

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 425 634**

51 Int. Cl.:

**C08F 8/28** (2006.01)

**D21H 21/10** (2006.01)

**D21H 21/20** (2006.01)

**D21H 17/55** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.01.2005 E 11166636 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2013 EP 2363528**

54 Título: **Polímeros funcionalizados con aldehído y su uso para aumentar la eliminación de agua de una máquina de papel**

30 Prioridad:

**26.01.2004 US 764935**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**16.10.2013**

73 Titular/es:

**NALCO COMPANY (100.0%)  
1601 W. Diehl Road  
Naperville, IL 60563-1198, US**

72 Inventor/es:

**ST. JOHN, MICHAEL R. y  
ZAGALA, ANGELA P**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

ES 2 425 634 T3

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).

## DESCRIPCIÓN

Polímeros funcionalizados con aldehído y su uso para aumentar la eliminación de agua de una máquina de papel

5 **Campo de la invención**

La invención se relaciona con polímeros funcionalizados con aldehído que tienen un nivel específico de funcionalización y con su uso en un método para aumentar la eliminación de agua de una máquina de papel.

10 **Antecedentes de la invención**

La elaboración del papel consiste en tomar una suspensión de materias primas para la elaboración del papel con una consistencia (porcentaje en peso de sólidos) del 0,1 al 1,0 por ciento en peso y en eliminar el agua de la misma para formar una hoja con una consistencia final del 95 por ciento en peso. Las máquinas de papel consiguen esta eliminación del agua a través de una serie de diferentes procesos, que incluyen de principio a fin: 1) eliminación de agua por gravedad o inercia (sección de formación inicial de la máquina), 2) eliminación de agua a vacío (sección de formación tardía de la máquina), 3) eliminación de agua por prensado (sección de prensado de la máquina) y 4) evaporación térmica del agua (sección de secado de la máquina). El coste de la eliminación del agua aumenta al avanzar de 1 a 4, lo que hace ventajoso eliminar tanta agua como sea posible en las etapas iniciales. La velocidad de la producción del papel o, lo que es equivalente, la velocidad de la máquina viene dictada por la velocidad a la que se puede eliminar el agua, y, en consecuencia, cualquier tratamiento químico que pueda aumentar la velocidad de eliminación del agua tiene valor para el fabricante de papel. Muchos grados de papel requieren el uso de agentes químicos de ayuda de retención para su fabricación con objeto de retener las partículas finas que se encuentran en las materias primas usadas para elaborar el papel. Es bien sabido en la industria del papel que estas ayudas de retención también pueden aumentar la velocidad de la eliminación de agua o drenaje, como comúnmente se llama, por gravedad, inercia y vacío. Dichos agentes químicos de retención incluyen los bien conocidos floculantes, coagulantes y micropartículas usados en la industria. Las pruebas existentes de laboratorio de drenaje libre y a vacío pueden identificar fácilmente los efectos sobre el drenaje de estos agentes químicos de ayuda de retención.

La velocidad de producción para la inmensa mayoría de las máquinas de papel está limitada por la capacidad de secado de la sección de secado de la máquina. Por consiguiente, la consistencia de la hoja de papel que abandona la sección de prensado y que se dirige a la sección de secado es con la mayor frecuencia crítica en la determinación de la velocidad de la máquina de papel o la velocidad de producción. Los efectos de los aditivos químicos sobre la eliminación del agua por prensado no están claros con la poca información de la que se dispone sobre este tema. Con frecuencia se dice que el efecto de los agentes químicos de ayuda de retención sobre la eliminación del agua por prensado es perjudicial como consecuencia de la menor consistencia que entra en la prensa como resultado de una mayor retención de agua o de una reducción en la eficacia de la prensa, resultado de una pérdida en la formación de hojas. Ambos factores surgen de la floculación de las partículas de la elaboración del papel por los agentes químicos de retención. Dado que la consistencia de la hoja que abandona la sección de prensado es con la mayor frecuencia el factor más crítico en la determinación de la velocidad de la máquina, cualquier tratamiento capaz de aumentar esta consistencia sería obviamente altamente deseable. Actualmente, no se conoce ningún tratamiento químico que esté comercializado como ayuda de eliminación de agua por prensado comercial, aunque reportes informales sugieren que algunos polímeros pueden tener un efecto favorable sobre la consistencia a la salida de la prensa. Por consiguiente, existe una continua necesidad de desarrollar composiciones que tengan una actividad de eliminación de agua por prensado efectiva.

Se describen polivinilamidas glioxiladas preparadas a partir de glioxal y polivinilamida en una proporción molar de 0,1 a 0,2 como resinas de resistencia en húmedo en la Patente EE.UU. N° 3.556.932.

50 Se describen poliacrilamidas catiónicas glioxiladas de bajo peso molecular preparadas a partir de glioxal y polivinilamida catiónica en una proporción de 0,1-0,5:1 como resinas de resistencia en húmedo temporal en la Patente EE.UU. N° 4.605.702.

55 Se describe un método para impartir resistencia al papel añadiendo a una suspensión de pulpa una resina mixta consistente en una resina de aminopoliamida-epiclorohidrina y una resina de acrilamida-cloruro de dimetildialilamonio glioxilada preparada a partir de glioxal y copolímero de acrilamida-cloruro de dimetildialilamonio en una proporción molar de 2-0,5:1 en la Patente EE.UU. N° 5.674.362.

60 La Patente EE.UU. N° 5.674.362 describe un método para impartir resistencia al papel añadiendo a una suspensión de pulpa durante un proceso de elaboración del papel una solución de resina mixta que contiene (i) una resina de aminopoliamida-epiclorohidrina y (ii) una resina de acrilamida-cloruro de dimetildialilamonio glioxilada.

La Patente EE.UU. N° 4.603.176 muestra resinas para impartir resistencia en húmedo temporal, cuyas resinas están

constituidas por polímeros iónicos hidrosolubles rematados con glioxal.

### Resumen de la invención

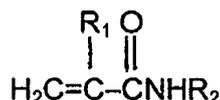
5 Esta invención se relaciona, en general, con un método para aumentar la eliminación de agua de una hoja de papel en una máquina de papel, el cual consiste típicamente en añadir a la hoja de papel de 0,25 a 1,5 kg/tonelada (de 0,05 a 15 lb/ton), en base a la fibra seca, de uno o más polímeros funcionalizados con aldehído que tienen grupos amino o amido, donde al menos un 15 por ciento molar de los grupos amino o amido son funcionalizados por reacción con uno o más aldehídos, y donde los polímeros funcionalizados con aldehído tienen un peso molecular medio ponderal de al menos 100.000 g/mol.

10 Concretamente, según un primer aspecto de la invención, se proporciona una composición que consiste en: (1) uno o más polímeros funcionalizados con aldehído que tienen grupos amino y/o amido, donde al menos un 15 por ciento molar de los grupos amino y/o amido son funcionalizados por reacción con uno o más aldehídos, y (2) al menos un 60 por ciento molar de aldehído no reaccionado.

15 Según otro aspecto de la invención, se proporciona un método de mejora de un procedimiento de elaboración de papel, cuyo método consiste en añadir la composición según el primer aspecto de la invención en el procedimiento de elaboración de papel.

### 20 Descripción detallada de la invención

"Monómero de acrilamida" significa un monómero de fórmula



25 donde R<sub>1</sub> es H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y R<sub>2</sub> es H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, arilo o arilalquilo. Son monómeros de acrilamida preferidos la acrilamida y la metacrilamida. Es más preferida la acrilamida.

30 "Aldehído" significa un compuesto que contiene uno o más grupos aldehído (-CHO), donde los grupos aldehído son capaces de reaccionar con los grupos amino o amido de un polímero que tiene grupos amino o amido según aquí se describe. Como aldehídos representativos, se incluyen formaldehído, paraformaldehído, glutaraldehído, glioxal y similares. Se prefiere el glioxal.

35 "Alquilo" significa un grupo monovalente derivado de un hidrocarburo saturado de cadena lineal o ramificada por eliminación de un solo átomo de hidrógeno. Como grupos alquilo representativos, se incluyen metilo, etilo, n- e iso-propilo, cetilo y similares.

