

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 381 793**

51 Int. Cl.:  
**D21H 17/06** (2006.01)  
**D21H 17/55** (2006.01)

12

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05705861 .2**
- 96 Fecha de presentación: **21.01.2005**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **1709246**
- 97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.10.2006**

54 Título: **Método para usar polímeros funcionalizados con aldehído para mejorar la deshidratación de una máquina para papel**

30 Prioridad:  
**26.01.2004 US 764935**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**31.05.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**31.05.2012**

73 Titular/es:  
**NALCO COMPANY  
1601 W. DIEHL ROAD  
NAPERVILLE, IL 60563-1198, US**

72 Inventor/es:  
**ST. JOHN, Michael, R. y  
ZAGALA, Angela, P.**

74 Agente/Representante:  
**de Elzaburu Márquez, Alberto**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 381 793 T3

## DESCRIPCIÓN

Método para usar polímeros funcionalizados con aldehído para mejorar la deshidratación de una máquina para papel.

**Campo técnico**

- 5 Este es un método para mejorar la deshidratación de una máquina para papel usando polímeros funcionalizados con aldehído que tienen un nivel específico de funcionalización.

**Antecedentes de la invención**

La fabricación de papel comprende tomar una suspensión de materias primas para la fabricación de papel con una consistencia (porcentaje en peso de sólidos) comprendida en el intervalo de 0,1 a 1,0 por ciento en peso y deshidratarla para formar una hoja con una consistencia final de aproximadamente 95 por ciento en peso. Las máquinas para papel realizan este deshidratado a través de una serie de diferentes procedimientos que incluyen desde el comienzo hasta el final: 1) deshidratado por gravedad o por inercia (primera sección de conformado de la máquina); 2) deshidratado en vacío (última sección de conformado de la máquina); 3) deshidratado por presado (sección de prensado de la máquina); y 4) evaporación térmica del agua (sección de secado de la máquina). El coste de la deshidratación aumenta a medida que se va de 1 a 4, lo que hace ventajoso retirar la mayor cantidad de agua posible en las primeras etapas. El ritmo de producción del papel o, de forma equivalente, la velocidad de la máquina está impuesta por el ritmo al que el agua puede ser retirada, y por lo tanto, cualquier tratamiento químico que pueda aumentar el ritmo de retirada de agua es valorado por el fabricante del papel. Muchas calidades de papel requieren el uso de compuestos químicos adyuvantes de retención para su fabricación para retener las partículas finas encontradas en la materia prima usada para fabricar el papel. Es bien conocido en la industria del papel, que estos adyuvantes de retención pueden mejorar también el ritmo de deshidratación o drenaje por gravedad, inercia y en vacío, como se denomina a menudo. Dichos compuestos químicos de retención incluyen los bien conocidos floculantes, coagulantes y micropartículas usados en la industria. Un laboratorio independiente y los ensayos de drenaje en vacío pueden identificar fácilmente los efectos de drenaje de estos compuestos químicos adyuvantes de retención.

El ritmo de producción para la amplia mayoría de las máquinas para papel está limitando por la capacidad de secado de la sección de secado de la máquina. Como consecuencia, la consistencia de la hoja de papel que sale de la sección de prensado y entra en la sección de secado es, a menudo, lo más crítico para determinar la velocidad de la máquina para papel o el ritmo de producción. Los efectos de los aditivos químicos sobre la deshidratación por presado no están claros habiendo poca información disponible a este respecto. A menudo se menciona que el efecto de los compuestos químicos adyuvantes de retención sobre la deshidratación por presado resulta perjudicial como consecuencia de la disminución de la consistencia que entra en la prensa como resultado del aumento en la retención de agua o la reducción de la eficiencia del presado derivada de una pérdida en el conformado de la hoja. Ambos factores son causados por la floculación de las partículas de la fabricación del papel por los compuestos químicos de retención. Debido a que la consistencia de la hoja que sale de la sección de prensado es, en la mayoría de los casos, el factor más crítico para determinar la velocidad de la máquina, cualquier tratamiento capaz de aumentar esta consistencia sería obviamente muy deseable. Comúnmente, no se conocen tratamientos químicos comercializados como adyuvantes de deshidratación por presado comerciales, aunque algunos documentos anecdóticos sugieren que algunos polímeros pueden afectar favorablemente a la consistencia de presado saliente. Por lo tanto, existe una necesidad actual de desarrollar composiciones que tengan una actividad de deshidratación por presado efectiva.

En la Patente de EE.UU. N° 3.556.932 se describen polivinilamidas glioxiladas preparadas a partir de glioxal y polivinilamida como resinas resistentes a la humedad.

45 En la Patente de EE.UU. N° 4.605.702 se describen poliácridamidas catiónicas glioxiladas de bajo peso molecular preparadas a partir de glioxal y polivinilamida catiónica en una relación de 0,1-0,5:1 como resinas eventualmente resistentes a la humedad.

En la patente de EE.UU. N° 5.674.362 se describe un método para impartir resistencia al papel añadiendo a una suspensión de pulpa una resina mixta que comprende una resina de aminopoliamida-epiclorohidrina y una resina de acrilamida-cloruro de dimetil-dialil-amonio glioxilada preparada a partir de glioxal y copolímero de acrilamida-cloruro de dimetil-dialil-amonio en una relación molar de 2-0,5:1.

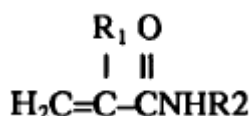
50 Se describen diversas poliácridamidas para su uso como aditivos de la parte húmeda para aumentar la resistencia en seco de los productos de papel. Véase la Patente de EE.UU. N° 6.315.866. Se han descrito monómeros aniónico, catiónicos, no iónicos o anfotéricos de tratamiento con agua, para su uso en el tratamiento de sistemas acuosos para problemas asociados a materiales en partículas e incrustaciones minerales, corrosión, emulsificación, floculación y otras contaminaciones. Véase la Patente de EE.UU. N° 5.654.198. En la Patente de EE.UU. N° 4.603.176 se describen polímeros de resinas resistentes a la humedad provisionales con un peso molecular de aproximadamente 5.000 a aproximadamente 200.000.

**Sumario de la invención**

5 Esta invención es un método para mejorar la deshidratación de un hoja de papel en una máquina para papel que comprende añadir a la hoja de papel de 0,225 a 6,75 Kg/ton, basado en la fibra seca, de uno o más polímeros funcionalizados con aldehídos que comprenden grupos amino o amido, en los que al menos el 20 por ciento en moles de los grupos amino o amido son funcionalizados haciéndolos reaccionar con uno o más aldehídos y en el que los polímeros funcionalizados con aldehído tienen un peso molecular medio ponderado de al menos 300.000 g/mol.

