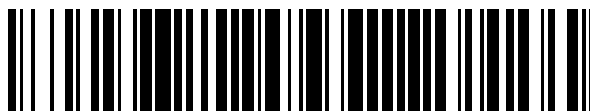


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 383 957**

51 Int. Cl.:  
**D21H 17/42** (2006.01)  
**D21H 17/41** (2006.01)  
**D21H 17/44** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **03737179 .6**  
96 Fecha de presentación: **18.06.2003**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1518021**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.03.2005**

54 Título: **Promotor funcional aniónico y agente de control de carga**

30 Prioridad:  
**19.06.2002 US 174964**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**27.06.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**27.06.2012**

73 Titular/es:  
**KEMIRA OYJ**  
**PORKKALANKATU 3**  
**00101 HELSINKI, FI**

72 Inventor/es:  
**RYAN, Michael;**  
**BREVAR, SR., William;**  
**DAUPLAISE, David;**  
**LOSTOCCO, Michael;**  
**PROVERB, Robert y**  
**Lipp, David Wesley**

74 Agente/Representante:  
**Carpintero López, Mario**

ES 2 383 957 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

Promotor funcional aniónico y agente de control de carga

**Antecedentes**

5 La industria de papel ha necesitado durante alguno tiempo mejorar la resistencia en estado húmedo de los productos de papel. La importancia comercial de los productos de papel tal como cartón, papel fino, papel de periódico, papel tisú y papel higiénico ha acararado la necesidad de mejores composiciones y procedimientos que mejoren la resistencia en estado húmedo de los productos de papel.

10 La información conocida ofrece elecciones limitadas que presentan desventajas técnicas y económicas. Se sabe que se puede usar carboximetilcelulosa, por ejemplo, para promover la resistencia en estado húmedo que confiere capacidad de las resinas de poliamida. No obstante, el uso de carboximetilcelulosa presenta varias desventajas. Por ejemplo, la carboximetilcelulosa es un material seco, con el que resulta difícil trabajar y requiere un equipamiento especial descendente. Con frecuencia, carboximetilcelulosa requiere aplicaciones en dosificaciones significativas. De igual forma, carboximetilcelulosa puede implicar peligro de explosión en determinadas condiciones, y de este modo puede resultar un material peligroso y de riesgo.

15 La patente de EE.UU. Nº. 3.049.469 enseña la adición de soluciones acuosas diluidas de una resina catiónica y un material soluble en agua que contiene carboxilo (un aditivo de resistencia en seco acrílico) sobre una suspensión acuosa diluida de una pasta papelera. La patente muestra de forma amplia que el laminado y el secado de la pasta de papel forma un producto de papel que exhibe unas propiedades mejoradas de resistencia en estado húmedo y en seco. La patente también muestra de forma amplia que la mejora en cuanto a la resistencia en estado húmedo es mayor que la que cabría esperar a partir de la acción combinada de los ingredientes, lo que indica un efecto sinérgico cuando los dos componentes se usan juntos.

20

25 Desafortunadamente, las consideraciones de la patente de EE.UU. Nº. 3.049.469 son tan amplias y generales que a la hora de describir los materiales apropiados que contienen carboxilo, la patente no enfatiza qué características, si es que existen, de los materiales que contienen carboxilo pueden afectar de forma crítica a su rendimiento. El único ejemplo proporcionado por la patente no indica el peso molecular de la carga del copolímero de acrilamida-ácido acrílico que se menciona. La patente no proporciona ninguna recomendación sobre qué materiales que contienen carboxilo pueden resultar inapropiados. La patente no proporciona ninguna recomendación sobre el modo en el que el peso molecular de los polímeros aniónicos y las propiedades de carga de los polímeros aniónicos pueden afectar al rendimiento de los agentes de resistencia.