40 "Alquilenos" significa un grupo divalente derivado de un hidrocarburo saturado de cadena lineal o ramificada por eliminación de dos átomos de hidrógeno. Como grupos alquilenos representativos, se incluyen metileno, etileno, propileno y similares.

"Grupo amido" significa un grupo de fórmula -C(O)NHY<sub>1</sub>, donde Y<sub>1</sub> es seleccionado entre H, alquilo, arilo y arilalquilo.

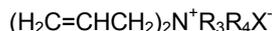
45 "Grupo amino" significa un grupo de fórmula -NHY<sub>2</sub>, donde Y<sub>2</sub> es seleccionado entre H, alquilo, arilo y arilalquilo.

"Anfotérico" significa un polímero derivado tanto de monómeros catiónicos como de monómeros aniónicos y, posiblemente, de otro(s) monómero(s) no iónico(s). Como polímeros anfotéricos representativos, se incluyen copolímeros compuestos por ácido acrílico y DMAEA MCQ, terpolímeros compuestos por ácido acrílico, DADMAC y acrilamida y similares.

50 "Arilo" significa un sistema de anillo aromático monocíclico o multicíclico de 6 a 10 átomos de carbono. El arilo está eventualmente substituido con uno o más grupos alquilo, alcoxi o haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>. Como grupos arilo representativos, se incluyen fenilo o naftilo, o fenilo substituido o naftilo substituido.

55 "Arilalquilo" significa un grupo arilalquilenos, donde el arilo y el alquilenos son como aquí se define. Como grupos arilalquilo representativos, se incluyen bencilo, feniletilo, fenilpropilo, 1-naftilmetilo y similares. Se prefiere el bencilo.

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



5 donde  $R_3$  y  $R_4$  son independientemente alquilo  $C_1$ - $C_{20}$ , arilo o arilalquilo y X es un contraión aniónico. Como contraiones aniónicos representativos, se incluyen halógeno, sulfato, nitrato, fosfato y similares. Un contraión aniónico preferido es un halógeno. Se prefiere un halógeno. Un monómero de haluro de dialil-amonio N,N-disubstituido preferido es el cloruro de dialildimetilamonio.

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

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

15 Como monómeros hidrosolubles no iónicos representativos, se incluyen acrilamida, metacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N,N-dietilacrilamida, N-isopropilacrilamida, N-vinilformamida, N-vinilmetilacetamida, N-vinilpirrolidona, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxipropilo, N-t-butilacrilamida, N-metilolacrilamida, acetato de vinilo, alcohol vinílico y similares.

20 Como monómeros aniónicos representativos, se incluyen ácido acrílico y sus sales, incluyendo, aunque sin limitación, acrilato de sodio y acrilato de amonio; ácido metacrílico y sus sales, incluyendo, aunque sin limitación, metacrilato de sodio y metacrilato de amonio; ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS); la sal sódica del AMPS; vinilsulfonato de sodio; sulfonato de estireno; ácido maleico y sus sales, incluyendo, aunque sin limitación, la sal de sodio y la sal de amonio; y el sulfonato, itaconato, sulfopropilacrilato o -metacrilato u otras formas hidrosolubles de estos u otros ácidos carboxílicos o sulfónicos polimerizables. Acrilamida sulfometilada, sulfonato de alilo, vinilsulfonato de sodio, ácido itacónico, ácido acrilamidometilbutanoico, ácido fumárico, ácido vinilfosfónico, ácido vinilsulfónico, ácido alilfosfónico, acrilamida sulfometilada, acrilamida fosfometilada, anhídrido itacónico y similares.

30 Como monómeros catiónicos representativos, se incluyen alilamina, vinilamina, acrilatos y metacrilatos de dialquilaminoalquilo y sus sales cuaternarias o de ácido, incluyendo, aunque sin limitación, la sal cuaternaria de acrilato de dimetilaminoetilo y cloruro de metilo (DMAEA-MCQ), la sal cuaternaria de acrilato de dimetilaminoetilo y sulfato de metilo, la sal cuaternaria de acrilato de dimetilaminoetilo y cloruro de bencilo, la sal cuaternaria de acrilato de dimetilaminoetilo y ácido sulfúrico, la sal de acrilato de dimetilaminoetilo y ácido clorhídrico, la sal cuaternaria de metacrilato de dimetilaminoetilo y cloruro de metilo, la sal cuaternaria de metacrilato de dimetilaminoetilo y sulfato de metilo, la sal cuaternaria de metacrilato de dimetilaminoetilo y cloruro de bencilo, la sal de metacrilato de dimetilaminoetilo y ácido sulfúrico, la sal de metacrilato de dimetilaminoetilo y ácido clorhídrico, dialquilaminoalquilacrilamidas o -metacrilamidas y sus sales cuaternarias o de ácido, tales como cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio, la sal cuaternaria de dimetilaminopropilacrilamida y sulfato de metilo, la sal de dimetilaminopropilacrilamida y ácido sulfúrico, la sal de dimetilaminopropilacrilamida y ácido clorhídrico, cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio, la sal cuaternaria de dimetilaminopropilmetacrilamida y sulfato de metilo, la sal de dimetilaminopropilmetacrilamida y ácido sulfúrico, la sal de dimetilaminopropilmetacrilamida y ácido clorhídrico, acrilato de dietilaminoetilo, metacrilato de dietilaminoetilo, cloruro de dialildietilamonio y cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC). Los grupos alquilo son generalmente alquilo  $C_{1-4}$ .

35 "Monómero zwitteriónico" significa una molécula polimerizable que contiene funcionalidad (cargada) catiónica y aniónica en iguales proporciones, de tal forma que la molécula es neutra neta globalmente. Como monómeros zwitteriónicos representativos, se incluyen N,N-dimetil-N-acrilolioxietil-N-(3-sulfopropil)amoniobetaína, N,N-dimetil-N-acrilamidopropil-N-(2-carboximetil)amoniobetaína, N,N-dimetil-N-acrilamidopropil-N-(3-sulfopropil)amoniobetaína, N,N-dimetil-N-acrilamidopropil-N-(2-carboximetil)amoniobetaína, 2-(metiltio)etilmetacrilolil-S-(sulfopropil)sulfoniobetaína, fosfato de 2-[(2-acrilolietil)dimetilamonio]etil-2-metilo, fosfato de 2-(acrilolioxietil)-2'-(trimetilamonio)etilo, ácido [(2-acrilolietil)dimetilamonio]etilfosfónico, 2-metacrilolioxietilfosforilcolina (MPC), fosfato de 2-[(3-acrilamidopropil)dimetilamonio]etil-2'-isopropilo (AAPI), hidróxido de 1-vinil-3-(3-sulfopropil)imidazolio, cloruro de (2-acrilolietil)carboximetilmetilsulfonio, 1-(3-sulfopropil)-2-vinilpiridinobetaína, N-(4-sulfobutil)-N-metil-N,N-dialilaminoamoniobetaína (MDABS), N,N-dialil-N-metil-N-(2-sulfoetil)amoniobetaína y similares.

60 "Procedimiento de elaboración de papel" significa un método de elaboración de productos de papel a partir de pulpa, consistente en formar un suministro celulósico acuoso para la elaboración de papel, drenar el suministro para formar una hoja y secar la hoja. Las etapas de formación del suministro para la elaboración del papel, drenaje y secado pueden ser llevadas a cabo de cualquier modo convencional generalmente conocido para los expertos en la técnica. Se pueden utilizar micropartículas convencionales, alumbre, almidón catiónico o una combinación de éstos como agentes auxiliares en el tratamiento polimérico de esta invención, aunque hay que hacer hincapié en que no se

requiere ningún agente auxiliar para una actividad de eliminación de agua efectiva.

### Realizaciones preferidas

5 Los polímeros funcionalizados con aldehído según esta invención son preparados por reacción de un polímero que tiene grupos amino o amido con uno o más aldehídos. El polímero que tiene grupos amino o amido puede tener diversas arquitecturas, incluyendo la lineal, ramificada, de estrella, de bloque, de injerto, de dendrímero y similares.