**Descripción detallada de la invención**

10 "Monómero de acrilamida" se refiere a un monómero de fórmula



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

15 "Aldehído" se refiere a un compuesto que contiene uno o más grupos aldehído (-CHO), en los que dichos grupos aldehído son capaces de reaccionar con los grupos amino o amido de un polímero que comprende grupos amino o amido como se describe en esta memoria. Aldehídos representativos incluyen formaldehído, paraformaldehído, glutaraldehído, glicoxal y compuestos similares. Se prefiere glicoxal.

20 "Alquilo" se refiere a un grupo monovalente derivado de un compuesto hidrocarbonado saturado de cadena lineal o ramificada mediante la retirada de un único átomo de hidrógeno. Grupos alquilo representativos incluyen metilo, etilo, n- e isopropilo, cetilo, y grupos similares.

"Alquileo" se refiere a un grupo divalente derivado de un compuesto hidrocarbonado saturado de cadena lineal o ramificada mediante la retirada de dos átomos de hidrógeno. Grupos alquileo representativos incluyen metileno, etileno, propileno, y grupos similares.

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

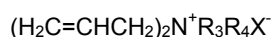
"Grupo amino" se refiere a un grupo de fórmula -NHY<sub>2</sub> en el que Y<sub>2</sub> se selecciona de H, alquilo, arilo y arilalquilo.

30 "Anfótero" se refiere a un polímero derivado tanto de monómeros catiónicos como de monómeros aniónicos y, posiblemente, de otro o de otros monómeros no iónicos. Polímeros anfóteros representativos incluyen copolímeros compuestos de ácido acrílico y DMAEA-MCQ, tercpolímeros compuestos de ácido acrílico, DADMAC y acrilamida, y polímeros similares.

"Arilo" se refiere a un sistema de anillos monocíclicos o multicíclicos aromáticos de aproximadamente 6 a aproximadamente 10 átomos de carbono. El arilo está opcionalmente sustituido por uno o más grupos alquilo, alcoxi o haloalquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>. Grupos arilo representativos incluyen fenilo o naftilo, o fenilo sustituido o naftilo sustituido.

35 "Arilaquilo" se refiere a un grupo aril-alquileo en el que el arilo y el alquileo se definen en esta memoria. Grupos arilalquilo representativos incluyen bencilo, feniletilo, fenilpropilo, 1-naftilmetilo y grupos similares. Se prefiere el bencilo.

"Monómero de haluro amónico dialil-N,N-disustituido" se refiere a un monómero de fórmula:



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

"Halógeno" se refiere a flúor, cloro, bromo o yodo.

45 "Monómero" se refiere a un compuesto alílico, vinílico o acrílico polimerizable. El monómero puede ser aniónico, catiónico, no iónico o anfotérico. Se prefieren los monómeros de vinilo, y son más preferidos los monómeros acrílicos.

Monómeros solubles en agua no iónicos representativos incluyen acrilamida, metacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N,N-dietilacrilamida, N-isopropilacrilamida, N-vinilformamida, N-vinilmetilacetamida, N-vinilpirrolidona, hidroxietil-metacrilato, hidroxietil-acrilato, hidroxipropil-acrilato, hidroxipropil-metacrilato, N-t-butilacrilamida, N-metilolacrilamida, acetato de vinilo, alcohol vinílico y similares.

- 5 Monómeros aniónicos representativos incluyen ácido acrílico y sus sales, incluyendo, peso sin limitarse a los mismas, acrilato sódico y acrilato amónico, ácido metacrílico y sus sales incluyendo, pero sin limitarse a los mismas, metacrilato sódico y metacrilato amónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS), la sal sódica de AMPS, vinil-sulfonato sódico, estireno-sulfonato, ácido maleico y sus sales incluyendo, pero sin limitarse a las mismas la sal sódica y la sal amónica, sulfonato, itaconato, acrilato o metacrilato de sulfopropilo u otras formas  
10 solubles en agua de estos u otros ácidos carboxílicos o sulfónicos polimerizables. Acrilamida sulfometilada, alil-sulfonato, vinil-sulfonato sódico, ácido itacónico, ácido acrilamidometilbutanoico, ácido fumárico, ácido vinilfosfónico, ácido vinilsulfónico, ácido alilfosfónico, acrilamida sulfometilada, acrilamida fosfonometilada, anhídrido itacónico, y compuestos similares.

- 15 Monómeros catiónicos representativos incluyen alil-amina, vinil-amina, acrilatos y metacrilatos de dialquilaminoalquilo y sus sales cuaternarias o ácidas, incluyendo, peso sin limitarse a las mismas, sal cuaternaria de metil-cloruro de dimetilaminoetil-acrilato (DMAEA-MQC), sal cuaternaria de metil-sulfato de dimetilaminoetil-acrilato, sal cuaternaria de bencil-cloruro de dimetilaminoetil-acrilato, sal de ácido dimetilaminoetil-acrilato-sulfúrico, sal de ácido dimetilaminoetil-acrilato-hidroclórico, sal cuaternaria de metil-cloruro de dimetilaminoetil-metacrilato, sal  
20 cuaternaria de metil-sulfato de dimetilaminoetil-metacrilato, sal cuaternaria de bencil-cloruro de dimetilaminoetil-metacrilato, sal de ácido dimetilaminoetil-metacrilato-sulfúrico, sal de ácido dimetilaminoetil-metacrilato-hidroclórico, dialquilaminoalquilacrilamidas o metacrilamidas y sus sales cuaternarias o ácidas tales como cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio, sal cuaternaria de metil-sulfato de dimetilaminopropilacrilamida, sal de ácido dimetilaminopropilacrilamido-sulfúrico, sal de ácido dimetilaminopropilacrilamida-hidroclórico, cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio, sal cuaternaria de metil-sulfato de dimetilaminopropil-metacrilamida,  
25 dietilaminoetilacrilato, sal de ácido dimetilaminopropil-metacrilamido-sulfúrico, sal de ácido dimetilaminopropil-metacrilamido-hidroclórico, dietilaminoetilacrilato, dietilaminoetilmetacrilato, cloruro de dialildietilamonio y cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC). Los grupos alquilo son generalmente alquilo de C<sub>1-4</sub>.

