de purga de nitrógeno, y un condensador. La fase acuosa es agregada al reactor que contiene la fase oleosa con agitación vigorosa para formar una emulsión. La emulsión resultante es calentada a la temperatura deseada, purgada con nitrógeno, y se agrega un iniciador de radical libre. La mezcla de reacción se agita por varias horas bajo una atmósfera de nitrógeno a la temperatura deseada. A la terminación de la reacción, el polímero en emulsión agua-en-aceite es enfriado hasta temperatura ambiente, en donde se puede adicionar cualquier aditivo de post polimerización deseado, tales como antioxidantes, o un surfactante de HLB alto (como se describe en la Patente U.S. 3,734,873).

El polímero en emulsión inversa resultante es un líquido de flujo libre. Se puede generar una solución acuosa del polímero en emulsión agua-en-aceite agregando una cantidad deseada del polímero en emulsión inversa a agua con mezclado vigoroso en la presencia de un surfactante de HLB alto (como se describe en la Patente U.S. 3,734,873).

"Polímero en dispersión" significa una dispersión de partículas finas de polímero en una solución de sal acuosa, que se prepara mediante polimerización de monómeros con agitación en una solución de sal acuosa en la cual el polímero resultante es insoluble. Ver las Patentes U.S. Nos. 5,708,071; 4,829,855; 5,006,590; 5,597,859; 5,597,858 y las Patentes Europeas nos. 657,478 y 630,909.

En un procedimiento típico para preparar un polímero en dispersión, una solución acuosa que contiene una o más sales inorgánicas o hidrofóbicas, uno o más monómeros solubles en agua, cualquier aditivo de polimerización tal como ayudas de procesamiento, quelantes, amortiguadores de pH y un polímero estabilizante soluble en agua, es cargado a un reactor equipado con un mezclador, una termocupla, un tubo de purga de nitrógeno, y un condensador de agua. La solución de monómero se mezcla vigorosamente, se calienta hasta la temperatura deseada, y luego se agrega un iniciador. La solución es purgada con nitrógeno mientras se mantiene la temperatura y se mezcla por varias horas. Después de este tiempo, la mezcla es enfriada hasta temperatura ambiente, y cualquier aditivo post-polimerización es cargado al reactor. Las dispersiones continuas en agua de polímeros solubles en agua

son líquidos que fluyen libremente con viscosidades de producto generalmente de 100-10,000 cP (0.1 – 10 Pa/s), medidas a bajo corte.

En un procedimiento típico para preparar polímeros en solución y en gel, se prepara una solución acuosa que contiene uno o más monómeros solubles en agua y cualquier aditivo de polimerización adicional tal como quelantes, amortiguadores de pH, y similares. La mezcla es cargada a un reactor equipado con un mezclador, una termocupla, un tubo de purga de nitrógeno y un condensador de agua. La solución es mezclada vigorosamente, calentada a la temperatura deseada, y entonces se agregan uno o más iniciadores de polimerización. La solución es purgada con nitrógeno mientras se mantiene la temperatura y el mezclado por varias horas. Típicamente, la viscosidad de la solución aumenta durante este período. Después que la polimerización está completa, los contenidos del reactor son enfriados hasta temperatura ambiente y entonces transferidos para almacenamiento. Las viscosidades del polímero en solución y gel varían ampliamente, y son dependientes de la concentración y el peso molecular del componente de polímero activo. El polímero en solución/gel puede ser secado para dar un polvo.

Las reacciones de polimerización descritas aquí son iniciadas por cualquier medio que produce la generación de un radical libre adecuado. Se prefieren los radicales derivados térmicamente, en los cuales las especies radicales resultan de la disociación térmica, homolítica de un compuesto azo, peróxido, hidroperóxido y peréster. Los iniciadores especialmente preferidos son compuestos azo incluyendo 2,2'-azobis(2-amidinopropano)diclorhidrato, 2,2'-azobis[2-(2-imidazolín-2-il)propano] diclorhidrato, 2,2'-azobis(isobutironitrilo) (AIBN), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) (AIVN), y similares.

En un aspecto preferido de esta invención, el polímero modificado de haluro de amonio dialil-N,N-disustituido tiene una RSV de aproximadamente 0.2 a aproximadamente 12 dL/g, una densidad de carga de menos de aproximadamente 7 miliequivalentes/g de polímero.

En otro aspecto preferido, el monómero de haluro de amonio dialil-N,N-disustituido es cloruro de dialildimetilamonio y el monómero de acrilamida es acrilamida.

En otro aspecto preferido, el polímero de haluro de amonio dialil-*N,N*-disustituido tiene una carga catiónica de aproximadamente 20 a aproximadamente 80 por ciento mol.

En otro aspecto preferido, el polímero modificado de haluro de amonio dialil-*N,N*-disustituido tiene una RSV de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 dL/g.

En otro aspecto preferido, el agente de transferencia de cadena se selecciona de formiato de sodio e hipofosfito de sodio.

En otro aspecto preferido, la polimerización se conduce en la presencia de aproximadamente 0.1 hasta menos de aproximadamente 50,000 ppm, con base en el monómero, de formiato de sodio.

En otro aspecto preferido, la polimerización se conduce en la presencia de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 30,000 ppm, con base en el monómero, de formiato de sodio.

En otro aspecto preferido, la polimerización se conduce en la presencia de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 10,000 ppm, con base en el monómero, de formiato de sodio.

En otro aspecto preferido, la polimerización se conduce en la presencia de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 3,000 ppm, con base en el monómero, de formiato de sodio.

En otro aspecto preferido, el agente de transferencia de cadena es formiato de sodio y el agente de reticulación es *N,N*-metilenbisacrilamida.

En otro aspecto preferido, el polímero modificado de haluro de amonio dialil-*N,N*-disustituido está compuesto de aproximadamente 30 a aproximadamente 70 por ciento mol de monómero de cloruro de dialildimetilamonio y aproximadamente 30 a aproximadamente 70 por ciento mol de monómero de acrilamida, y tiene una densidad de carga de menos de

aproximadamente 6 miliequivalentes/g de polímero y una RSV de menos de aproximadamente 8 dL/g.

En otra realización de esta invención, el polímero modificado de haluro de amonio dialil-N,N-disustituido se usa en combinación con una cantidad efectiva de uno o más floculantes de polímero catiónico, aniónico, no iónico, zwitteriónico o anfotérico con el fin de aumentar la retención y drenaje en una mezcla de fabricación de papel. Los floculantes adecuados tienen generalmente pesos moleculares en exceso de 1,000,000 y usualmente en exceso de 5,000,000. El floculante polimérico se prepara típicamente mediante polimerización de adición de vinilo de uno o más monómeros catiónicos, aniónicos o no iónicos, mediante copolimerización de uno o más monómeros catiónicos con uno o más monómeros no iónicos, mediante copolimerización de uno o más monómeros aniónicos con uno o más monómeros no iónicos, mediante copolimerización de uno o más monómeros catiónicos con uno o más monómeros aniónicos y, opcionalmente, uno o más monómeros no iónicos para producir un polímero anfotérico, o mediante polimerización de uno o más monómeros zwitteriónicos, y opcionalmente uno o más monómeros no iónicos para formar un polímero zwitteriónico. Uno o más monómeros zwitteriónicos y, opcionalmente uno o más monómeros no iónicos también pueden ser copolimerizados con uno o más monómeros aniónicos o catiónicos para impartir la carga catiónica o aniónica al polímero zwitteriónico.