10 Como polímeros que tienen grupos amino o amido preferidos, se incluyen poliaminas y poliamidas. Las poliaminas y poliamidas pueden ser preparadas copolimerizando monómeros en condiciones de formación de radicales libres usando cualquier número de técnicas, incluyendo la polimerización en emulsión, la polimerización en dispersión y la polimerización en solución.

15 Las poliaminas pueden ser también preparadas por modificación de una poliamida preformada, por ejemplo por hidrólisis de un copolímero de acrilamida-vinilformamida usando ácido o base, como se describe en las Patentes EE.UU. N° 6.610.209 y 6.426.383.

20 También se pueden preparar poliaminoamidas por amidación directa de ácidos polialquilcarboxílicos y transamidación de copolímeros que contienen unidades de ácido carboxílico y (met)acrilamida, como se describe en la Patente EE.UU. N° 4.919.821.

25 "Polímero en emulsión" y "polímero látex" significan una emulsión polimérica que contiene un polímero funcionalizado con aldehído según esta invención en la fase acuosa, un aceite hidrocarbonado para la fase oleosa y un agente emulsionador de agua-en-aceite. Los polímeros en emulsión inversa son hidrocarburos continuos con los polímeros hidrosolubles dispersos en la matriz hidrocarbonada. Los polímeros en emulsión inversa son entonces "invertidos" o activados para su uso liberando el polímero de las partículas utilizando cizallamiento, dilución y, en general, otro surfactante. Véase la Patente EE.UU. N° 3.734.873. Se describen preparaciones representativas de polímeros en emulsión inversa de alto peso molecular en las Patentes EE.UU. N° 2.982.749, 3.284.393 y 3.734.873. Véanse también Hunkeler *et al.*, "Mechanism, Kinetics and Modeling of the Inverse-Microsuspension

30 Homopolymerization of Acrylamide", *Polymer*, Vol. 30(1), pp. 127-42 (1989), y Hunkeler *et al.*, "Mechanism, Kinetics and Modeling of Inverse-Microsuspension Polymerization: 2. Copolymerization of Acrylamide with Quaternary Ammonium Cationic Monomers", *Polymer*, Vol. 32(14), pp. 2626-40 (1991).

35 Se prepara la fase acuosa mezclando entre sí en agua uno o más monómeros hidrosolubles y cualquier aditivo de polimerización, tal como sales inorgánicas, quelantes, tampones del pH y similares.

40 Se prepara la fase oleosa mezclando entre sí un líquido hidrocarbonado inerte con uno o más surfactantes solubles en aceite. La mezcla surfactante debe tener un bajo equilibrio hidrofílico-lipofílico (HLB), para asegurar la formación de una emulsión continua en aceite. Se recopilan surfactantes apropiados para polimerizaciones en emulsión agua-en-aceite, comercialmente disponibles, en la North American Edition of McCutcheon's Emulsifiers & Detergents. Puede ser necesario calentar la fase oleosa para asegurar la formación de una solución oleosa homogénea.

45 Se carga entonces la fase oleosa en un reactor equipado con una mezcladora, un termopar, un tubo de purga de nitrógeno y un condensador. Se añade la fase acuosa al reactor que contiene la fase oleosa con agitación vigorosa para formar una emulsión. Se calienta la emulsión resultante hasta la temperatura deseada, se purga con nitrógeno y se añade un iniciador de radicales libres. Se agita la mezcla de reacción durante varias horas bajo una atmósfera de nitrógeno a la temperatura deseada. Al completarse la reacción, se enfría el polímero en emulsión agua-en-aceite hasta la temperatura ambiente, donde se puede añadir cualquier aditivo posterior a la polimerización deseado, tal como antioxidantes o un surfactante de alto HLB (como se describe en la Patente EE.UU. 3.734.873).

50 El polímero en emulsión resultante es un líquido que fluye libremente. Se puede generar una solución acuosa del polímero en emulsión agua-en-aceite añadiendo una cantidad deseada del polímero en emulsión a agua con mezcla vigorosa en presencia de un surfactante de alto HLB (como se describe en la Patente EE.UU. 3.734.873).

55 "Polímero en dispersión" significa un polímero hidrosoluble disperso en una fase continua acuosa que contiene una o más sales orgánicas o inorgánicas y/o uno o más polímeros acuosos. Se pueden encontrar ejemplos representativos de polimerización en dispersión de polímeros hidrosolubles en una fase continua acuosa en las Patentes 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.

60 En un procedimiento típico para preparar un polímero en dispersión, se carga una solución acuosa que contiene una o más sales inorgánicas u orgánicas, uno o más monómeros hidrosolubles y cualquier aditivo de polimerización, tal como ayudas de procesado, quelantes, tampones del pH y un polímero estabilizador hidrosoluble, en un reactor

equipado con una mezcladora, un termopar, un tubo de purga de nitrógeno y un condensador de agua. Se mezcla vigorosamente la solución de monómeros, se calienta hasta la temperatura deseada y se añade luego un iniciador de radicales libres. Se purga la solución con nitrógeno mientras se mantiene la temperatura y se mezcla durante varias horas. Después de este tiempo, se enfría la mezcla hasta la temperatura ambiente y se carga cualquier aditivo posterior a la polimerización en el reactor. Las dispersiones continuas acuosas de polímeros hidrosolubles son líquidos que fluyen libremente y que tienen viscosidades de producto generalmente de 0,1 Pa·s - 10 Pa·s (100-10.000 cP), medidas a bajo cizallamiento.

En un procedimiento típico para preparar polímeros en solución, se prepara una solución acuosa que contiene uno o más monómeros hidrosolubles y cualquier aditivo de polimerización adicional, tal como quelantes, tampones del pH y similares. Se carga esta mezcla en un reactor equipado con una mezcladora, un termopar, un tubo de purga de nitrógeno y un condensador de agua. Se mezcla la solución vigorosamente, se calienta hasta la temperatura deseada y se añaden luego uno o más iniciadores de polimerización de radicales libres. Se purga la solución con nitrógeno mientras se mantiene la temperatura y se mezcla durante varias horas. Típicamente, la viscosidad de la solución aumenta durante este periodo. Tras completarse la polimerización, se enfrían los contenidos del reactor hasta la temperatura ambiente y se transfieren luego a almacenamiento. Las viscosidades de los polímeros en solución varían ampliamente y son dependientes de la concentración y del peso molecular del componente polimérico activo.

Las reacciones de polimerización son iniciadas por cualquier medio que dé lugar a la generación de un radical libre adecuado. Se prefieren los radicales derivados térmicamente, en donde la especie de radical es el resultado de la disociación térmica homolítica de un compuesto azo, peróxido, hidroperóxido y peréster. Son iniciadores especialmente preferidos los compuestos azo, incluyendo el diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano), el diclorhidrato de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano], el 2,2'-azobis(isobutironitrilo) (AIBN), el 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) (AIVN) y similares.

Los procedimientos de polimerización pueden ser llevados a cabo como un procedimiento en lotes o en etapas. En un procedimiento en lotes, todos los monómeros reactivos reaccionan conjuntamente, mientras que, en un procedimiento en etapas o en semilotes, se retiene una porción del monómero reactivo de la reacción principal y se añade a lo largo del tiempo para afectar a la desviación de composición del copolímero o a la formación de las partículas en dispersión.

Las condiciones de reacción de la polimerización y/o después de la polimerización son seleccionadas de tal forma que el polímero resultante que tiene grupos amino o amido tenga un peso molecular de al menos 1.000 g/mol, preferiblemente de 2.000 a 10.000.000 g/mol.

Se funcionaliza entonces el polímero que tiene grupos amino o amido por reacción con uno o más aldehídos. Como aldehídos adecuados, se incluye cualquier compuesto que contenga al menos un grupo funcional aldehído (-CHO) con suficiente reactividad como para reaccionar con los grupos amino o amido del polímero. Como aldehídos representativos, se incluyen formaldehído, paraformaldehído, glutaraldehído, glioxal y similares. Se prefiere el glioxal.