- “Monómero anfotérico” se refiere a una molécula polimerizable que contiene funcionalidad (cargada) catiónica y  
30 aniónica en proporciones iguales, de manera que la molécula es globalmente neutra. Monómeros anfotéricos representativos incluyen betaína de N,N-dimetil-N-acriloiloxietil-N-(3-sulfopropil)-amonio, betaína de N,N-dimetil-N-acrilamidopropil-N-(2-carboximetil)-amonio, betaína de N,N-dimetil-N-acrilamidopropil-N-(3-sulfopropil)-amonio, betaína de N,N-dimetil-N-acrilamidopropil-N-(2-carboximetil)-amonio, betaína de 2-(metiltio)etil-metacrilolil-S-(sulfopropil)sulfonio, 2-metil-fosfato de 2-[(2-acriloiletil)dimetilamonio]etilo, etil-fosfato de 2-(acriloiloxietil)-2'-(trimetilamonio), ácido [(2-acriloiletil)dimetilamonio]metil-fosfónico, 2-metacrililoiloxietil-fosforilcolina (MPC), 2'-  
35 isopropil-fosfato de 2-[(3-acrilamidopropil)dimetilamonio]etilo (AAPI), hidróxido de 1-vinil-3-(3-sulfopropil)imidazolio, cloruro de (2-acriloxietil)carboximetil-metilsulfonio, betaína de 1-(3-sulfopropil)-2-vinilpiridinio, betaína de N-(4-sulfobutil)-N-metil-N,N-dialilamino-amonio (MDABS), betaína de N,N-dialil-N-metil-N-(2-sulfoetil)amonio, y compuestos similares.

- “El procedimiento de fabricación de papel” se refiere a un método para fabricar productos de papel a partir de una  
40 pulpa que comprende, formar una pasta papelera celulósica acuosa para la fabricación de papel, drenar dicha pasta papelera para formar una hoja y secar dicha hoja. Las etapas de formación de la pasta papelera para la fabricación de papel, drenaje y secado se pueden realizar de cualquier forma convencional generalmente conocida por los expertos en la técnica. Se pueden utilizar como adyuvantes micropartículas convencionales, alumbre, almidón  
45 catiónico o sus combinaciones con el tratamiento de polímeros de esta invención, aunque se debe enfatizar que no se requiere el uso de aditamento para conseguir una actividad de deshidratación efectiva.

#### Realizaciones preferidas

- Los polímeros funcionalizados con aldehídos según esta invención se preparan haciendo reaccionar un polímero  
50 que comprende grupos amino o amido con uno o más aldehídos. El polímero que comprende grupos amino o amido pueden tener varias configuraciones incluyendo lineal, ramificada en forma de estrella, de bloque, de injerto dendrímica, y similares.

Polímeros preferidos que comprenden grupos amino o amido incluyen poliaminas y poliamidas. Las poliaminas y poliamidas se pueden preparar copolimerizando monómeros bajo condiciones de formación de radicales libres usando cualquier técnica incluyendo polimerización por emulsión, polimerización por dispersión, y polimerización por  
solución.

- 55 Se pueden preparar también poliaminas mediante la modificación de una poliamida previamente formada, por ejemplo mediante hidrólisis de un copolímero de acrilamida-vinilformamida usando un ácido o una base como se describe en las Patentes de EE.UU. N° 6.610.209 y 6.426.383.

Se pueden preparar también poliaminoamidas mediante amidación directa de ácidos polialquilcarboxílicos y transamidación de copolímeros que contienen unidades de ácido carboxílico y (meta)acrilamida como se describe en la Patente de EE.UU. N° 4.919.821.

5 “Polímero en emulsión” y “polímero de látex” se refiere a una emulsión de polímeros que comprende un polímero funcionalizado con aldehído según esta invención en la fase acuosa, un aceite hidrocarbonato para la fase oleica y un agente emulsificante de agua en aceite. Los polímeros en emulsión inversa son compuestos hidrocarbonados continuos con los polímeros solubles en agua dispersos dentro de la matriz hidrocarbonada. Los polímeros en emulsión inversa son luego “invertidos” o activados para su uso mediante la liberación del polímero desde las partículas usando cizalladura, dilución y, generalmente, otro tensioactivo. Véase la Patente de EE.UU. N° 3.734.873  
10 incorporada en esta memoria como referencia. Se describen preparaciones representativas de polímeros en emulsión inversa de alto peso molecular en las Patentes de EE.UU. N° 2.982.749; 3.284.393 y 3.734.873. Véanse también “Mechanism, Kinetics and Modeling of the Inverse-Microsuspension Homopolymerization of Acrylamida”, de Hunkeler, et al., Polymer, vol. 30(1), pag. 127-42 (1989); y “Mechanism Kinetics and Modeling of Inverse-Microsuspension Polymerization: 2. Copolymerization of Acrylamida with Quaternary Ammonium Cationic  
15 Monomers”, de Hunkeler, et al., “Polymer, vol. 32(14), pag. 2626-40(1991).

La fase acuosa se prepara mezclando en agua uno o más monómeros solubles en agua, y cualquier aditivo de polimerización tal como sales inorgánicas, agentes quelantes, amortiguadores de PH, y compuestos similares.

La fase oleica se prepara mezclando un líquido hidrocarbonado inerte con uno o más tensioactivos solubles en aceite. La mezcla de tensioactivos debe tener un bajo equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB), para asegurar la formación de una emulsión continua en aceite. Los tensioactivos apropiados para polimerizaciones en emulsión de agua en aceite, que se encuentran comercialmente disponibles se encuentran recopilados en North American Edition of McCutcheon’s Emulsifiers & Detergents. Puede ser necesario calentar la fase oleica para asegurar la formación de una solución en aceite homogénea.  
20

La fase oleica luego se carga en un reactor equipado con un mezclador, un termopar, un tubo de purga de nitrógeno y un condensador. La fase acuosa se añade al reactor que contiene la fase oleica agitando vigorosamente para formar una emulsión. La emulsión resultante se calienta a la temperatura deseada, se purga con nitrógeno y se añade un iniciador de radicales libres. La mezcla de reacción se agita durante varias horas bajo una atmósfera de nitrógeno a la temperatura deseada. Cuando se ha completado la reacción, se enfría el polímero en emulsión de agua en aceite hasta temperatura ambiente, momento en el que se puede añadir cualquier aditivo de post-polimerización deseado, tales como antioxidantes, o un tensioactivo de alto HLB ( como se describe en la Patente de EE.UU. 3.734.873).  
25  
30

El polímero en emulsión resultante es un líquido que fluye libremente. Se puede generar una solución acuosa del polímero en emulsión de agua en aceite añadiendo una cantidad deseada del polímero en emulsión al agua y agitado vigorosamente en presencia de un tensioactivo de alto HLB (como se describe en la Patente de EE.UU. 3.734.873).  
35

Polímero “polímero en dispersión” se refiere a un polímero soluble en agua disperso en una fase acuosa continua que contiene una o más sales orgánicas o inorgánicas y/o uno más polímeros acuosos. Se pueden encontrar ejemplos representativos de polimerización en dispersión de polímeros solubles en agua en una fase acuosa continua en las Patentes de EE.UU. N° 5.605.970; 5.837.776; 5.985.992; 4.929.655; 5.006.590; 5.597.859; y 5.597.858, y en las Patentes Europeas N° 183.466; 657.478 y 630.909.  
40