Aunque los floculantes de polímero catiónico pueden formarse usando monómeros catiónicos, también es posible reaccionar ciertos polímeros de adición de vinilo no iónicos para producir polímeros cargados catiónicamente. Los polímeros de este tipo incluyen aquellos preparados a través de la reacción de poliacrilamida con dimetilamina y formaldehído para producir un derivado de Mannich.

Igualmente, aunque los floculantes de polímero aniónico se pueden formar usando monómeros aniónicos, también es posible modificar ciertos polímeros de adición de vinilo no iónicos para formar polímeros cargados aniónicamente. Los polímeros de este tipo incluyen, por ejemplo, aquellos preparados mediante la hidrólisis de la poliacrilamida.

El floculante se puede usar en la forma sólida, como una solución acuosa, como una emulsión agua-en-aceite, o como dispersión en agua. Polímeros catiónicos representativos incluyen copolímeros y terpolímeros de (met)acrilamida con dimetilaminoetil metacrilato (DMAEM), dimetilaminoetil acrilato (DMAEA), dietilaminoetil acrilato (DEAEA), dietilaminoetil metacrilato (DEAEM) o sus formas de amonio cuaternario hechas con sulfato de dimetilo, cloruro de metilo o cloruro de bencilo.

En un aspecto preferido de esta invención, los floculantes tienen una RSV de al menos aproximadamente 3 dL/g.

En otro aspecto preferido, los floculantes tienen una RSV de al menos aproximadamente 10 dL/g.

En otro aspecto preferido, los floculantes tienen una RSV de al menos aproximadamente 15 dL/g.

En otro aspecto preferido, el floculante de polímero se selecciona del grupo que consiste de copolímeros de sal cuaternaria de cloruro de metil dimetilaminoetilacrilato-acrilamida.

En otro aspecto preferido, el floculante se selecciona del grupo que consiste de copolímeros de acrilato de sodio-acrilamida y polímeros de poliacrilamida hidrolizada.

La cantidad efectiva del polímero modificado de haluro de amonio dialil-N,N-disustituido y el floculante de polímero depende de las características de la mezcla de fabricación de papel y puede ser determinada fácilmente por el experto en la técnica de fabricación de papel. Las dosis típicas del polímero modificado de haluro de amonio dialil-N,N-disustituido son de aproximadamente 0.01 a aproximadamente 10, preferiblemente de aproximadamente 0.05 a aproximadamente 5, y más preferiblemente de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 1 kg de activos de polímero /ton de sólidos en la mezcla.

Las dosis típicas del floculante de polímero son de aproximadamente 0.005 a aproximadamente 10, preferiblemente de aproximadamente 0.01 a

aproximadamente 5 y más preferiblemente de aproximadamente 0.05 a aproximadamente 1 kg de activos de polímero/ton de sólidos en la mezcla.

El orden y método de adición del polímero modificado de haluro de amonio dialil-*N,N*-disustituido y el floculante de polímero no son críticas y pueden ser determinadas fácilmente por el experto en la técnica de fabricación de papel. Sin embargo, se prefiere el siguiente.

En un método de adición preferido, el floculante de polímero y el polímero modificado de haluro de amonio dialil-*N,N*-disustituido son dosificados separadamente a la preparación de pulpa delgada agregando primero el polímero modificado de haluro de amonio dialil-*N,N*-disustituido seguido por el floculante de polímero.

En otro método de adición preferido, el floculante de polímero y el polímero modificado de haluro de amonio dialil-*N,N*-disustituido son dosificados separadamente a la preparación de pulpa delgada agregando primero el floculante de polímero seguido por el polímero modificado de haluro de alquilo dialil-*N,N*-disustituido.

En otro método de adición preferido, el polímero modificado de haluro de amonio dialil-*N,N*-disustituido es agregado a agua en cubeta, p.e., el lado de succión de la bomba del ventilador antes de la adición a la preparación de pulpa espesa, y el floculante de polímero a la línea de preparación de pulpa delgada.

En otro método de adición preferido, el polímero modificado de haluro de amonio dialil-*N,N*-disustituido es agregado a la corriente de receptáculo superior de dilución, y el floculante de polímero es agregado a la línea de preparación de pulpa delgada.

En otro método de adición preferido, el polímero modificado de haluro de amonio dialil-*N,N*-disustituido es agregado a la preparación de pulpa espesa, p.e., cámara de rebose, tanque de máquina o tanque de batido, seguido por la adición del floculante de polímero en la línea de preparación de pulpa delgada.

En otro método de adición preferido, el polímero modificado de haluro de amonio dialil-*N,N*-disustituido y el floculante de polímero son alimentados simultáneamente a la preparación de pulpa delgada.

En otro método de adición preferido, el polímero modificado de haluro de amonio dialil-*N,N*-disustituido y el floculante de polímero son alimentados simultáneamente a la corriente del receptáculo superior de dilución.

En otro aspecto preferido, se agregan uno o más coagulantes a la mezcla.

Los coagulantes solubles en agua son bien conocidos, y están disponibles comercialmente. Los coagulantes solubles en agua pueden ser inorgánicos u orgánicos. Coagulantes inorgánicos representativos incluyen alúmina, aluminato de sodio, cloruros de polialuminio o PACs (que también pueden estar bajo los nombres clorohidróxido de aluminio, cloruro de hidróxido de aluminio e hidroxiclورو de polialuminio), cloruro de polialuminio sulfatados, sulfato de sílice polialuminio, sulfato férrico, cloruro férrico, y similares y mezclas de los mismos.

Muchos coagulantes orgánicos solubles en agua se forman mediante polimerización por condensación. Ejemplos de polímeros de este tipo incluyen polímeros de epiclorohidrina-dimetilamina, y de epiclorohidrina-dimetilamina-amoniaco.

Coagulantes adicionales incluyen polímeros de dicloruro de etileno y amoniaco, o dicloruro de etileno y dimetilamina, con o sin la adición de amoniaco, polímeros de condensación de aminas multifuncionales tales como dietilentriamina, tetraetilenpentamina, hexametilendiamina y similares con etilendicloruro y polímeros hechos mediante reacciones de condensación tales como resinas de melamina formaldehído.

Coagulantes adicionales incluyen polímeros de adición de vinilo cargados catiónicamente tales como polímeros y copolímeros de cloruro de dialildimetilamonio, dimetilaminoetilmetacrilato, sal cuaternaria de cloruro de metil dimetilaminoetilmetacrilato, cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio, (metacriloxiloxetil)trimetil amonio cloruro, dialilmetil(beta-propionamido)amonio

cloruro, (beta-metacriloxiloxietil)trimetilamonio metilsulfato, polivinilactama cuaternizada, dimetilamino-etilacrilato y sus sales de amonio cuaternario, vinilamina y acrilamida o metacrilamida que ha reaccionado para producir los derivados de Mannich o Mannich cuaternarios. Los pesos moleculares de estos polimeros catiónicos, tanto de adición de vinilo como condensación, varían desde tan bajo como desde varios cientos hasta un millón. Preferiblemente, el rango de peso molecular debe ser de aproximadamente 20,000 a aproximadamente 1,000,000.

Los coagulantes preferidos son poli(dialildimetilamonio cloruro), EPI/DMA, NH_3 reticulado y cloruros de polialuminio.