Se prepara el polímero funcionalizado con aldehído por reacción de la poliamida o poliamina con aldehído a un pH de entre 4 y 12. La concentración total de esqueleto polimérico más aldehído es de entre un 5 y un 35 por ciento en peso. En general, se prepara una solución acuosa del esqueleto polimérico para un mejor control de la velocidad de reacción y una mayor estabilidad del producto. El pH de la solución acuosa de esqueleto polimérico aumenta a entre 4 y 12. La temperatura de 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 esqueleto polimérico mezclando bien para evitar la formación de gel. Tras la adición de aldehído, se ajusta el pH a entre 4 y 12 para conseguir la velocidad de reacción deseada. Después del ajuste del pH, generalmente la cantidad de amida/amina monorreaccionada es óptima para la proporción dada de aldehído a amida/amina y la cantidad de amida/amina dirreaccionada es baja. Se monitoriza la velocidad de aumento de la viscosidad durante la reacción utilizando un viscosímetro Brookfield. Un aumento de viscosidad de 0,0005 Pa·s (0,5 cps) indica un aumento en el peso molecular del polímero y un aumento en la cantidad de amida/amina dirreaccionada. La cantidad de amida/amina monorreaccionada se mantiene generalmente durante el aumento de la viscosidad, pero la cantidad de amida/amina dirreaccionada aumenta con la viscosidad. En general, el aumento deseado de la viscosidad corresponde a un nivel deseado de amida/amina monorreaccionada, amida/amina dirreaccionada y peso molecular. La velocidad de reacción depende de la temperatura, de la concentración total de polímero y aldehído, de la razón entre grupos funcionales aldehído y amida/amina y del pH. Se esperan mayores índices de glioxilación cuando aumentan la temperatura, la concentración total de polímero y aldehído, la razón entre grupos funcionales aldehído y amida/amina o el pH. La velocidad de reacción puede hacerse más lenta reduciendo la concentración total de polímero y aldehído, la temperatura, la razón entre grupos funcionales aldehído y amida/amina o el pH (a entre 2 y 3,5). La cantidad de aldehído no reaccionado al final de la reacción aumenta a medida que aumenta la razón entre grupos funcionales aldehído y amida/amina. Sin embargo,

la cantidad total de amida/amina monorreaccionada y dirreaccionada se vuelve mayor.

5 Por ejemplo, la reacción de copolímero de cloruro de dialildimetilamonio/acrilamida en un porcentaje molar de 95/5 con glioxal en una proporción molar de 0,4 a 1 de glioxal a acrilamida da como resultado un copolímero de acrilamida/DADMAC en un porcentaje molar de 95/5 con un porcentaje molar de 15 a 23 de acrilamida monorreaccionada y dirreaccionada y con un porcentaje molar de 60 a 70 de glioxal no reaccionado total en la viscosidad y el peso molecular del producto diana. Una razón molar de 0,8 a 1 de glioxal a acrilamida da como resultado un copolímero de acrilamida/DADMAC en un porcentaje molar de 95/5 con un porcentaje molar de 22 a 30 de acrilamida monorreaccionada y dirreaccionada y con un porcentaje molar de 70 a 80 de glioxal no reaccionado total en la viscosidad y el peso molecular del producto diana.

15 La estabilidad en almacenamiento del producto depende de la temperatura de almacenamiento, de la viscosidad del producto, de la cantidad total de amida/amina reaccionada, de la concentración total de polímero y aldehído, de la proporción entre grupos funcionales aldehído y amida/amina y del pH. En general, se mantiene el pH del producto a un valor bajo (de 2 a 3,5) y se optimiza la concentración total de polímero y aldehído para prolongar la estabilidad en almacenamiento.

20 Se seleccionan las condiciones de reacción de tal forma que reaccionen al menos un 15 por ciento molar, preferiblemente al menos un 20 por ciento molar, de los grupos amino o amido del polímero con el aldehído para formar el polímero funcionalizado con aldehído. Los polímeros funcionalizados con aldehído resultantes tienen un peso molecular medio ponderal de al menos 100.000 g/mol, preferiblemente de al menos 300.000 g/mol.

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

En otro aspecto preferido, la poliamida funcionalizada con aldehído es un polímero funcionalizado con aldehído que incluye un 100 por ciento molar de uno o más monómeros no iónicos.

30 En otro aspecto preferido, la poliamida funcionalizada con aldehído es un copolímero funcionalizado con aldehído consistente en un 5 a un 99 por ciento molar de uno o más monómeros de acrilamida y un 95 por ciento molar a un 1 por ciento molar de uno o más monómeros catiónicos, aniónicos o zwitteriónicos o una mezcla de los mismos.

35 Los copolímeros preparados a partir de monómeros no iónicos y monómeros catiónicos tienen preferiblemente una carga catiónica de un 1 a un 50 por ciento molar, más preferiblemente de un 1 a un 30 por ciento molar.

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

40 Los polímeros anfotéricos tienen preferiblemente una carga global positiva. Los polímeros anfotéricos preferidos están compuestos por hasta un 40 por ciento molar de monómeros catiónicos y hasta un 20 por ciento molar de monómeros aniónicos. Los polímeros anfotéricos más preferidos tienen de un 5 a un 10 por ciento molar de monómeros catiónicos y de un 0,5 a un 4 por ciento molar de monómeros aniónicos.

45 Los polímeros zwitteriónicos tienen preferiblemente de un 1 a un 95 por ciento molar, preferiblemente de un 1 a un 50 por ciento molar, de monómeros zwitteriónicos.

50 En un aspecto preferido de esta invención, la poliamida funcionalizada con aldehído es un copolímero funcionalizado con aldehído que incluye de un 1 a un 99 por ciento molar de uno o más monómeros de acrilamida y de un 99 por ciento molar a un 1 por ciento molar de uno o más monómeros catiónicos, aniónicos o zwitteriónicos o una mezcla de los mismos.

55 En otro aspecto preferido, la poliamida funcionalizada con aldehído es un copolímero funcionalizado con aldehído que incluye de un 50 a un 99 por ciento molar de uno o más monómeros de acrilamida y de un 50 a un 1 por ciento molar de uno o más monómeros catiónicos.

En otro aspecto preferido, el polímero funcionalizado con aldehído es un copolímero consistente en un 50 a un 99 por ciento molar de uno o más monómeros de acrilamida y un 50 a un 1 por ciento molar de uno o más monómeros catiónicos, donde el copolímero está funcionalizado con glioxal.

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

En otro aspecto preferido, de un 20 a un 50 por ciento molar de los grupos amida del copolímero han reaccionado con glioxal.

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

5 En otro aspecto preferido, el polímero funcionalizado es un copolímero consistente en un 70 a un 99 por ciento molar de acrilamida y un 1 a un 30 por ciento molar de cloruro de dialildimetilamonio funcionalizado con glioxal.

En otro aspecto preferido, de un 20 a un 26 por ciento molar de los grupos amida del copolímero han reaccionado con glioxal.

10 Los polímeros funcionalizados con aldehído son útiles para eliminar el agua de todos los grados de papel y de cartón, siendo preferidos los grados de cartón y los grados de papel fino. Los grados de cartón reciclado que utilizan OCC ("old corrugated containers", contenedores ondulados viejos) con o sin desechos mixtos responden particularmente.

15 Se pueden conseguir incrementos útiles en la eliminación de agua con dosis de polímero funcionalizado con aldehído de 0,25 a 7,5 kg de polímero/tonelada (de 0,05 a 15,0 lb de polímero/t) de fibra seca, consiguiéndose normalmente los mejores resultados con 0,25 a 1,5 kg/tonelada (de 0,5 a 3,0 lb/t), dependiendo de las circunstancias particulares de la elaboración del papel (equipo de la máquina de papel y materias primas usadas para la elaboración del papel).