En un procedimiento típico para preparar un polímero en dispersión, se carga en un reactor equipado con un mezclador, un termopar, un tubo de purga de nitrógeno, y un condensador de agua, una solución acuosa que contiene una o más sales inorgánicas u orgánicas, uno o más monómeros solubles en agua, cualquier aditivo de polimerización tal como agentes adyuvantes de tratamiento, agentes quelantes, amortiguadores de pH y un polímero estabilizante soluble en agua. La solución de monómeros se mezcla vigorosamente, se calienta a la temperatura deseada y luego se añade un iniciador de radicales libres. La solución se purga con nitrógeno manteniendo mientras la temperatura y mezclando durante varias horas. Después de este tiempo, la mezcla se enfría a temperatura ambiente, y se carga en el reactor cualquier aditivo de post-polimerización. Las dispersiones acuosas continuas de polímeros solubles en agua son líquidos que fluyen libremente con viscosidades de producto generalmente de 100-10.000 mPa-s, medidas a baja cizalladura.  
45  
50

En un procedimiento típico para preparar polímeros en solución, se prepara una solución acuosa que contiene uno o más monómeros solubles en agua, y cualquier aditivo de polimerización adicional tal como agentes quelantes, amortiguadores de pH y compuestos similares. La mezcla se carga en un reactor equipado con un mezclador, un termopar, un tubo de purga de nitrógeno, y un condensador de agua. La solución se mezcla vigorosamente, se calienta a la temperatura deseada y luego se añaden uno o más iniciadores de radicales libres. La solución se purga con nitrógeno manteniendo mientras la temperatura y mezclando durante varias horas. Típicamente, la viscosidad de la solución aumenta durante este periodo. Después de completarse la polimerización, se enfría el contenido del reactor hasta temperatura ambiente y luego se transfiere para su almacenamiento. Las viscosidades de los  
55

polímeros en solución varían ampliamente, y dependen de la concentración y del peso molecular del componente polímero activo.

Las reacciones de polimerización se inician mediante cualquier medio que de lugar a la generación de un radical libre adecuado. Se prefieren los radicales térmicamente derivados, en los cuales las especies radicales proceden de la disociación térmica, homolítica de un compuesto azo, peróxido, hidroperóxido y peréster. Iniciadores especialmente preferidos son compuestos azo que incluyen dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2-amidinopropano), dihidrocloruro de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano], 2,2'-azobis(isobutironitrilo) (AIBN), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) (AIVN), y compuestos similares.

El procedimiento de polimerización se puede realizar como un procedimiento en tandas o en etapas. En un procedimiento en tandas, todos los monómeros reactivos se hacen reaccionar juntos, mientras que en un procedimiento en etapas o en semi-tandas, una parte del monómero reactivo se aparta de la reacción principal y se añade a lo largo del tiempo para que afecte a la distribución composicional del copolímero o a la formación de las partículas de la dispersión.

Las condiciones de la reacción de polimerización y/o post polimerización se seleccionan de manera que el polímero resultante que comprende grupos amino o amido tenga un peso molecular de al menos 1.000 g/moles, preferiblemente de 2.000 a 10.000.000 g/moles.

El polímero que comprende grupos amino o amido luego es funcionalizado mediante la reacción con uno o más aldehídos. Aldehídos adecuados incluyen cualquier compuesto que contenga al menos un grupo funcional aldehído (-CHO) que tenga suficiente reactividad como para reaccionar con los grupos amino o amido de los polímeros. Aldehídos representativos incluyen formaldehído, paraformaldehído, glutaraldehído, glioxal y compuestos similares. Se prefiere glioxal.

El polímero funcionalizado con aldehído se prepara haciendo reaccionar la poliamida o poliamina con aldehído a un pH entre 4 a 12. La concentración total de la cadena principal del polímero más el aldehído está entre 5 a 35 por ciento en peso. Generalmente, se prepara una solución acuosa de la cadena principal del polímero para controlar mejor la velocidad de la reacción y se aumenta la estabilidad del producto. El pH de la solución de la cadena principal del polímero se aumenta hasta un valor entre 4 a 12. La temperatura de la reacción es generalmente de 20 a 80°C, preferiblemente de 20 a 40°C. Se añade una solución acuosa de aldehído a la solución acuosa de la cadena principal del polímero mezclando en profundidad para evitar la formación de gel. Después de añadir el aldehído, se ajusta el pH a un valor de 4 a 12 para conseguir la velocidad de reacción deseada. Después de ajustar el pH, generalmente la cantidad de amida/amina monoreaccionada es óptima para la relación dada de aldehído a amida/amina y la cantidad de amida/amina direaccionada es baja. La velocidad de aumento de la viscosidad se controla durante la reacción usando un viscosímetro Brookfield. Un aumento de la viscosidad de 0,5 mPa·s indica un aumento en el peso molecular del polímero y un aumento de la cantidad de amida/amina direaccionada. La cantidad de amida/amina monoreaccionada se mantiene generalmente durante el aumento de la viscosidad pero la cantidad de amida/amina direaccionada aumenta con la viscosidad. Generalmente, el aumento de viscosidad deseado corresponde con el nivel de amida/amina monoreaccionada, de amida/amina direaccionada y el peso molecular deseados. La velocidad de la reacción depende de la temperatura, de la concentración total de polímero y aldehído, de la relación de aldehído a grupos amida/amina funcionales y del pH. Se esperan velocidades de glioxilación más altas cuando se aumenta la temperatura, la concentración total de polímero y aldehído, la relación de aldehído a grupos funcionales amido/amino o el pH. La velocidad de la reacción se puede ralentizar disminuyendo la concentración total de polímero y aldehído, la temperatura, la relación de aldehído a grupos funcionales amido/amino o el pH (entre 2 a 3,5). La cantidad de aldehído sin reaccionar al final de la reacción aumenta a medida que se incrementa la relación de aldehído a grupos funcionales amido/amino. Sin embargo, la cantidad total de amido/amino monoreaccionado y direaccionado llega a ser mayor.

Por ejemplo, la reacción de un copolímero de cloruro de dialildimetilamonio/acrilamida de 95/5 por ciento en moles con glioxal en una relación molar de 0,4 a 1 de glioxal a acrilamida da lugar a un copolímero de acrilamida/DADMAC de 95/5 por ciento en moles con 15 a 23 por ciento en moles de acrilamida monoreaccionada y direaccionada y con 60 a 70 por ciento en moles de glioxal sin reaccionar total a la viscosidad y peso molecular del producto objeto. Una relación molar de 0,8 a 1 de glioxal a acrilamida da lugar a copolímero de acrilamida/DADMAC de 95/5 por ciento en moles con 22 a 30 por ciento de acrilamida monoreaccionada y direaccionada y con 70 a 80 por ciento en moles de glioxal sin reaccionar total a la viscosidad y peso molecular del producto objeto.