Lo anterior puede ser mejor entendido con referencia a los siguientes ejemplos que se presentan para propósitos de ilustración y no se pretende que limiten el alcance de la invención.

Ejemplo 1

Preparación de una dispersión de copolímero acrilamida/cloruro de dialildimetilamonio no modificado 70/30 por ciento mol (Polímero I).

A un frasco de reacción de 1500 ml adaptado con un agitador mecánico, termocupla, condensador, tubo de purga de nitrógeno, y puerto de adición se le agregaron 28 g de una solución acuosa al 49.4% de acrilamida (Nalco Company, Naperville, IL), 175.0 g de una solución acuosa al 63% de cloruro de dialildimetil amonio (Nalco Company, Naperville, IL), 44.0 g de una solución acuosa al 15% de un homopolímero de sal cuaternaria de cloruro de metil dimetilaminoetil acrilato (Nalco Company, Naperville, IL), 0.66 g de formiato de sodio, 0.44 g de ácido etilendiamintetraacético, sal tetrasódica, 220.0 g de sulfato de amonio, 44.0 g de sulfato de sodio, 0.20 g de antiespuma de polisilano (Nalco Company, Naperville, IL), y 332.0 g de agua desionizada. La mezcla resultante se agita y calienta hasta 42 °C. Al alcanzar los 42 °C, se agregan 5.0 g de una solución acuosa al 10.0 por ciento de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolín-2-il)propano] diclorhidrato (VA-044, Wako Chemicals, Dallas, TX) a la mezcla de reacción y se inicia una purga de nitrógeno a la velocidad de 1000 mL/min. Cuarenta y cinco minutos de la adición de iniciador, se agregan 194.7 g de una solución acuosa al 49.4 por ciento de acrilamida a la mezcla de

reacción durante un período de 6 horas. A las 8 horas después de la adición de iniciador, la mezcla es enfriada hasta temperatura ambiente. El producto es una dispersión blanca lechosa suave con una viscosidad volumétrica de 1500 cP (1.5 Pa/s) y una viscosidad específica reducida de 4.5 dL/g (solución al 0.045 por ciento del polímero en nitrato de sodio acuoso 1.0 N a 30 °C). La densidad de carga del polímero resultante es de 3.6 miliequivalentes/gramo de polímero.

Ejemplo 2

Preparación de una dispersión de copolímero acrilamida/cloruro de dialildimetilamonio modificado 70/30 por ciento mol (Polímero II).

A un frasco de reacción de 1500 ml como se describió en el Ejemplo 1, se le agregan 129.2 g de una solución acuosa al 49.4 por ciento de acrilamida, 162.1 g de una solución acuosa al 63 por ciento de cloruro de dialildimetilamonio, 60.6 g de una solución acuosa al 15 por ciento de un homopolímero de sal cuaternaria de cloruro de metil dimetilaminoetil acrilato, 0.25 g de formiato de sodio, 0.41 g de ácido etilendiamintetraacético, sal tetrasódica, 240.4 g de sulfato de amonio, 32.1 g de sulfato de sodio, 0.23 g de antiespuma de polisilano y 277.7 g de agua desionizada. La mezcla resultante es agitada y calentada hasta 42 °C. Al alcanzar los 42 °C, se agregan 4.7 g de una solución acuosa al 10.0 por ciento de VA-044 a la mezcla de reacción, y se inicia una purga de nitrógeno a la velocidad de 1000 mL/min. Dos horas después de la adición del primer iniciador se agregan 3.4 g de una solución acuosa al 10.0 por ciento de VA-044 y 0.05 g de hipofosfito de sodio a la mezcla de reacción. Cuatro horas después de la adición del primer iniciador se agregan 3.4 g de una solución acuosa al 10.0 por ciento de VA-044 y 0.05 g de hipofosfito de sodio a la mezcla de reacción. Después de la adición del tercer iniciador se agregan 84.3 g de una solución acuosa al 49.4 por ciento de acrilamida a la mezcla de reacción durante un período de 6 horas. A las doce horas después de la adición del primer iniciador, la mezcla de reacción es enfriada hasta temperatura ambiente. El producto es una dispersión blanca lechosa suave con una viscosidad volumétrica de 910 cP (0.91 Pa/s) y una viscosidad específica reducida de 5.7 dL/g (solución al 0.045 del polímero en nitrato de sodio acuoso 1.0 N a 30 °C). El polímero modificado tiene una densidad de carga de 4.1 miliequivalentes/ gramo de polímero.

Ejemplo 3

Preparación de una dispersión de copolímero acrilamida/cloruro de dialildimetilamonio modificado 70/30 por ciento mol (Polímero III).

A un frasco de reacción como se describió en el Ejemplo 1 se le agregan 129.2 g de una solución acuosa al 49.4 por ciento de acrilamida, 162.1 g de una solución acuosa al 63 por ciento de cloruro de dialildimetil amonio, 60.6 g de una solución acuosa al 15 por ciento de un homopolímero de sal cuaternaria de ácido etilendiaminetetraacético, sal tetrasódica, 240.4 g de sulfato de amonio, 32.1 g de sulfato de sodio, 0.23 g de antiespuma de polisilano, y 277.7 g de agua desionizada. La mezcla resultante se agita y calienta hasta 42 °C. Al alcanzar los 42 °C, se agregan 4.7 g de una solución acuosa al 10.0 por ciento de VA-044 a la mezcla de reacción, y se inicia una purga de nitrógeno a la velocidad de 1000 mL/min. Dos horas después de la adición del primer iniciador se agregan 4.7 g de una solución acuosa al 10.0 por ciento de VA-044 a la mezcla de reacción. Cuatro horas después de la adición del primer iniciador se agregan 3.4 g de una solución acuosa al 10.0 por ciento de VA-044 a la mezcla de reacción. Después de la adición del tercer iniciador se agregan 84.3 g de una solución acuosa al 49.4 por ciento de acrilamida a la mezcla de reacción durante un período de 6 horas. A las 12 horas después de la adición del primer iniciador, la mezcla de reacción es enfriada hasta temperatura ambiente. El producto es una dispersión blanca lechosa suave con una viscosidad volumétrica de 1300 cP (1.3 Pa/s) y una viscosidad específica reducida de 2.4 dL/g (solución al 0.045 del polímero en nitrato de sodio acuoso 1.0 N a 30 °C). El polímero modificado tiene una densidad de carga de 2.6 miliequivalentes/ gramo de polímero.

Ejemplo 4

Preparación de una dispersión de copolímero acrilamida/cloruro de dialildimetilamonio modificado 60/40 por ciento mol (Polímero V).