20 Los polímeros funcionalizados con aldehído de la invención pueden ser añadidos en las localizaciones de extremo húmedo tradicionales utilizadas para aditivos de extremo húmedo convencionales. Éstas incluyen stock fino o stock grueso. No se considera que la localización de extremo húmedo real sea crítica, pero los polímeros funcionalizados con aldehído son preferiblemente añadidos antes de la adición de otros aditivos catiónicos. Dado que se piensa que los polímeros funcionalizados con aldehído actúan como ayudas de prensa, no es necesaria su adición al extremo húmedo, y también se puede llevar a la práctica la opción de añadirlos justo antes de la sección de prensa tras la formación de la hoja. Por ejemplo, se puede pulverizar el polímero sobre la red húmeda antes de entrar en la sección de prensa, y éste puede ser un modo preferido de adición para reducir las dosificaciones o los efectos de las interferencias que podrían producirse en el extremo húmedo. Se pueden usar otros aditivos de extremo húmedo tradicionales en combinación con los polímeros funcionalizados con aldehído. Éstos incluyen ayudas de retención, aditivos de resistencia, tales como almidones, agentes aprestantes y similares.

35 Cuando se utilizan polímeros funcionalizados con aldehído como aquí se describe que tienen una carga neta aniónica, se necesita un método de fijación del polímero a la fibra. Se consigue típicamente esta fijación usando materiales catiónicos conjuntamente con los polímeros. Dichos materiales catiónicos son más frecuentemente coagulantes, ya sean inorgánicos (v.g., alumbre, cloruros de polialuminio, cloruro o sulfato de hierro y cualquier otra sal hidrolizante catiónica) u orgánicos (v.g., p-DADMAC, EPI/DMA, PEI, PEI modificados o cualquier otro polímero de peso molecular bajo a medio y de alta densidad de carga). Adicionalmente, también pueden servir materiales catiónicos añadidos para otros fines, como almidón o aditivos de resistencia en húmedo o de retención, para fijar el polímero aniónico. No se necesitan aditivos adicionales para fijar polímeros funcionalizados con aldehído catiónicos al rellente.

40 Lo que antecede puede ser mejor comprendido haciendo referencia a los siguientes ejemplos, que se presentan con fines ilustrativos y no pretenden limitar el alcance de la invención.

## 45 Ejemplos

### Ejemplo 1

50 Preparación de un copolímero con un 95/5 % molar de acrilamida/DADMAC.

55 Se añaden a un matraz de reacción de 1.500 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 una solución acuosa al 62% de cloruro de dialildimetilamonio (Nalco Company, Naperville, IL), 7,6 g de formiato de sodio y 0,09 g de ácido etilendiaminotetraacético, sal tetrasódica. Se agita la mezcla de reacción a 400 rpm y se ajusta el pH a un valor de 4,7 a 4,9 usando 17,3 g de una solución acuosa al 50% de hidróxido de sodio. Se calienta la mezcla resultante a 100°C y se purga con nitrógeno a 50 ml/min. Al alcanzar 100°C, se añaden 17,6 g de una solución acuosa al 25,0% de persulfato de amonio a la mezcla de reacción a lo largo de un período de 135 minutos.

60 Cinco minutos después de iniciar la adición de persulfato de amonio, se añaden 750,9 g de una solución acuosa al 49,5% de acrilamida a la mezcla de reacción a lo largo de un período de 120 minutos. Se mantiene la reacción a 100°C durante 180 minutos tras la adición de persulfato de amonio. Se enfría entonces la mezcla de reacción hasta

la temperatura ambiente y se ajusta el pH a un valor de 5,2 a 5,8 usando una solución acuosa al 50% de hidróxido de sodio o ácido sulfúrico concentrado. El producto es una solución viscosa de transparente a ámbar. El producto tiene un peso molecular de 20.000 g/mol.

## 5 Ejemplo 2

Glioxilación de un copolímero con un 95/5 % molar de acrilamida/DADMAC, con una razón molar de 0,8 a 1 de glioxal a acrilamida, a un 9,0% de activos (total de glioxal y polímero).

10 Se añaden a una matraz de reacción de 2.000 ml equipado con un agitador mecánico, un termopar, un condensador, un puerto de adición y una válvula de toma de muestras en el fondo del reactor 238,0 g de una solución acuosa al 41% de copolímero de acrilamida/DADMAC al 95/5 % molar, preparado como en el Ejemplo 1, y 1.304,0 g de agua desionizada o blanda. Se agita la solución polimérica a 400 rpm. Se ajusta el pH de la solución a un valor de 8,8 a 9,1 añadiendo 5,8 g de una solución acuosa al 50% de hidróxido de sodio. Se fija la temperatura de reacción a un valor de 24 a 26°C. Se añade glioxal (143,0 g de una solución acuosa al 40%) a la mezcla de reacción a lo largo de 20 a 30 minutos. La viscosidad Brookfield (Viscosímetro LVDV-II+ Programable Brookfield, eje LV # 1 a 60 rpm, Brookfield Engineering Laboratories, Inc, Middleboro, MA) de la mezcla de reacción es de aproximadamente 4 a 5 cps tras la adición del glioxal. Se ajusta el pH de la mezcla de reacción a un valor de 7,5 a 8,8 usando una solución acuosa al 10% de hidróxido de sodio (25 g) añadida a lo largo de 20 a 30 minutos. La viscosidad Brookfield (Viscosímetro LVDV-11+ Programable Brookfield, eje LV # 1 a 60 rpm, Brookfield Engineering Laboratories, Inc, Middleboro, MA) de la mezcla de reacción es de 0,004-0,005 Pa·s (de 4 a 5 cps) tras la adición del hidróxido de sodio. Se mantiene el pH de la mezcla de reacción a un valor de 7,0 a 8,8 a una temperatura de 24 a 26°C con buena mezcla. Se monitoriza la viscosidad Brookfield y, al conseguir el aumento deseado de viscosidad superior o igual a 0,001 Pa·s (1 cps) (0,005-0,4 Pa·s (de 5 a 200 cps), >100.000 g/mol), se reduce el pH de la mezcla de reacción a un valor de 2 a 3,5 añadiendo ácido sulfúrico (93%) para reducir substancialmente la velocidad de reacción. La velocidad de aumento de la viscosidad depende del pH y de la temperatura de la reacción. Cuanto mayor sea el pH de la mezcla de reacción, más rápida será la velocidad de aumento de la viscosidad. Se controla la velocidad de aumento de la viscosidad disminuyendo el pH de la mezcla de reacción. El producto es un fluido de transparente a turbio, de incoloro a ámbar, con una viscosidad Brookfield superior o igual a 0,005 Pa·s (5 cps). El producto resultante es más estable en almacenamiento cuando la viscosidad Brookfield del producto es inferior a 0,04 Pa·s (40 cps) y cuando se diluye el producto con agua para reducir el porcentaje de activos. Se puede preparar el producto a un mayor o menor porcentaje de activos totales ajustando la viscosidad del producto diana deseada. El análisis de RMN de las muestras preparadas indica que de un 70 a un 80% del glioxal no había reaccionado y que de un 15 a un 35 por ciento molar de las unidades de acrilamida habían reaccionado con glioxal para formar acrilamida monorreaccionada y dirreaccionada.

## Ejemplo 3

Eficacia de eliminación de agua de polímeros funcionalizados con aldehído representativos.

40 Se evalúan los efectos de eliminación de agua de polímeros de DADMAC/acrilamida glioxalados preparados con razones molares de glioxal a acrilamida (a las que a partir de ahora se hará aquí referencia como la razón G/A) de 0,1, 0,2, 0,4 y 0,8 mediante pruebas de máquinas de papel. Se comparan los rendimientos relativos de los polímeros preparados usando las razones G/A de 0,1, 0,2 y 0,8 con el polímero preparado con la razón molar de 0,4. Se realizan las pruebas en una máquina de papel Fourdrinier con doble caja-entrada usando cartón plano de reciclaje de fabricación de suministro OCC 100% y medio corrugante. Las condiciones reales de la máquina de papel variaban dependiendo del grado específico de cartón que se estuviera fabricando. En todos los casos, se usa un programa de retención de cloruro de polialuminio alimentado en el stock grueso y un floculante catiónico alimentado en el stock fino. Para grados de cartón plano, también está presente un apresto ASA alimentado en el stock fino. Los polímeros de acrilamida glioxalados son aplicados a través de un golpe de pulverización a la parte inferior de la capa superior antes de encajar con la capa inferior, aunque pruebas anteriores demostraron que también se podía conseguir el efecto de eliminación de agua por adición de stock grueso o fino en el extremo húmedo.