La estabilidad en el almacenamiento del producto depende de la temperatura del almacenamiento, viscosidad de producto, cantidad total de amido/amino reaccionada, concentración total de polímero y aldehído, la relación de aldehído a grupos funcionales amido/amino y el pH. Generalmente, el pH del producto se mantiene a un valor bajo (de 2 a 3,5) y la concentración total de polímero y aldehído se optimiza para prolongar la estabilidad en el almacenamiento.

Las condiciones de reacción se seleccionan de manera que al menos el 20 por ciento en moles de los grupos amino o amido en el polímero reaccionen con el aldehído para formar el polímero funcionalizado con aldehído. Los

polímeros funcionalizados con aldehído resultantes tienen un peso molecular medio ponderado de al menos 300.000 g/mol.

En un aspecto preferido de esta invención, el polímero funcionalizado con aldehído es una poliamida funcionalizada con aldehído.

- 5 En un aspecto preferido de esta invención, la poliamida funcionalizada con aldehído es un polímero funcionalizado con aldehído que comprende 100 por ciento en moles de uno o más monómeros no iónicos.

En otro aspecto preferido, la poliamida funcionalizada con aldehído es un copolímero funcionalizado con aldehído que comprende de 5 a 99 por ciento en moles de uno o más monómeros de acrilamido y 95 por ciento en moles a 1 por ciento en moles de uno o más monómeros catiónicos, aniónicos o anfotéricos, o una de sus mezclas.

- 10 Los copolímeros preparados a partir de monómeros no iónicos y monómeros catiónicos tienen preferiblemente una carga catiónica de 1 a 50 por ciento en moles, más preferiblemente de 1 a 30 por ciento en moles.

Los copolímeros preparados a partir de monómeros no iónicos y monómeros aniónicos tienen preferiblemente una carga aniónica de 1 a 50 por ciento en moles, más preferiblemente de 1 a 30 por ciento en moles.

- 15 Los polímeros anfóteros tienen preferiblemente una carga positiva global. Los polímeros anfóteros preferidos están compuestos de hasta 40 por ciento en moles de monómeros catiónicos y hasta 20 por ciento en moles de monómeros aniónicos. Los polímeros anfóteros más preferidos comprenden de 5 a 10 por ciento en moles de monómeros catiónicos y de 0,5 a 4 por ciento en moles de monómeros aniónicos.

Los polímeros anfotéricos comprenden preferiblemente de 1 a 95 por ciento en moles, preferiblemente de 1 a 50 por ciento en moles de monómeros anfotéricos.

- 20 En un aspecto preferido de esta invención, la poliamida funcionalizada con aldehído es un copolímero funcionalizado con aldehído que comprende de 1 a 99 por ciento en moles de uno o más monómeros de acrilamida y de 99 por ciento en moles a 1 por ciento en moles de uno o más monómeros catiónicos, aniónicos o anfotéricos, o una de sus mezclas.

- 25 En otro aspecto preferido, la poliamida funcionalizada con aldehído es un copolímero funcionalizado con aldehído que comprende de 50 a 99 por ciento en moles de uno o más monómeros de acrilamida y de 50 a 1 por ciento en moles de uno o más monómeros catiónicos.

En otro aspecto preferido, el polímero funcionalizado con aldehído es un copolímero que comprende de 50 a 99 por ciento en moles de uno o más monómeros de acrilamida y de 50 a 1 por ciento en moles de uno o más monómeros catiónicos, en el que dicho copolímero esta funcionalizado con glioxal.

- 30 En otro aspecto preferido, el monómero catiónico es un monómero de haluro amónico dialil-N,N-disustituido.

En otro aspecto preferido, de 20 a 50 por ciento en moles de los grupos amido del copolímero han reaccionado con glioxal.

En otro aspecto preferido, el monómero no iónico es acrilamida y el monómero de haluro amónico dialil-N,N-disustituido es cloruro de dialildimetilamonio.

- 35 En otro aspecto preferido, el polímero funcionalizado es un copolímero que comprende de 70 a 99 por ciento en moles de acrilamida y de 1 a 30 por ciento en moles de cloruro de dialildimetilamonio funcionalizado con glioxal.

En otro aspecto preferido, de 20 a 26 por ciento en moles de grupos amido del copolímero han reaccionado con glioxal.

- 40 Los polímeros funcionalizados con aldehído son útiles para deshidratar todas las calidades de 20 de papel y cartón siendo las calidades de cartón y papel fino las preferidas. Las calidades de cartón reciclado que usan OCC (recipientes corrugados viejos) con o sin residuos mezclados han sido particularmente sensibles.

- 45 Se pueden conseguir aumentos útiles en la deshidratación con dosis de polímeros funcionalizados con aldehído comprendidas en el intervalo de 0,0225 a 6,75 Kg de polímero/ton de fibra seca, consiguiéndose normalmente los mejores resultados en el intervalo de 0,225 a 1,35 Kg/ton, dependiendo de las circunstancias particulares de la fabricación de papel (equipo de la máquina para papel y materias primas para la fabricación del papel usadas).

- 50 Los polímeros funcionalizados con aldehído de la invención se pueden añadir en sitios de la parte húmeda tradicionales usados para aditivos de la parte húmeda convencionales. Estos incluyen pasta diluida o pasta espesa. La ubicación de la parte húmeda real no se considera crítica, pero los polímeros funcionalizados con aldehído se añaden preferiblemente antes de la adición de otros aditivos catiónicos. Debido a que se cree que los polímeros funcionalizados con aldehído actúan como adyuvantes de prensado, su adición a la parte húmeda no es necesaria, y también se puede practicar la opción de añadirlos justo antes de la sección de presado después de la formación de

la hoja. Por ejemplo, el polímero puede ser pulverizado sobre la banda continua húmeda antes de entrar en la sección de prensado, y éste puede ser un modo preferido de adición para reducir las dosis o los efectos de interferencias que pueden ocurrir en la parte húmeda. Se pueden usar otros aditivos de la parte húmeda tradicionales en combinación con los polímeros funcionalizados con aldehído. Estos incluyen, adyuvantes de retención, aditivos de resistencia, tales como almidones, agentes de encolado y similares.