A un frasco de reacción de 1500 ml adaptado con un agitador mecánico, termocupla, condensador, tubo de purga de nitrógeno, y puerto de adición, se le agregan 121.9 g de una solución acuosa al 49.4 por ciento de acrilamida, 218.6 g de una solución acuosa al 63 por ciento de cloruro de dialildimetil

amonio, 57.6 g de una solución acuosa al 15 por ciento de un homopolímero de sal cuaternaria de cloruro de metil dimetilaminoetil acrilato, 0.24 g de formiato de sodio, 0.45 g de ácido etilendiamintetraacético, sal tetrasódica, 227.0 g de sulfato de amonio, 30.0 g de sulfato de sodio, 0.20 g de antiespuma de polisilano y 281.7 g de agua desionizada. La mezcla resultante es agitada y calentada hasta 42 °C. Al alcanzar los 42 °C, se agregan 5.0 g de una solución acuosa al 10.0 por ciento de VA-044 a la mezcla de reacción, y se inicia una purga de nitrógeno a la velocidad de 1000 mL/min. Dos horas después de la adición del primer iniciador se agregan 4.5 g de una solución acuosa al 10.0 por ciento de VA-044 a la mezcla de reacción. Cuatro horas después de la adición del primer iniciador se agregan 3.3 g de una solución acuosa al 10.0 por ciento de VA-044 a la mezcla de reacción. Después de la adición del tercer iniciador se agregan 50.0 g de una solución acuosa al 49.4 por ciento de acrilamida a la mezcla de reacción durante un período de 6 horas. A las 12 horas después de la adición del primer iniciador, la mezcla de reacción es enfriada hasta temperatura ambiente. El producto es una dispersión blanca lechosa suave con una viscosidad volumétrica de 2300 cP (2.3 Pa/s) y una viscosidad específica reducida de 4.1 dL/g (solución al 0.045 del polímero en nitrato de sodio acuoso 1.0 N a 30 °C). El polímero modificado tiene una densidad de carga de 3.7 millequivalentes/ gramo de polímero.

Ejemplo 5

Preparación de una dispersión de copolímero acrilamida/cloruro de dialildimetilamonio modificado 60/40 por ciento mol (Polímero VII).

A un frasco de reacción de 1500 ml descrito en el Ejemplo 1 se le agregan 121.9 g de una solución acuosa al 49.4 por ciento de acrilamida, 218.6 g de una solución acuosa al 63 por ciento de cloruro de dialildimetil amoni , 57.6 g de una solución acuosa al 15 por ciento de un homopolímero de sal cuaternaria de cloruro de metil dimetilaminoetil acrilato, 0.24 g de formiato de sodio, 0.45 g de ácido etilendiamintetraacético, sal tetrasódica, 227.0 g de sulfato de amonio, 30.0 g de sulfato de sodio, 0.20 g de antiespuma de polisilano y 281.7 g de agua desionizada. La mezcla resultante es agitada y calentada hasta 42 °C. Al alcanzar los 42 °C, se agregan 4.5 g de una solución acuosa al 10.0 por ciento de VA-044 a la mezcla de reacción, y se inicia una purga de nitrógeno a la velocidad de 1000 mL/min. Dos horas después de la

adición del primer iniciador se agregan 4.5 g de una solución acuosa al 10.0 por ciento de VA-044 a la mezcla de reacción. Cuatro horas después de la adición del primer iniciador se agregan 3.3 g de una solución acuosa al 10.0 por ciento de VA-044 y 0.04 g de hipofosfito de sodio a la mezcla de reacción. Después de la adición del tercer iniciador se agregan 50.0 g de una solución acuosa al 49.4 por ciento de acrilamida a la mezcla de reacción durante un período de 6 horas. A las 12 horas después de la adición del primer iniciador, la mezcla de reacción es enfriada hasta temperatura ambiente. El producto es una dispersión blanca lechosa suave con una viscosidad volumétrica de 2725 cP (2.725 Pa/s) y una viscosidad específica reducida de 4.7 dL/g (solución al 0.045 del polímero en nitrato de sodio acuoso 1.0 N a 30 °C). El polímero modificado tiene una densidad de carga de 4.8 miliequivalentes/ gramo de polímero.

Ejemplo 6

Comparación de polímeros modificados y no modificados

Se prepara una solución de polímero al uno por ciento por agitación de 198 g de agua en un vaso de precipitado de 400 mL a 800 rpm usando un agitador de jaula, inyectando dos g de una composición de polímero preparada como se describió en los Ejemplos 1-5 junto a lo largo del vórtice y agitación por 30 minutos. La solución producto resultante se usa para titración de coloide como se describe a continuación. La titración de coloide se debe realizar dentro de las 4 horas a la preparación de la solución.

La solución de polímero al uno por ciento (0.3 g) se mide en un vaso de precipitado de 600 mL y el vaso de precipitado es llenado con 400 mL de agua desionizada. El pH de la solución es ajustado de 2.8 a 3.0 usando HCl diluido. Se agrega el colorante Azul de toluidina (6 gotas) y la solución es titulada con sal potásica de polivinilsulfonato 0.0002 N hasta el punto final (la solución debe cambiar de azul a púrpura). La densidad de carga en miliequivalente por gramo de polímero se calcula de la siguiente forma:

$$\frac{(\text{mL de titulador de PVSK usado}) \times (\text{normalidad del titulador de PVSK})}{\text{masa de polímero titulado}} = \frac{\text{meq}}{\text{g polímero}}$$

Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1
Comparación de Polímeros modificados y no modificados

Muestra	Composición	Nivel de formiato de sodio/hipofosfito de sodio (ppm con base en el monómero)	Densidad de carga Experimental separada	Densidad de carga medida (millequivalentes/gramo de polímero)	RSV (dl/g)
I	DADMAC/Acrilamida 30/70 % mol	3.000/0	3.1-4.3	3.6	4.5
II	DADMAC/Acrilamida 30/70 % mol	1200/240	3.1-4.3	4.1	6.7
III	DADMAC/Acrilamida 30/70 % mol	1200/0	3.1-4.3	2.6	2.4
IV	DADMAC/Acrilamida 40/60 % mol	300/0	3.9-4.9	2.7	2.5
V	DADMAC/Acrilamida 40/60 % mol	1080/0	3.9-4.9	3.7	4.1
VI	DADMAC/Acrilamida 40/60 % mol	100/0 ¹	3.9-4.9	3.0	2.2
VII	DADMAC/Acrilamida 40/60 % mol	1080/180 ²	3.9-4.9	4.8	4.7

¹ Dispersión de copolímero de DADMAC/Acrilamida 40/60 % mol modificado preparada de acuerdo con el método del Ejemplo 4 usando la cantidad indicada de formiato de sodio.

² Dispersión de copolímero de DADMAC/Acrilamida 40/60 % mol modificada preparado usando formiato de sodio e hipofosfito de sodio de acuerdo con el método del Ejemplo 5.

Los datos mostrados en la Tabla 1 indican que los polímeros preparados de acuerdo con el método de esta invención están modificados con relación a los polímeros preparados como en la Patente U.S. No. 6,071,379 como se describe en el Ejemplo 1.

Ejemplo 7

Las Tablas 3-7 muestran los resultados de la prueba de retención en mezclas de fabricación de papel Recubierto de Peso Liviano (LWC) y papel prensa, tratadas con polímeros modificados representativos comparados con micropartículas convencionales y un floculante de alto peso molecular.

La prueba de retención se conduce usando un Tarro de Drenaje Dinámico (DDJ) de acuerdo con el procedimiento descrito en TAPPI Método de Prueba T 261 cm-94. La retención aumentada de finos y rellenos se indica por una disminución en la turbidez del DDJ o se expresa como una mayor Retención de Primera Pesada (FPR).

Se usa un tamiz A 125P (76 μ m) a lo largo de la prueba y la velocidad de corte se mantiene constante a 1000 rpm. La Tabla 2 muestra la secuencia de tiempo típica para la prueba de DDJ.

Tabla 2
Secuencia de Tiempo usada en las medidas de retención de DDJ.