55 Se evalúa el efecto de eliminación de agua de los polímeros en base a los cambios de presión de vapor en la sección de secado de la máquina proporcionados a través del sistema informático de los molinos DCS (sistema de control distributivo). Se mide la humedad de la hoja en el carrete on-line y se mantiene por ajuste de la presión de vapor (una medida del uso de vapor o del consumo de energía). Una menor humedad de la hoja en el carrete refleja que una menor humedad de la hoja se dirige hacia la sección de secado, o, de manera equivalente, una mejor eliminación de agua a través de las secciones de la máquina que preceden a la sección de secado. La menor demanda de vapor, según se mide por presión, refleja entonces una mejor eliminación de agua. Si la presión de vapor en estas secciones cae a un nivel en que el operador se siente cómodo para poder manejar oscilaciones normales en la demanda de vapor, entonces éste aumentará manualmente la velocidad de la máquina. Cuando se hacen cambios en el tipo o la dosis de polímero, se sigue estrechamente la presión de vapor de una de las

secciones de vapor para ver si se produce cualquier cambio, dando una apropiada consideración a los cambios en las velocidades de producción cuando éstos ocurren. Se observa el efecto inicial de una hoja de secadora por el menor porcentaje de humedad detectado en el carrete. Sin embargo, esta caída en el porcentaje de humedad es de corta duración debido a la regulación automática, que deja sólo la reducción de vapor como resto permanente de cualquier efecto de eliminación de agua producido.

Muchos factores además de la adición de polímero funcionalizado con aldehído afectan también a la humedad de la hoja, pero la mayoría, como los cambios de stock, se producen a lo largo de un marco temporal más prolongado que el efecto de reducción de vapor causado por el aditivo polimérico, en particular cuando se aplica sobre la mesa mediante aplicación por pulverización. En consecuencia, la reducción de vapor es un mejor indicador de la eliminación de agua por el polímero que la velocidad media de producción o la velocidad de la máquina, ya que estas medidas son más fácilmente confundidas con los otros factores que afectan a la velocidad de la máquina.

### Ejemplo 3a

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

Se realiza la comparación de estos dos polímeros sobre 19 kg (42 lb) de cartón plano en ausencia de almidón de extremo húmedo. Después de establecer una línea basal con el polímero que tiene una razón G/A de 0,4 a 1,0 kg/tonelada (2,0 lb/t), se substituye el polímero que tiene una razón G/A de 0,1 a 1,1 kg/tonelada (2,2 lb/t). Casi inmediatamente, se observa consistentemente que la hoja en el carrete está más húmeda y la demanda de vapor aumenta a un máximo en aproximadamente 1 h, lo que necesita la reintroducción del polímero que tiene una razón G/A de 0,4 para prevenir el enlentecimiento de la máquina de papel. Para recuperar el control de la máquina, se necesitan 1,5 kg/tonelada (3 lb/t) del polímero que tiene una razón G/A de 0,4, y su adición da lugar a una reducción dramática en la presión de vapor, 82,7 kPa (12 psi) en 15 min. A continuación, se reestablece una línea basal con el polímero que tiene una razón G/A de 0,4 a 1 kg/tonelada (2 lb/t), con lo cual se inicia la substitución con el polímero que tiene una razón G/A de 0,1 a la dosis superior de 1,7 kg/tonelada (3,4 lb/t). A esta dosis mucho mayor, la presión de vapor aumenta progresivamente a lo largo de un período de aproximadamente una hora de nuevo al punto en que se hace necesario revertir al polímero que tiene una razón G/A de 0,4 para evitar el enlentecimiento de la máquina. De nuevo, con el polímero que tiene una razón G/A de 0,4 añadido a 1,5 kg/tonelada (3,0 lb/t), la presión de vapor se reduce rápidamente, 82,7 kPa (12 psi) en 15 min., y esta reducción podía mantenerse incluso cuando se reduce la dosis de polímero que tiene una razón G/A de 0,4 a 1 kg/tonelada (2 lb/t). El polímero que tiene una razón G/A de 0,1 no podía mantener la presión de vapor y, por lo tanto, la velocidad de la máquina, que se consiguió mediante el polímero que tiene una razón G/A de 0,4 incluso a una dosis un 70% más alta. No se pudo detectar ningún cambio en las especificaciones de resistencia para este grado (adhesión Mullen y Scott) cuando se substituye con el polímero que tiene una razón G/A de 0,1 el polímero que tiene una razón G/A de 0,4.

### Ejemplo 3b

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

Se realizó la comparación de estos dos polímeros sobre 15,9 kg (35 lb) de cartón plano cargando 2,5 kg/tonelada (5 lb/t) de almidón de extremo húmedo en el stock grueso. Después de establecer una línea basal con el polímero que tiene una razón G/A de 0,4 a 1,0 kg/tonelada (2,0 lb/t), se substituye el polímero que tiene una razón G/A de 0,2 a 1,1 kg/tonelada (2,2 lb/t). A esta dosificación, se mide un modesto aumento en la presión de vapor de 34,5 kPa (5 psi) a lo largo de un período de aproximadamente una hora. La reintroducción del polímero que tiene una razón G/A de 0,4 dio lugar a una reducción inmediata en la humedad del carrete y a una rápida disminución en la presión de vapor de 20,7 kPa (3 psi) en 10 min. El cambio de nuevo al polímero que tiene una razón G/A de 0,2 a 1,1 kg/tonelada (2,2 lb/t) en este punto mantiene el vapor razonablemente constante durante aproximadamente una hora con sólo un aumento de 13,8 kPa (2 psi). De nuevo, la reintroducción de 0,91 kg (2 lb) del polímero que tiene una razón G/A de 0,4 da lugar a una rápida disminución en la presión de vapor de 55,2 kPa (8 psi) en 20 min., indicativa de una mejor eliminación de agua. En base a estos resultados, el polímero que tiene una razón G/A de 0,2 demuestra ciertamente capacidad de eliminación de agua, pero incluso con un aumento del 10% en la dosificación no podía mantener la presión que podía conseguirse con el polímero que tiene una razón G/A de 0,4. Adicionalmente, a diferencia del polímero que tiene una razón G/A de 0,1, el polímero que tiene una razón G/A de 0,2 es capaz de mantener la máquina funcionando a la velocidad deseada, aunque a una mayor demanda de vapor y a una mayor dosificación en relación al polímero que tiene una razón G/A de 0,4. Los resultados de las pruebas con estos tres polímeros indicaban que el polímero que tiene una razón G/A de 0,4 da mejor eliminación de agua que el polímero que tiene una razón G/A de 0,2, y éste a su vez da una mejor eliminación de agua que el polímero que tiene una razón G/A de 0,1. No se pudo detectar ningún cambio en las especificaciones de resistencia para este grado (STFI) cuando se substituye con el polímero que tiene una razón G/A de 0,2 el polímero que tiene una razón G/A de 0,4.

**Ejemplo 3c**

Comparación de un polímero con una razón G/A de 0,8 con un polímero que tiene una razón G/A de 0,4.