Cuando se usan los polímeros funcionalizados con aldehído descritos en esta memoria que tienen carga neta aniónica, se necesita un método para fijar el polímero a la fibra. Este fijado se realiza típicamente usando materiales catiónicos junto con los polímeros. Dichos materiales catiónicos son más frecuentemente coagulantes, o bien inorgánicos (por ejemplo, alumbre, cloruros de polialuminio, cloruro o sulfato de hierro, y cualquier otra sal hidrolizante catiónica) u orgánicos (por ejemplo, p-DADMACs, EPI/DMAAs, PEIs, PEIs modificados o cualquier otro polímero de peso molecular bajo a medio de alta densidad de carga). Adicionalmente, los materiales catiónicos añadidos para otros propósitos como almidones, aditivos de resistencia a la humedad, o de retención pueden servir para fijar el polímero aniónico. No son necesarios aditivos adicionales para fijar los polímeros funcionalizados con aldehído catiónicos a la carga.

Lo anterior se puede entender mejor haciendo referencia a los siguientes ejemplos, que se presenta para fines de ilustración pero no se pretende que limiten el alcance de la invención.

### Ejemplo 1

Preparación de copolímero de acrilamida/DADMAC de 95/5 % en moles

Se añade a un matraz de reacción de 1500 ml equipado con un agitador mecánico, un termopar, un condensador, un tubo de purga de nitrógeno, y un puerto de adición, 116,4 g de agua desionizada o blanda, 26,3 g de ácido fosfórico, 63,8 g de solución acuosa al 62% de cloruro de dialildimetilamonio (Nalco Company, Naperville, IL), 7,6 g de formato sódico, y 0,09 g de sal tetrasódica de ácido etilendiaminotetraacético. La mezcla de reacción se agita a 400 rpm y se ajusta el pH a un valor de 4,7 a 4,9 usando 17,3 g de solución acuosa de hidróxido sódico al 50%. La mezcla resultante se calienta hasta 100°C y se purga con nitrógeno a 50 ml/min. Después de alcanzar los 100°C, se añaden 17,6 g de solución acuosa al 25,0% de persulfato amónico a la mezcla de reacción durante un periodo de 135 minutos. Cinco minutos después de empezar la adición de persulfato amónico, se añaden a la mezcla de reacción 750,9 g de una solución acuosa al 49,5% de acrilamida durante un periodo de 120 minutos. La reacción se mantiene a 100°C durante 180 minutos después de añadir persulfato amónico. Luego se enfría la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente y se ajusta el pH un valor de 5,2 a 5,8 usando una solución acuosa de hidróxido sódico al 50% o ácido sulfúrico concentrado. El producto es una solución viscosa de transparente a ámbar. El producto tiene un peso molecular de aproximadamente 20.000 g/mol

### Ejemplo 2

Glioxilación de copolímero de acrilamida/DADMAC de 95/5 % en moles con una relación molar de glioxal a acrilamida de 0,8 g a 1 a 9,0% de agentes activos (glioxal y polímero totales).

Se añaden a un matraz de reacción de 2000 ml equipado con un agitador mecánico, un termopar, un condensador, un puerto de adición y una válvula de muestreo en el fondo del reactor, 238,0 g de una solución acuosa al 41% de copolímero de acrilamida/DADMAC de 95/5 % en moles, preparada como en el Ejemplo 1, y 1304,0 g de agua desionizada o blanda. La solución de polímero se agita a 400 rpm. Se ajusta el pH de la solución a un valor de 8,8 a 9,1 añadiendo 5,8 g de solución acuosa de hidróxido sódico al 50%. La temperatura de reacción se fija a 24 a 26 °C. Se añade glioxal (143,0 g de solución acuosa al 40%) a la mezcla de reacción durante 20 a 30 minutos. La viscosidad Brookfield (LVDV-II Brookfield programable + Viscosímetro LV de eje # 1 a 60 rpm, Brookfield Engineering Laboratorios, Inc. Middleboro, MA) de la mezcla de reacción es aproximadamente 4 a 5 mPa·s después de añadir hidróxido sódico. El pH de la mezcla de reacción se mantiene a aproximadamente 7,0 a 8,8 a aproximadamente 24 a 26°C mezclando en profundidad. Se controla la viscosidad Brookfield y cuando se consigue el aumento de viscosidad deseado mayor o igual a 1 mPa·s (5 a 200 mPa·s >100.00 g/mol) se disminuye el pH de la mezcla de reacción hasta un valor de 2 a 3,5 añadiendo ácido sulfúrico (al 93%) para disminuir sustancialmente la velocidad de la reacción. El ritmo de aumento de la viscosidad depende del pH y la temperatura de la reacción. Cuando más alto sea el pH de la mezcla de reacción más rápido será el ritmo de aumento de la viscosidad. El ritmo de aumento de la viscosidad se controla disminuyendo el pH de la mezcla de reacción. El producto es un fluido transparente a turbio, incoloro a ámbar, con una viscosidad Brookfield mayor o igual que 5 mPa·s. El producto resultante es más estable durante el almacenamiento cuando la viscosidad Brookfield de dicho producto es inferior a 40 mPa·s y cuando el producto se diluye con agua para disminuir el porcentaje de ingredientes activos. El producto se puede preparar con mayor o menor porcentaje de ingredientes activos ajustando la viscosidad del producto objeto deseado. Los análisis de NMR de las muestras preparadas indican que aproximadamente 70 a 80% del glioxal está sin reaccionar y que de 15 a 35 por ciento en moles de las unidades de acrilamida reaccionaron con glioxal para formar acrilamida monoreaccionada y direaccionada.

### Ejemplo 3

Efectividad de deshidratación de polímeros funcionalizados con aldehído representativos.



Se evalúan los efectos de deshidratación de polímeros de DADMAC/acrilamida glioxalados preparados con relaciones molares de glioxal a acrilamida (en adelante denominada relación G/A) de 0,1, 0,2, 0,4 y 0,8, mediante ensayos con máquinas para papel. Se compara el rendimiento relativo de los polímeros preparados usando las relaciones G/A de 0,1, 0,2 y 0,8, con el polímero preparado con la relación molar 0,4. Los ensayos se realizan en una máquina para papel Fourdrinier de doble caja de entrada usando pasta papelerera OCC 100% fabricando cartón para revestidos reciclado y medio corrugado. Las condiciones reales de la máquina para papel variaban dependiendo de la calidad específica del cartón que se va a preparar. En todos los casos se usa un programa de retención de poli(cloruro de aluminio) alimentado a la pasta espesa y un floculante catiónico alimentado a la pasta diluida. Para calidades de cartón para revestidos, está también presente un agente de encolado ASA alimentado a la pasta diluida. Los polímeros de acrilamida glioxalados se aplican mediante un brazo de pulverización a la parte inferior de la lámina superior antes de tamizarlos con la lámina inferior, aunque los primeros ensayos demostraron que se podía conseguir también el efecto de deshidratación mediante la adición de pasta diluida o espesa de la parte húmeda.