<u>Tiempo(s)</u>	<u>Acción</u>
0	Iniciar el mezclado y agregar la mezcla de muestra
10	Agregar coagulante si se desea
20	Agregar floculante si se desea
25	Agregar el polímero modificado de haluro de amonio dialil-N,N-disustituido o micropartícula convencional
30	Abrir la válvula de drenaje e iniciar la recolección del filtrado
60	Parar la recolección del filtrado

Tabla 3
Comparación del Desempeño de Retención como FPR para Polímero V y Polímero VII vs. Bentonita o Borosilicato Coloidal en Mezcla¹ LWC

Programa	Dosis Media	Dosis Alta
FPR por ciento		
Sin micropartícula	87.18	

Bentonita	87.73	87.94
Borosilicato Coloidal	87.18	88.53
Polímero V	89.21	91.18
Polímero VII	90.3	92.4

¹ 10 lb/t de almidón; 0.5 lb/t floculante catiónico (polímero en emulsión inversa de sal de cloruro de metil dimetilaminoetilacrilato/acrilamida 10/90 por ciento mol, RSV promedio de 26 dL/g); bentonita dosificada a 4 y 8 lb/t; borosilicato coloidal y Polímero V y Polímero VII dosificados a 1.0 y 1.5 lb/t.

Los datos mostrados en la Tabla 3 indican mejoramiento significativo en el desempeño en términos de FPR para los polímeros V y VII representativos, en combinación con el polímero en emulsión inversa de sal de cloruro de metil dimetilaminoetilacrilato/acrilamida 10/90 por ciento mol comparado con las tecnologías de micropartícula convencionales existentes tales como bentonita y borosilicato coloidal.

Tabla 4
Comparación del Desempeño de Retención como FPR para el Polímero V y Polímero VII vs. Bentonita y Borosilicato Coloidal en Mezcla¹ LWC

Programa	FPR (porcentaje)
Sin micropartícula	87.51
Bentonita	88.09
Borosilicato coloidal	84.92
Polímero V	92.81
Polímero VII	91.91

¹ 10 lb/t de almidón; 0.5 lb/t de floculante aniónico (polímero en emulsión inversa de acrilato de sodio/acrilamida 30/70 por ciento mol, RSV promedio de 40 dL/g); bentonita dosificada a 4 y 8 lb/t; Borosilicato coloidal, Polímero V y Polímero VII dosificados a 1.0 lb/t.

Como se muestra en la Tabla 4, en la mezcla LWC, los polímeros V y VII modificados representativos en combinación con el polímero en emulsión

inversa de acrilato de sodio/acrilamida 30/70 % mol muestran desempeño superior comparado con las micropartículas, bentonita y borosilicato existentes.

Tabla 5
Comparación del Desempeño de Retención del Polímero VII vs. Bentonita en Mezcla¹ de Papel Prensa

Polímero	Dosis lb/t	FPR (porcentaje)	Turbidez (NTU)	Reducción de Turbidez (porcentaje)
Blanco de almidón	-	53.4	4248.0	0.0
Floculante catiónico solo	0.5	64.4	3294.0	22.5
Bentonita	4.0	64.6	3066.0	27.8
	8.0	66.3	2955.0	30.5
Polímero VII	0.5	67.4	2874	32.35
	1.0	72.9	2391	43.72

¹ 10 lb/t de almidón; poli(dialildimetilamonio cloruro) dosificado a 3 lb/t; 0.5 lb/t de floculante catiónico (polímero en emulsión inversa de sal de cloruro de metil dimetilaminoetilacrilato/acrilamida 10/90 por ciento mol, RSV promedio de 26 dL/g); bentonita dosificada a 4 lb/t y 8 lb/t, y Polímero VII dosificado a 0.5 lb/t y 1.0 lb/t.

Como se muestra en la Tabla 5, en otro polímero VII representativo de mezcla, en combinación con el polímero en emulsión inversa de sal de cloruro de metil diemtilaminoetilacrilato/acrilamida 10/90 % mol muestra desempeño mejorado comparado con la bentonita a niveles de dosis bajo y alto.

Tabla 6
Comparación del Desempeño de Retención como FPR para el Polímero VII vs. Bentonita en Mezcla¹ LWC

Polímero	Dosis lb/t	FPR (porcentaje)	Turbidez (NTU)	Reducción de Turbidez
----------	------------	---------------------	-------------------	--------------------------

				(porcentaje)
Blanco de almidón	-	53.4	4248.0	0.0
Floculante aniónico solo	0.5	56.4	3945.0	7.1
Bentonita	8.0	56.4	3945.0	7.1
Polímero VII	1.0	67.9	2831	33.36

¹ 10 lb/t de almidón; poli(dialildimetilamonio cloruro) dosificado a 3 lb/t; 0.5 lb/t de polímero en emulsión inversa de acrilato de sodio/acrilamida 30/70 por ciento mol, RSV promedio de 40 dL/g; bentonita dosificada a 4 lb/t y 8 lb/t, y Polímero VII dosificado a 0.5 lb/t y 1.0 lb/t.

Como se muestra en la Tabla 6, en otro polímero VII modificado representativo de mezcla LWC, en combinación con el polímero en emulsión inversa de acrilato de amonio/acrilamida 30/70 % mol muestra desempeño superior comparado con la bentonita en términos de FPR y reducción de turbidez.

Tabla 7

Comparación del Desempeño de Retención de los Polímeros IV y VII vs. Bentonita y borosilicato coloidal en Mezcla¹ de Papel Prensa

Polímero	Dosis lb/t	Turbidez (NTU)	FPR (porcentaje)	Reducción de Turbidez (porcentaje)
Blanco de almidón	-	4282	73.3	0.0
Floculante catiónico solo	1.0	2908	80.6	32.1
Borosilicato Coloidal	1.0	2682	81.3	37.4
	2.0	2385	83.1	44.3
Bentonita	2.0	2999	79.1	30.0
	4.0	2383	84.4	44.8
Polímero IV	1.0	2743	81.8	35.9
	2.0	2485	83.1	42.0

Polímero VII	1.0	2262	83.4	47.2
	2.0	1436	89.4	66.5

¹ 8 lb/t de almidón; 1.0 lb/t de polímero en emulsión inversa de sal de cloruro de metil dimetilaminoetilacrilato/acrilamida 10/90 por ciento mol, RSV promedio de 26 dL/g; bentonita dosificada a 2.0 y 4.0 lb/t, Polímeros IV y VII dosificados a 1.0 lb/t y 2.0 lb/t.

Como se muestra en la Tabla 7, en una mezcla de papel prensa típica, los polímeros IV y II modificados representativos, en combinación con un polímero en emulsión inversa de sal de cloruro de metil dimetilaminoetilacrilato/acrilamida 10/90 % mol muestra desempeño mejorado comparado con la bentonita y el borosilicato coloidal en términos de FPR y reducción de turbidez.

Ejemplo 8

Las Tablas 9 y 10 muestran los resultados de la prueba de drenaje en una mezcla de fabricación de papel LWC tratada con los polímeros modificados representativos y un floculante de alto peso molecular en la presencia y ausencia de una micropartícula convencional.