5 En base al descubrimiento de que el aumento de la razón G/A en la preparación de los polímeros aumenta la eliminación de agua, se prepara una razón G/A incluso mayor, de 0,8, y se evalúa en la misma máquina de papel. La comparación entre el polímero que tiene una razón G/A de 0,8 y el polímero que tiene una razón G/A de 0,4 es realizada sobre 15,0 kg (33 lb) de medio corrugante en ausencia de almidón de extremo húmedo. La adición del polímero que tiene una razón G/A de 0,4 a 1,0 kg/tonelada (2,0 lb/t) da lugar a una muy buena reducción en la presión de vapor, de 144,8 kPa (21 psi), después de 2 horas, en cuyo momento 0,75 kg/tonelada (1,5 lb/t) del polímero que tiene una razón G/A de 0,8 reemplaza el 1 kg/tonelada (2 lb/t) del polímero que tiene una razón G/A de 0,4. Incluso con la reducción del 25% en la dosis, la adición del polímero que tiene una razón G/A de 0,8 da lugar a una reducción incluso mayor en la presión de vapor en 20,7 kPa (3 psi), y se produce un dramático aumento en la presión de vapor, de 82,7 kPa (12 psi), en 0,5 horas cuando se elimina. Se realizan más pruebas sobre 11,8 kg (26 lb) de medio corrugante en ausencia de almidón de extremo húmedo. Partiendo de nuevo de 1,0 kg/tonelada (2,0 lb/t) de polímero que tiene una razón G/A de 0,4 para establecer la línea basal, una sustitución de 1,0 kg/tonelada (2,0 lb/t) de polímero que tiene una razón G/A de 0,8 da lugar a una caída en la presión de vapor de 48,3 kPa (7 psi) en 60 min., que vuelve a decrecer en 27,5 KPa-s (4 psi) cuando se aumenta la dosificación a 1,5 kg/tonelada (3 lb/t) en 10 min. La reducción del polímero que tiene una razón G/A de 0,8 a sólo 0,5 kg/tonelada (1,0 lb/t) en relación a la 1,5 kg/tonelada (3 lb/t) da lugar a un aumento en la presión de vapor, pero permanece 55,2 kPa (8 psi) por debajo del valor de 1,0 kg/tonelada (2,0 lb/t) del polímero que tiene una razón G/A de 0,4 incluso con un aumento en la velocidad de la máquina de 9,1 m/min. (30 pies/min). En base a los resultados de estas pruebas, el polímero que tiene una razón G/A de 0,8 parece producir una eliminación de agua equivalente a una dosis de un 25 a un 50% menor que la requerida por el polímero que tiene una razón G/A de 0,4. La especificación de resistencia para ambos grados medios (Concorra) producidos con el polímero que tiene una razón G/A de 0,8 exhibe valores iguales o superiores a los obtenidos con el polímero que tiene una razón G/A de 0,4 incluso aunque las dosificaciones sean generalmente inferiores.

30 En base a los resultados de estas pruebas, se ve que el aumento de la razón G/A en la preparación de los polímeros funcionalizados con aldehído proporciona una mayor actividad de eliminación de agua, siendo la razón preferida mayor de 0,4.

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

Entre los diversos métodos aportados por los presentes inventores, se pueden incluir los definidos en los párrafos siguientes:

40 1. Un método para aumentar la eliminación de agua de una hoja de papel en una máquina de papel, consistente en añadir a la hoja de papel de 0,25 a 7,5 kg/tonelada (de 0,05 a 15 lb/t), en base a la fibra seca, de uno o más polímeros funcionalizados con aldehído que tienen grupos amino o amido, donde al menos un 15 por ciento molar de los grupos amino o amido son funcionalizados por reacción con uno o más aldehídos y donde los polímeros funcionalizados con aldehído tienen un peso molecular medio ponderal de al menos 100.000 g/mol.

45 2. El método del párrafo 1, donde los polímeros funcionalizados con aldehído son seleccionados entre el grupo consistente en poliaminas funcionalizadas con aldehído y poliamidas funcionalizadas con aldehído.

50 3. El método del párrafo 1, donde los aldehídos son seleccionados entre formaldehído, paraformaldehído, glioxal y glutaraldehído.

4. El método del párrafo 1, donde el polímero funcionalizado con aldehído es una poliamida funcionalizada con aldehído.

55 5. El método del párrafo 4, donde la poliamida funcionalizada con aldehído es un polímero funcionalizado con aldehído que tiene un 100 por ciento molar de uno o más monómeros no iónicos.

60 6. El método del párrafo 4, donde la poliamida funcionalizada con aldehído es un copolímero funcionalizado con aldehído que tiene de un 5 a un 99 por ciento molar de uno o más monómeros de acrilamida y de un 95 por ciento molar a un 1 por ciento molar de uno o más monómeros catiónicos, aniónicos o zwitteriónicos, o una mezcla de los mismos.

7. El método del párrafo 6, donde la poliamida funcionalizada con aldehído es un copolímero funcionalizado con aldehído que tiene de un 1 a un 50 por ciento molar de uno o más monómeros aniónicos y de un 99 a un 50 por

ciento molar de uno o más monómeros no iónicos.

8. El método del párrafo 6, donde la poliamida funcionalizada con aldehído es un copolímero funcionalizado con aldehído que tiene de un 1 a un 30 por ciento molar de uno o más monómeros aniónicos y de un 99 a un 70 por ciento molar de uno o más monómeros no iónicos.

9. El método del párrafo 6, donde el copolímero funcionalizado con aldehído es un polímero anfotérico funcionalizado con aldehído que tiene hasta un 40 por ciento molar de uno o más monómeros catiónicos y hasta un 20 por ciento molar de uno o más monómeros aniónicos.

10. El método del párrafo 6, donde el copolímero funcionalizado con aldehído es un polímero anfotérico funcionalizado con aldehído que tiene de un 5 a un 10 por ciento molar de uno o más monómeros catiónicos y de un 0,5 a un 4 por ciento molar de uno o más monómeros aniónicos.

11. El método del párrafo 6, donde el copolímero funcionalizado con aldehído es un polímero zwitteriónico funcionalizado con aldehído que tiene de un 1 a un 95 por ciento molar de uno o más monómeros zwitteriónicos.

12. El método del párrafo 6, donde el copolímero funcionalizado con aldehído es un polímero zwitteriónico funcionalizado con aldehído que tiene de un 1 a un 50 por ciento molar de uno o más monómeros zwitteriónicos.

13. El método del párrafo 6, donde la poliamida funcionalizada con aldehído es un copolímero funcionalizado con aldehído que tiene de un 50 a un 99 por ciento molar de uno o más monómeros de acrilamida y de un 50 a un 1 por ciento molar de uno o más monómeros catiónicos.

14. El método del párrafo 13, donde al menos un 20 por ciento molar de los grupos amida de la poliamida han reaccionado con aldehído.

15. El método del párrafo 1, donde el polímero funcionalizado con aldehído es un copolímero que tiene de un 50 a un 99 por ciento molar de uno o más monómeros de acrilamida y de un 50 a un 1 por ciento molar de uno o más monómeros catiónicos, donde el copolímero está funcionalizado con glioxal.

16. El método del párrafo 15, donde el monómero catiónico es un monómero de haluro de dialil-amonio N,N-disustituido.

17. El método del párrafo 16, donde de un 20 a un 50 por ciento molar de los grupos amida del copolímero han reaccionado con glioxal.

18. El método del párrafo 16, donde el monómero no iónico es acrilamida y el monómero de haluro de dialil-amonio N,N-disustituido es cloruro de dialildimetilamonio.

19. El método del párrafo 18, donde el polímero funcionalizado con aldehído tiene un peso molecular de al menos 300.000 g/mol.

20. El método del párrafo 19, donde el polímero funcionalizado con aldehído es un copolímero que tiene de un 70 a un 99 por ciento molar de acrilamida y de un 1 a un 30 por ciento molar de cloruro de dialildimetilamonio funcionalizado con glioxal.

21. El método del párrafo 20, donde de un 20 a un 26 por ciento molar de los grupos amida del copolímero han reaccionado con glioxal.

22. El método del párrafo 21, donde se añaden de 0,25 a 1,5 kg/tonelada (de 0,5 a 3 lb/t), en base a la fibra seca, de copolímero glioxilado a la hoja de papel.

23. El método del párrafo 1, donde se pulveriza el polímero funcionalizado con aldehído sobre la hoja de papel antes de la eliminación de agua por prensado.