Se evalúa el efecto de deshidratación de los polímeros basándose en los cambios de presión de vapor en la sección de secado de la máquina que se proporcionaron mediante el sistema informático DCS (sistema de control de distribución) de molinos. La humedad de la hoja en el rollo se mide on-line y se mantiene ajustando la presión de vapor (una medida del uso de vapor o del consumo de energía). Una menor humedad de la hoja en el rollo refleja una menor humedad de la hoja que entra en la sección de secado, o de forma equivalente, una mejor deshidratación a través de las secciones de la máquina que preceden a la sección de secado. La menor demanda de vapor, medida por la presión, refleja entonces una deshidratación mejorada. Si la presión de vapor en estas secciones disminuye a un nivel en el que el operador encuentra que se pueden mantener cómodamente las oscilaciones normales de la demanda de vapor, entonces aumentará la velocidad de la máquina manualmente. Cuando se hacen cambios en el tipo o dosis de polímero, la presión de vapor de una de las secciones de vapor se sigue estrechamente para observar si se produce algún cambio, dando una consideración apropiada a los cambios en los ritmos de producción cuando éstos ocurren. El efecto inicial de una hoja seca se observa por el menor porcentaje de humedad detectado en el rollo. Sin embargo, esta caída en el porcentaje de humedad es de corta duración debido a la regulación automática, dejando sólo la reducción de vapor como un aviso permanente de cualquier efecto de deshidratación producido. Muchos factores, además de la adición del polímero funcionalizado con aldehído, afectan también a la humedad de la hoja, pero la mayoría, como cambios en la pasta, que ocurren durante un tiempo más prolongado procedían del efecto de reducción de vapor causado por el aditivo del polímero, particularmente cuando se aplica en la mesa mediante aplicación por pulverización. Por lo tanto, la reducción de vapor es un indicador de la deshidratación del polímero mejor que el ritmo medio de producción o la velocidad de la máquina, ya que estas medidas se confunden más fácilmente con los otros factores que tienen efecto en la velocidad de la máquina.

### 35 Ejemplo 3a

Comparación de un polímero con una relación G/A de 0,1 con un polímero que tiene una relación G/A de 0,4.

La comparación de estos dos polímeros se realiza en 18,9 kg de cartón para revestidos en ausencia de almidón de la parte húmeda. Después de establecer una línea de base con el polímero de relación G/A 0,4 a 0,9 Kg/ton, se sustituye el polímero de relación G/A 0,1 a 0,99 kg/ton. Casi inmediatamente, se observa consecuentemente que la hoja en el rollo es más húmeda y la demanda de vapor aumenta hasta un máximo en una hora lo que hace necesario la reintroducción del polímero de relación G/A 0,4 para evitar la ralentización de la máquina para papel. Para la recuperar el control de la máquina, se necesitan 1,35 kg/ton del polímero de relación G/A 0,4, y su adición da lugar a una reducción drástica de la presión de vapor, 82,74 kPa en 15 min. Posteriormente, se reestablece una línea de base con el polímero de relación G/A 0,4 en 0,9 Kg/ton con lo que se inicia la sustitución por polímero de relación G/A 0,1 en la mayor dosis de 1,53 kg/ton. A esta dosis mucho más alta, la presión de vapor aumenta progresivamente durante un periodo de una hora de nuevo hasta el punto en el que llega a ser necesario volver al polímero de relación G/A 0,4 para evitar la ralentización de la máquina. Nuevamente, con la adición de polímero de relación G/A 0,4 a 1,35 kg/ton la presión de vapor se reduce rápidamente, 82,74 kPa en 15 min, y esta reducción se pudo mantener incluso cuando la dosis del polímero de relación G/A 0,4 se reduce a 0,9 kg/ton. El polímero de relación G/A 0,1 no pudo mantener la presión de vapor y, por lo tanto, la velocidad de la máquina, conseguida por el polímero de relación G/A 0,4 incluso a una dosis más alta que 70%. No se pudo detectar ningún cambio en las especificaciones de la resistencia para esta calidad (Mullen and Scout bond) cuando el polímero de relación G/A 0,1 se sustituye por el polímero de relación G/A 0,4.

### Ejemplo 3b

55 Comparación de un polímero con una relación G/A de 0,2 con un polímero que tiene una relación G/A de 0,4.

La comparación de estos dos polímeros se realiza en 15,75 kg de cartón para revestidos con 2,25 kg/ton de almidón de la parte húmeda alimentado a la pasta espesa. Después de establecer una línea de base con el polímero de relación G/A 0,4 a 0,9 kg/ton, se sustituye el polímero de relación G/A 0,2 a 0,99 kg/ton. A esta dosificación, se mide un modesto aumento de la presión de vapor de 34,47 kPa durante un periodo de una hora. La reintroducción del polímero de relación G/A 0,4 dio lugar a una disminución inmediata de la humedad en el rollo y a un descenso

rápido de la presión de vapor de 20,68 kPa en 10 min. El cambio al polímero de relación G/A 0,2 a 0,99 kg/ton en este momento mantiene el vapor razonablemente constante durante una hora con sólo un aumento de 13,79 kPa . De nuevo, la reintroducción de 0,9 Kg del polímero de relación G/A 0,4 da lugar a un rápido descenso en la presión de vapor de 55,16 kPa en 20 minutos, lo que indica una mejora en la deshidratación. En base a estos resultados, el polímero de relación G/A 0,2 demuestra ciertamente capacidad de deshidratación, pero incluso a un aumento del 10% en la dosificación, no se pudo mantener la presión conseguida con el polímero de relación G/A 0,4. Además, a diferencia del polímero de relación G/A 0,1, el polímero de relación G/A 0,2 es capaz de mantener el funcionamiento de la máquina a la velocidad deseada aunque en una demanda de vapor y una dosificación mayores con respecto al polímero de relación G/A 0,4. Los resultados de los ensayos con estos tres polímeros indicaron que el polímero de relación G/A 0,4 da mejor deshidratación que el polímero de relación G/A 0,2 y éste, a su vez, da mejor deshidratación que el polímero de relación G/A 0,1. No se pudo detectar ningún cambio en las especificaciones de resistencia para esta calidad (STFI) cuando el polímero de relación G/A 0,2 se sustituyó por el polímero de relación G/A 0,4.