Las medidas de drenaje se realizan usando el Sistema de Filtración Dinámica (DFS-03) Fabricado por Mutek (BTG, Herrching, Alemania). Durante la medida de drenaje usando el Sistema de Filtración Dinámica, la mezcla (suspensión de pulpa) es llenada en el compartimiento de agitación y es sometida a un corte de 650 rpm durante la adición de los aditivos químicos. La mezcla es drenada a través de un tamiz de malla 60 con tamaño de alambre de 0.17 mm por 60 segundos, y la cantidad de filtrado se determina gravimétricamente durante el periodo de drenaje. Los resultados se dan como la velocidad de drenado (g/seg). El drenado es evaluado usando las condiciones de prueba mostradas en la Tabla 8.

Tabla 8
Condiciones de Prueba DFS-03

Velocidad de mezclado	650 rpm
Tamiz	Malta 60
Tamaño de la muestra	1000 ml
Tiempo de corte	30 seg
Tiempo de recolección	60 seg
Secuencia de dosificación	
t = 0 seg	Inicio
t = 5 seg	Coagulante
t = 10 seg	Almidón
t = 20 seg	Floculante
t = 25 seg	Micropartícula
t = 30 seg	Drenado
t = 90 seg	PARADA

Tabla 9
Comparación de Desempeño de Drenaje para los Polímeros V y Polímero VII
vs. Bentonita en Mezcla¹ LWC

	Velocidad de drenaje g/seg	
	Medio	Alto
Floculante catiónico 1 ¹ /Bentonita ²	12.77	14.42
Floculante catiónico 2 ³ / Bentonita	16.48	16.85
Floculante catiónico 1 ¹ / Polímero V ⁴	16.13	17.75
Floculante catiónico 1 ¹ / Polímero VII ⁴	16.57	17.96
Floculante catiónico 2 ³ / Polímero V ⁴	17.44	20.41
Floculante catiónico 2 ³ / Polímero VII ⁴	17.85	19.11

¹ polímero en emulsión inversa de sal de cloruro de metil dimetilaminoetilacrilato/acrilamida 10/90 por ciento mol, RSV promedio de 26 dL/g, dosificado a 0.5 lb/t.

² Bentonita dosificada a 4 y 8 lb/t.

³ Polímero en emulsión inversa de sal de cloruro de metil dimetilaminoetilacrilato/acrilamida estructuralmente modificado 5/95 por ciento mol, Patente US 6,805,674, dosificado a 0.5 lb/t.

⁴ Polímero V y Polímero VII dosificados a 1 y 1.5 lb/t.

En la Tabla 9 se compara el efecto de los Polímeros V y VII y bentonita sobre el drenaje en combinación con polímero en emulsión inversa de sal de cloruro de metil dimetilaminoetilacrilato/acrilamida 10/90 por ciento mol o polímero en emulsión inversa de sal de cloruro de metil dimetilaminoetilacrilato/acrilamida estructuralmente modificado 5/95 por ciento mol. Se aplican los niveles de dosis media y alta de las micropartículas. Los polímeros V y VII muestran mejoramiento significativo en el drenaje comparado con la bentonita.

Tabla 10

Comparación de Desempeño de Drenaje para el Polímeros VII vs. Bentonita en Mezcla¹ LWC

	Velocidad de Drenaje g/seg
Sin micropartícula	5.2
Bentonita @ 8 lb/t	5.94
Polímero VII @ 3 lb/t	11.11

¹ 10 lb/t de almidón; poli(dialildimetilamonio cloruro) dosificado a 0.5 lb/t; y 1.0 lb/t de polímero en emulsión inversa de sal de cloruro de metil dimetilaminoetilacrilato/acrilamida 10/90 por ciento mol, RSV promedio de 26 dL/g)

En la Tabla 10 se mide el efecto del drenaje del Polímero VII y bentonita en combinación con polímero en emulsión inversa de sal de cloruro de metil dimetilaminoetilacrilato/acrilamida 10/90 por ciento mol. El polímeros VII muestra mejoramiento significativo en el drenaje comparado con la bentonita.

Se pueden hacer cambios en la composición, operación y distribución del método de la invención descrito aquí sin apartarse del concepto y alcance de la invención como se define en las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar un polímero modificado de haluro de amonio dialil-*N,N*-disustituido que tiene una carga catiónica de aproximadamente 1 a aproximadamente 99 por ciento mol, que comprende:

(a) preparar una solución acuosa que comprende uno o más monómeros de haluro de amonio dialil-*N,N*-disustituido de aproximadamente 15 a aproximadamente 95 por ciento del monómero de acrilamida total;

(b) iniciar la polimerización de los monómeros;

(c) permitir que la polimerización proceda hasta al menos la conversión de aproximadamente 5 por ciento del haluro de amonio dialil-*N,N*-disustituido y al menos la conversión de aproximadamente 20 por ciento del monómero de acrilamida; y

(d) agregar el monómero de acrilamida restante y permitir que la polimerización proceda hasta el punto final deseado, en donde la polimerización se conduce en la presencia de aproximadamente 0.1 hasta aproximadamente 150,000 ppm, con base en el monómero, de uno o más agentes de transferencia de cadena, y opcionalmente aproximadamente 1 a aproximadamente 30,000 ppm, con base en el monómero, de uno o más agentes de reticulación.

2. El método de la reivindicación 1, en donde el polímero modificado de haluro de amonio dialil-*N,N*-disustituido tiene una RSV de aproximadamente 0.2 a aproximadamente 12 dL/g, una densidad de carga de menos de aproximadamente 7 millequivalentes/g de polímero.

3. El método de la reivindicación 1, en donde el polímero modificado de haluro de amonio dialil-*N,N*-disustituido se selecciona del grupo que consiste de polímeros en emulsión inversa, polímeros en dispersión, polímeros en solución y polímeros en gel.

4. El método de la reivindicación 1, en donde el monómero de haluro de amonio dialil-*N,N*-disustituido es cloruro de dialildimetilamonio y el monómero de acrilamida es acrilamida.
5. El método de la reivindicación 4, en donde el polímero modificado de haluro de amonio dialil-*N,N*-disustituido tiene una carga catiónica de aproximadamente 20 a aproximadamente 80 por ciento mol.
6. El método de la reivindicación 5, en donde el polímero modificado de haluro de amonio dialil-*N,N*-disustituido tiene una RSV de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 dL/g.
7. El método de la reivindicación 6, en donde el agente de transferencia de cadena se selecciona de formiato de sodio e hipofosfito de sodio.
8. El método de la reivindicación 6, en donde la polimerización se conduce en la presencia de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 50,000 ppm, con base en el monómero, de formiato de sodio.
9. El método de la reivindicación 6, en donde la polimerización se conduce en la presencia de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 30,000 ppm, con base en el monómero, de formiato de sodio.
10. El método de la reivindicación 6, en donde la polimerización se conduce en la presencia de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 10,000 ppm, con base en el monómero, de formiato de sodio.
11. El método de la reivindicación 6, en donde la polimerización se conduce en la presencia de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 3,000 ppm, con base en el monómero, de agente de transferencia de cadena y aproximadamente 1 a aproximadamente 1,000 ppm, con base en el monómero, de agente de reticulación.
11. El método de la reivindicación 6, en donde la polimerización se conduce en la presencia de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 3,000 ppm, con base en el monómero, de formiato de sodio.

12. El método de la reivindicación 5, en donde la polimerización se conduce en la presencia de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 150,000 ppm, con base en el producto, de agente de transferencia de cadena y aproximadamente 1 a aproximadamente 30,000 ppm, con base en el monómero, del agente de reticulación.