A través de la descripción y en las reivindicaciones de esta memoria descriptiva, las palabras "tener" y "contener" y sus variaciones significan "incluyendo, aunque sin limitación", y no pretenden excluir (ni lo hacen) otros restos, aditivos, componentes, números enteros o etapas. A través de la descripción y en las reivindicaciones de esta memoria descriptiva, el singular abarca el plural, a menos que el contexto lo requiera de otro modo. En particular, cuando se usa el artículo indefinido, se ha de entender que la memoria contempla la pluralidad así como la singularidad, a menos que el contexto lo requiera de otro modo.

- 5 Se ha de entender que los rasgos, los números enteros, las características, los compuestos, los restos químicos o los grupos descritos conjuntamente con un aspecto, realización o ejemplo particular de la invención son aplicables a cualquier otro aspecto, realización o ejemplo aquí descrito, a menos que sea incompatible con el mismo. La invención no se restringe a los detalles de cualquiera de las realizaciones precedentes. La invención se extiende a cualquier nuevo rasgo o a cualquier nueva combinación de rasgos descritos en esta memoria (incluyendo cualquier reivindicación, resumen y dibujo acompañantes), o a cualquier nueva etapa o a cualquier nueva combinación de etapas de cualquier método o procedimiento así descrito.
- 10 Se dirige la atención del lector a todos los artículos y documentos que se presenten simultáneamente o con anterioridad a esta memoria en relación a esta solicitud y que estén abiertos a la inspección pública con esta memoria.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición que comprende: (1) uno o más polímeros funcionalizados con aldehído que tienen grupos amino y/o amido, donde al menos un 15 por ciento molar de los grupos amino y/o amido están funcionalizados por reacción con uno o más aldehídos, y (2) al menos un 60 por ciento molar de aldehído no reaccionado.
- 10 2. La composición de la Reivindicación 1, donde los polímeros funcionalizados con aldehído son seleccionados entre el grupo consistente en: una o más poliaminas funcionalizadas con aldehído, una o más poliamidas funcionalizadas con aldehído y sus combinaciones, y los aldehídos son seleccionados entre formaldehído, paraformaldehído, glioxal y glutaraldehído.
- 15 3. La composición de la Reivindicación 1 ó 2, donde la poliamida funcionalizada con aldehído es seleccionada entre el grupo consistente en: un polímero funcionalizado con aldehído que tiene un 100 por ciento molar de uno o más monómeros no iónicos, un copolímero funcionalizado con aldehído que tiene de un 5 a un 99 por ciento molar de uno o más monómeros de acrilamida y de un 95 por ciento molar a un 1 por ciento molar de uno o más monómeros catiónicos, aniónicos o zwitteriónicos o cualquier mezcla de los mismos, y cualesquiera combinaciones de los anteriores.
- 20 4. La composición de la Reivindicación 1 ó 2, donde el polímero funcionalizado con aldehído es un copolímero funcionalizado con aldehído que tiene de un 1 a un 50 por ciento molar de uno o más monómeros aniónicos y de un 99 a un 50 por ciento molar de uno o más monómeros no iónicos.
- 25 5. La composición de la Reivindicación 4, donde el polímero funcionalizado con aldehído es un copolímero funcionalizado con aldehído que tiene de un 1 a un 30 por ciento molar de uno o más monómeros aniónicos y de un 99 a un 70 por ciento molar de uno o más monómeros no iónicos.
- 30 6. La composición de la Reivindicación 3, donde el polímero funcionalizado con aldehído es un polímero anfotérico funcionalizado con aldehído que tiene hasta un 40 por ciento molar de uno o más monómeros catiónicos y hasta un 20 por ciento molar de uno o más monómeros aniónicos.
- 35 7. La composición de la Reivindicación 3, donde el polímero funcionalizado con aldehído es un polímero anfotérico funcionalizado con aldehído que tiene de un 5 a un 10 por ciento molar de uno o más monómeros catiónicos y de un 0,5 a un 4 por ciento molar de uno o más monómeros aniónicos.
- 40 8. La composición de la Reivindicación 3, donde el polímero funcionalizado con aldehído es un polímero zwitteriónico funcionalizado con aldehído que tiene de un 1 a un 95 por ciento molar de uno o más monómeros zwitteriónicos.
- 45 9. La composición de la Reivindicación 3, donde el polímero funcionalizado con aldehído es un copolímero funcionalizado con aldehído que tiene de un 50 a un 99 por ciento molar de uno o más monómeros de acrilamida y de un 50 a un 1 por ciento molar de uno o más monómeros catiónicos, y donde al menos un 20 por ciento molar de los grupos amida han reaccionado con aldehído.
- 50 10. La composición de la Reivindicación 1 ó 2, donde el polímero funcionalizado con aldehído es un copolímero que tiene de un 50 a un 99 por ciento molar de uno o más monómeros de acrilamida y de un 50 a un 1 por ciento molar de uno o más monómeros catiónicos, donde el copolímero está funcionalizado con glioxal.
- 55 11. La composición de la Reivindicación 10, donde el monómero catiónico es un monómero de haluro de dialilamonio N,N-disustituido.
- 60 12. La composición de la Reivindicación 11, donde el monómero no iónico es acrilamida y el monómero de haluro de dialilamonio N,N-disustituido es cloruro de dialildimetilamonio.
13. La composición de la Reivindicación 1 ó 2, donde de un 20 a un 50 por ciento molar de los grupos amida del copolímero han reaccionado con glioxal.
14. La composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el polímero funcionalizado con aldehído tiene un peso molecular de al menos 100.000 g/mol.
15. La composición de la Reivindicación 9, donde el polímero funcionalizado con aldehído es un copolímero que tiene de un 70 a un 99 por ciento molar de acrilamida y de un 1 a un 30 por ciento molar de cloruro de dialildimetilamonio.

16. La composición de la Reivindicación 1 ó 2, donde de un 20 a un 26 por ciento molar de los grupos amina y/o amida del copolímero han reaccionado con aldehído.
- 5 17. Un método para potenciar un proceso de elaboración de papel, cuyo método consiste en añadir la composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16 en el proceso de elaboración de papel.
18. El método de la reivindicación 17, donde el método consiste en añadir de 0,025 a 7,5 kg/tonelada (de 0,05 a 15 lb/t), en base a la fibra seca, de la composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16 a una máquina de papel.
- 10 19. El método de la reivindicación 17 ó 18, que además incluye la adición de dicha composición a (i) localizaciones del extremo húmedo usadas para aditivos de extremo húmedo convencionales y/o (ii) en una sección de prensado o en su proximidad.
- 15 20. El método de la reivindicación 17 ó 18, que además incluye la pulverización de dicha composición en el proceso de elaboración de papel o sobre la hoja de papel antes de la eliminación de agua por prensado.
21. El método de la reivindicación 17, que además incluye la adición de dicha composición a un stock fino en el proceso de elaboración de papel.
- 20 22. El método de la reivindicación 17, que además incluye la adición de dicha composición a un stock grueso en el proceso de elaboración de papel.
23. El método de la reivindicación 17, que además incluye la adición de dicha composición en el proceso de elaboración de papel tras la formación de una hoja de papel.
- 25 24. El método de cualquiera de las Reivindicaciones 17 a 23, donde se añaden de 0,25 a 1,5 kg/tonelada (de 0,5 a 3 lb/t), en base a la fibra seca, de dicha composición a la máquina de papel o al proceso de elaboración de papel.
- 30 25. El método de cualquiera de las reivindicaciones 17 a 23, donde el método consiste en añadir en el proceso de elaboración de papel de 0,025 a 7,5 kg/tonelada (de 0,05 a 15 lb/t), en base a la fibra seca, de una composición consistente en (i) uno o más polímeros funcionalizados con aldehído que tienen grupos amino o amido, donde más de un 20 por ciento molar de los grupos amino o amido están funcionalizados por reacción con uno o más aldehídos, y donde los polímeros funcionalizados con aldehído tienen un peso molecular medio ponderal de al menos 300.000 g/mol.