### Ejemplo 3c

15 Comparación del polímero con una relación G/A 0,8 con el polímero que tiene una relación G/A de 0,4.

Basado en el descubrimiento de que aumentando la relación G/A en la preparación de los polímeros aumenta la deshidratación, se prepara una relación G/A incluso más alta de 0,8 y se evalúa en la misma máquina para papel. La comparación del polímero de relación G/A 0,8 con el polímero de relación G/A 0,4 se realiza en 14,85 kg de medio corrugado en ausencia de almidón de la parte húmeda. La adición del polímero de relación G/A 0,4 a 0,9 kg/ton da lugar a una muy buena reducción de la presión de vapor de 144,79 kPa después de 2 horas momento en el que 0,67 kg/ton del polímero de relación G/A 0,8 reemplaza las 0,9 kg/ton de polímero de relación G/A 0,4. Incluso con una reducción del 25% en la dosis, la adición del polímero de relación G/A 0,8 da lugar a incluso una reducción adicional en la presión de vapor de 20,68 kPa y se produce un aumento drástico en la presión de vapor de 82,74 kPa en 0,5 horas cuando se retira. Además, se realiza un ensayo sobre 11,79 kg de medio corrugado en ausencia de almidón de la parte húmeda. Comenzando nuevamente con 0,9 kg/ton de polímero de relación G/A 0,4 para establecer la línea de base, una sustitución de 0,9 kg/ton de polímero de relación G/A 0,8 da lugar a una caída en la presión de vapor de 48,26 kPa en 60 min, que disminuye adicionalmente en 27,58 kPa cuando se aumenta la dosificación hasta 1,35 kg/ton en 10 min. La reducción del polímero de relación G/A 0,8 hasta sólo 0,45 kg/ton con respecto a los 1,35 kg/ton da lugar a un aumento en la presión de vapor, pero permanece 55,16 kPa por debajo del valor del polímero de relación G/A 0,4 a de 0,9 kg/ton, incluso con un aumento en la velocidad de la máquina de 9,14m/min. Basándose en los resultados de estos ensayos, parece que el polímero de relación G/A 0,8 produce una deshidratación equivalente a una dosis 25 a 50% inferior que la requerida por el polímero de relación G/A 0,4. Las especificaciones de resistencia para ambas calidades del medio (Concorra) preparadas con el polímero de relación G/A 0,8 presentan valores iguales o superiores a los de los obtenidos con el polímero de relación G/A 0,4 incluso aunque las dosificaciones sean significativamente inferiores.

Basándose en los resultados de estos ensayos, se encuentra que el aumento de la relación G/A en la preparación de los polímeros funcionalizados con aldehído proporciona una mayor actividad de deshidratación siendo la relación preferida mayor que 0,4.

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

## REIVINDICACIONES

- 1.- Un método para mejorar la deshidratación de una hoja de papel en una máquina para papel, que comprende añadir a la hoja de papel de 0,0225 a 6,75 kg/ton, basado en la fibra seca, de uno o más polímeros funcionalizados con aldehído que comprenden grupos amino o amido, en los que al menos 20 por ciento en moles de los grupos amino o amido son funcionalizados haciéndolos reaccionar con uno o más aldehídos y en el que los polímeros funcionalizados con aldehído tienen un peso molecular medio ponderado de al menos 300.000 g/mol.
- 2.- El método de la reivindicación 1, en el que los polímeros funcionalizados con aldehído se seleccionan de poliaminas funcionalizadas con aldehído y poliamidas funcionalizadas con aldehído, y los aldehídos se seleccionan de formaldehído, paraformaldehído, glioxal y glutaraldehído.
- 3.- El método de la reivindicación 1 ó 2, en el que el polímero funcionalizado con aldehído es una poliamida funcionalizada con aldehído y dicho polímero funcionalizado con aldehído comprende 100 por ciento en moles de uno o más monómeros no iónicos.
- 4.- El método de la reivindicación 2, en el que la poliamida funcionalizada con aldehído es un copolímero funcionalizado con aldehído que comprende de 5 a 99 por ciento en moles de uno o más monómeros de acrilamida y de 95 por ciento en moles a 1 por ciento en moles de uno o más monómeros catiónicos, aniónicos o anfotéricos, o una de sus mezclas.
- 5.- El método de la reivindicación 2, en el que la poliamida funcionalizada con aldehído es un copolímero funcionalizado con aldehído que comprende de 1 a 50 por ciento en moles de uno o más monómeros aniónicos y de 99 a 50 por ciento en moles de uno o más monómeros no iónicos.
- 6.- El método de la reivindicación 4, en el que la poliamida funcionalizada con aldehído es un copolímero funcionalizado con aldehído que comprende de 1 a 30 por ciento en moles de uno o más monómeros aniónicos y de 99 a 70 por ciento en moles de uno o más monómeros no iónicos.
- 7.- El método de la reivindicación 4, en el que el copolímero funcionalizado con aldehído es un polímero anfótero funcionalizado con aldehído que comprende hasta 40 por ciento en moles de uno o más monómeros catiónicos y hasta 20 por ciento en moles de uno o más monómeros aniónicos.
- 8.- El método de la reivindicación 4, en el que el copolímero funcionalizado con aldehído es un polímero anfotérico funcionalizado con aldehído que comprende de 1 a 95 por ciento en moles de uno o más monómeros anfotéricos.
- 9.- El método de la reivindicación 4, en el que la poliamida funcionalizada con aldehído es un copolímero funcionalizado con aldehído que comprende de 50 a 99 por ciento en moles de uno o más monómeros de acrilamida y de 50 a 1 por ciento en moles de uno o más monómeros catiónicos y al menos el 20 por ciento en moles de los grupos amido de la poliamida han reaccionado con aldehído.
- 10.- El método de la reivindicación 1 ó 2, en el que el polímero funcionalizado con aldehído es un copolímero que comprende de 50 a 99 por ciento en moles de uno o más monómeros de acrilamida y de 50 a 1 por ciento en moles de uno o más monómeros catiónicos, en el que el copolímero se funcionaliza con glioxal y el monómero catiónico es un monómero de haluro amónico dialil-N,N- disustituido, en el que de 20 a 50 por ciento en moles de los grupos amido del copolímero han reaccionado con glioxal.
- 11.- El método de la reivindicación 10, en el que el monómero no iónico es acrilamida y el monómero de haluro amónico dialil-N,N-disustituido es cloruro de dialildimetilamonio y tiene un peso molecular de al menos 300.000 g/mol.
- 12.- El método de la reivindicación 11, en el que el polímero funcionalizado con aldehído es un copolímero que comprende de 70 a 99 por ciento en moles de acrilamida y de 1 a 30 por ciento en moles de cloruro de dialildimetilamonio funcionalizado con glioxal.
- 13.- El método de la reivindicación 12, en el que se añade a la hoja de papel de 0,225 a 1,35 kg/ton, basado en la fibra seca, de copolímero glioxilado.
- 14.- El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que el polímero funcionalizado con aldehído se pulveriza sobre la hoja de papel antes de la deshidratación por prensado.