13. El método de la reivindicación 5, en donde la polimerización se conduce en la presencia de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 50,000 ppm, con base en el producto, de agente de transferencia de cadena, y aproximadamente 1 a aproximadamente 2,000 ppm, con base en el monómero, del agente de reticulación.

14. El método de la reivindicación 5, en donde la polimerización se conduce en la presencia de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 10,000 ppm, con base en el producto, de agente de transferencia de cadena, y aproximadamente 5 a aproximadamente 500 ppm, con base en el monómero, del agente de reticulación.

15. El método de la reivindicación 14, en donde el agente de transferencia de cadena es formiato de sodio y el agente de reticulación es *N,N*-metilenbisacrilamida.

16. El método de la reivindicación 1, en donde el polímero modificado de haluro de amonio dialil-*N,N*-disustituido está compuesto de aproximadamente 30 a aproximadamente 70 por ciento mol de monómero de cloruro de dialildimetilamonio y aproximadamente 30 a aproximadamente 70 por ciento mol de monómero de acrilamida, y tiene una densidad de carga de menos de aproximadamente 7 miliequivalentes/g de polímero y una RSV de menos de aproximadamente 10 dL/g.

17. Un método para aumentar la retención y drenaje en una mezcla de fabricación de papel, que comprende adicionar a la mezcla una cantidad efectiva de un polímero modificado de haluro de amonio dialil-*N,N*-disustituido preparado de acuerdo con el método de la reivindicación 1, y una cantidad efectiva de uno o más floclulantes de polímero catiónico, aniónico, no iónico, zwitteriónico o anfotérico soluble en agua, de alto peso molecular.

18. El método de la reivindicación 17, en donde los floclantes de polímero catiónico, aniónico, no iónico, zwitteriónico o anfotérico soluble en agua, de alto peso molecular polímero tienen una RSV de al menos aproximadamente 3 dL/g.
19. El método de la reivindicación 17, en donde los floclantes de polímero catiónico, aniónico, no iónico, zwitteriónico o anfotérico soluble en agua, de alto peso molecular polímero tienen una RSV de al menos aproximadamente 10 dL/g.
20. El método de la reivindicación 17, en donde los floclantes de polímero catiónico, aniónico, no iónico, zwitteriónico o anfotérico soluble en agua, de alto peso molecular tienen una RSV de al menos aproximadamente 15 dL/g.
21. El método de la reivindicación 17, en donde el floclante de polímero se selecciona del grupo que consiste de copolímeros de sal cuaternaria de cloruro de metil dimetilaminoetilacrilato-acrilamida.
22. El método de la reivindicación 17, en donde el floclante de polímero se selecciona del grupo que consiste de copolímeros de acrilato de sodio-acrilamida y polímeros de poliacrilamida hidrolizados.
23. El método de la reivindicación 17 que además comprende agregar uno o más coagulantes a la mezcla.
24. El método de la reivindicación 23, en donde el coagulante se selecciona de EPI/DMA, NH_3 reticulado, poli(cloruro de dialildimetilamonio) y cloruros de polialuminio.
25. El método de la reivindicación 17, en donde el polímero modificado de haluro de amonio *N,N*-dialil disustituido modificado y el floclante de polímero se agregan a la preparación de pulpa delgada.
26. El método de la reivindicación 17, en donde el polímero modificado de haluro de amonio *N,N*-dialil disustituido se agrega antes del floclante de polímero.

27. El método de la reivindicación 17, en donde el polímero modificado de haluro de amonio *N,N*-dialil disustituido se agrega después del floculante de polímero.

28. El método de la reivindicación 17, en donde el polímero modificado de haluro de amonio *N,N*-dialil disustituido modificado se agrega agua en cubeta y el floculante de polímero se agrega a la línea de preparación de pulpa delgada.

29. El método de la reivindicación 17, en donde el polímero modificado de haluro de amonio *N,N*-dialil disustituido se agrega a la corriente de receptáculo superior de dilución y el floculante de polímero se agrega a la línea de preparación de pulpa delgada.

30. El método de la reivindicación 17, en donde el polímero modificado de haluro de amonio *N,N*-dialil disustituido es agregado a la preparación de pulpa espesa y el floculante de polímero es agregado a la línea de preparación de pulpa delgada.

31. El método de la reivindicación 17, en donde el polímero modificado de haluro de amonio *N,N*-dialil disustituido y el floculante de polímero son agregados simultáneamente a la preparación de pulpa delgada.

32. El método de la reivindicación 17, en donde el polímero modificado de haluro de amonio *N,N*-dialil disustituido y el floculante de polímero son agregados simultáneamente a la corriente de receptáculo superior de dilución.

FIG 1
 Respuesta de Floculación de Diferentes Programas de micropartícula en Mezcla Alcalina
 Estandar Coagulante/Floculante Aniónico @ 0.5/0.5 lb/t de activos Almidon @ 10 lb/t

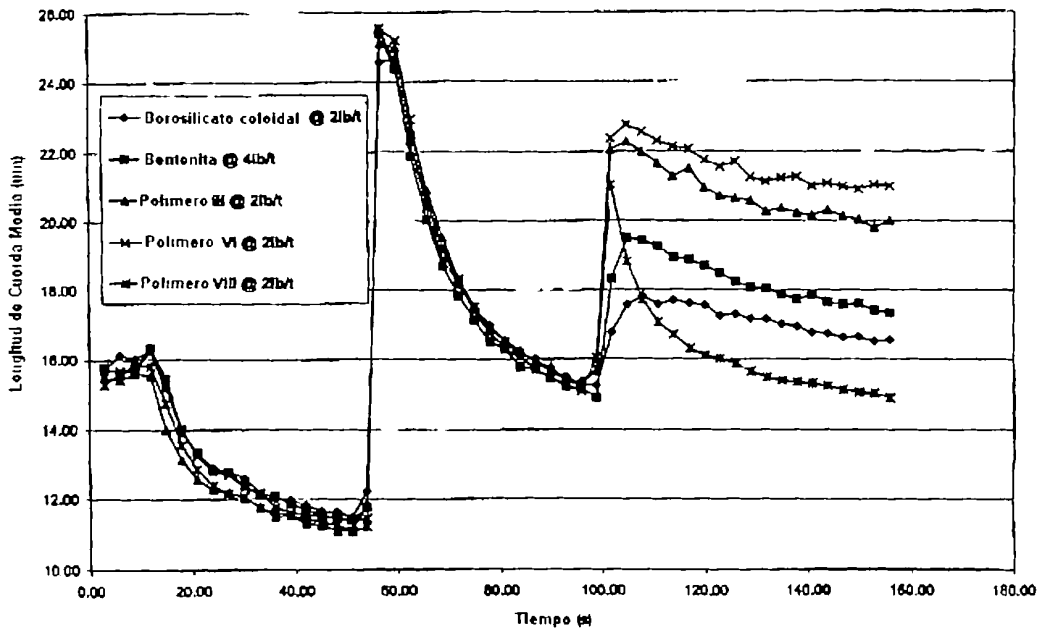


FIG. 2
Respuesta de fluctuación del Polímero II como Microespaciado vs. Puntos de Mezcla Mecánica Europea
Puntos de Fluctuación Anulados @ 0.5 bar de activos. Amplitud @ 10 bar

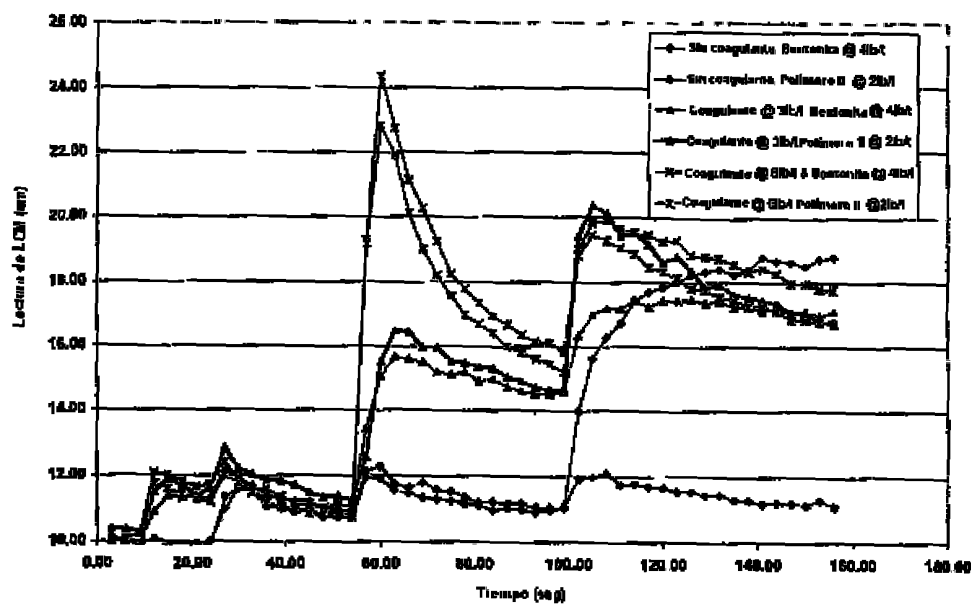


FIG. 3
Respuesta de Floculación de Diferentes Programas de Micropartícula en Mezcla papel
prensa. Floculante catiónico @ 0.5 kg/t de asf. Almidón @ 4 kg/t

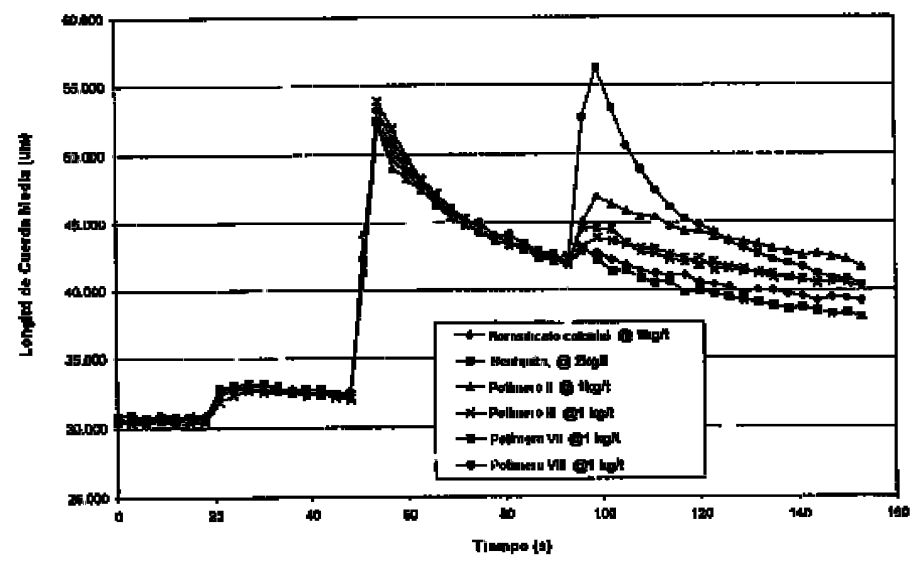
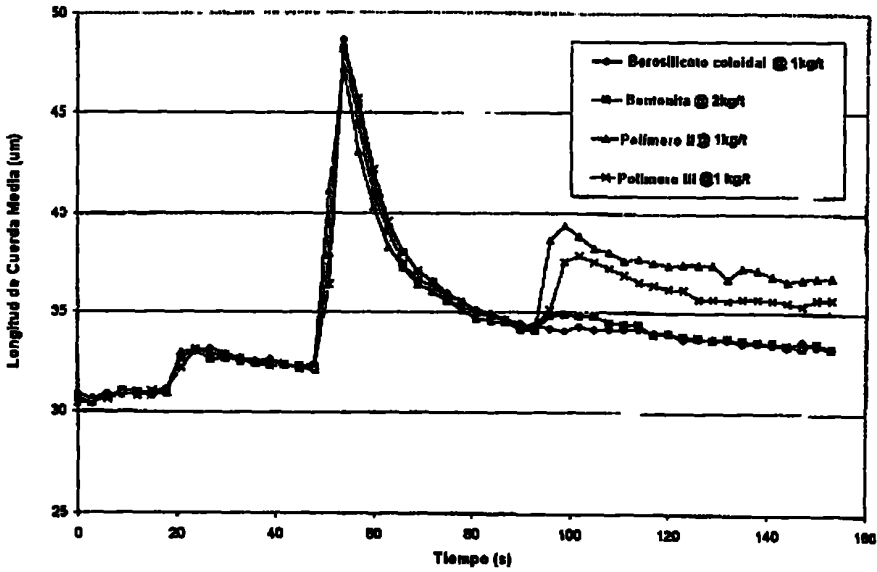


FIG 4
Respuesta de Floculación de Diferentes Programas de Micropartícula en Mezcla Papel
prensa. Coagulante/Floculante Aniónico @ 0.25/0.25 kg/t de activos. Almidón @ 4 kg/t



25

NO 07-040335-0000-0000

No 07-040335-0000-0000
 Fecha: 2007-04-23 17:38:14 Dep 2020 NUECREACION
 Tra 11 PATENTE/IN Ene 379 FASENACIONAL
 AC 411 PRESENTACION Folios: 53
 CONSENTENCIA

Environ. 2007-04-23 17:38:14

0-0000
For 2020 NIECREACION

Form 2012-23 17
PATENTEE

Ev0 319 FA

411 PRESENTATION

Enigma, 62

INDEPENDENCIA

REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE

[X]

[1]

- [x] ↗**

[x]4

1 x 144

[X] 50

1x12

x 1

11

11

- 11

11

1

2

【】

11

1

11

11

- 11

11

11

11

1

11

Edel Vario 110

Firma Responsable

Fecha 23-04-07

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5, 7 y 10

Conmutador: 3 82 08 40

Fax: 350 52 20

E-mail: info@ic.gov.co

www.sic.gov.co

Bogotá, D.C., Colombia

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

Doctor(a)
LLOREDA RICAURTE ALICIA
Apoderado(a) y/o Representante de
NALCO COMPANY

REFERENCIA	Radicación No.	7 40315
	Solicitud internacional	PCT/US2005/037150
	Fecha inicio fase nacional	15/05/2007
	Trámite	11
	Evento	379
	Actuación	430
	Oficio No.	6107

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. Si fuere el caso, el solicitante debe adjuntar la traducción de los anexos del reporte de examen preliminar internacional (Art. 36.2.b) del tratado PCT.
2. 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.

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 CARMENIA ESPEDES DE VENGEL
Jefe de la división de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 18 MAYO 2007
adpali