30 Huaiyo et al., Study of the Co-Use Technology of PolyamidePolyamineEpichlorhydrinResinwithAnionicPolymertoKraft Reed PulpZhongguoZaozhi (1997), 16(1), pp. 34-38 divulga en parte que una resina de epiclorihidrina de poliamida y poliamina, usada en combinación con poliacrilamida que presenta un peso molecular de más que cinco millones de daltons, puede mejorar la resistencia en seco y en húmedo del papel. Huaiyo, no obstante, no proporciona recomendaciones sobre el modo en el que el peso molecular y las propiedades de carga de los polímeros aniónicos pueden afectar al rendimiento de los agentes de resistencia en estado húmedo. Los polímeros de peso molecular elevado que se divulgan en el artículo no resultan ventajosos desde el punto de vista comercial. Por ejemplo, dichos polímeros de peso molecular elevado floculan las láminas provocando una pobre formación de papel. De igual forma, se sabe que cuando se usa un polímero que presenta un peso molecular elevado en disolución, la disolución puede presentar de forma impráctica bajo contenido en sólidos con el fin de mantener unas propiedades de flujo aceptables.

35

40

45 Las deficiencias anteriormente mencionadas y las desventajas resultan típicas en la bibliografía. De hecho, la técnica se encuentra llena de información que no proporciona recomendaciones de forma positiva sobre qué características, si es que existen, de los materiales que contienen carboxilo resultan críticas, a la hora de conferir resistencia en estado húmedo a los productos de papel. La bibliografía no proporciona ninguna recomendación positiva que permitiría al artesano desarrollar un procedimiento que mejorase las propiedades de resistencia en estado húmedo del agente de resistencia catiónico sin que ello suponga aumentar las cantidades de materiales.

Por los motivos anteriores, resultan necesarios procedimientos mejores para mejorar la resistencia en estado húmedo de los productos de papel.

50 Por los motivos anteriores, resultan necesarias composiciones mejoradas para preparar productos de papel que presenten una mejor resistencia en estado húmedo.

Por los motivos anteriores, resultan necesarias composiciones y procedimientos que puedan promover las propiedades mejoradoras de resistencia en estado húmedo de un agente de resistencia catiónico sin que se requieran cantidades mayores del agente de resistencia en estado húmedo o del material que contiene carboxilo.

**Sumario**

La invención se refiere a un promotor funcional que comprende un polímero aniónico soluble en agua que presenta un peso molecular de al menos 50.000 daltons a 500.000 daltons y un valor del índice de carga de peso molecular que es más que 10.000 y menos que 500.000.

- 5 La invención también se refiere a un producto de papel que comprende un producto de reacción de (a) un componente de resistencia catiónico, (b) un componente de sustrato fibroso, y (c) un promotor funcional que comprende un polímero aniónico soluble en agua que presenta un peso molecular que es de al menos 50.000 daltons y un valor de índice de peso de carga de peso molecular que es de al menos 10.000 como se define en las reivindicaciones adjuntas.
- 10 La invención también se refiere a un procedimiento para la preparación de un producto de papel que comprende añadir, sobre una suspensión de pasta papelera que contiene un componente de sustrato fibroso, una composición que comprende (a) un promotor funcional que comprende un polímero aniónico soluble en agua que presenta un peso molecular que es de al menos 50.000 daltons y un valor de índice de carga de peso molecular que es mayor que 10.000, y (b) un componente de resistencia catiónico como se define en las reivindicaciones.
- 15 Estas y otras características, aspectos y ventajas de la presente invención se comprenderán mejor haciendo referencia a la siguiente descripción y a las reivindicaciones adjuntas.

**Descripción**

20 La invención está basada en el descubrimiento de que se puede mejorar, de forma inesperada, la resistencia en estado húmedo del producto de papel mediante el uso de un agente de resistencia catiónico junto con un polímero aniónico específico soluble en agua que presenta un determinado peso molecular y propiedades de carga, referido en el presente documento como "promotor funcional". De manera remarcable, mediante la modificación de las propiedades de carga del polímero aniónico, la invención puede promover las propiedades mejoradoras de la resistencia del agente de resistencia catiónico, sin requerir cantidades mayores de agente de resistencia en estado húmedo o de polímero aniónico. De igual forma, la invención está basada en el descubrimiento de que los polímeros

25 aniónicos que presentan un peso molecular específico y las propiedades de carga funcionan excepcionalmente bien en aplicaciones que implican polímeros de resistencia catiónica y polímeros aniónicos bajo determinadas condiciones.

El promotor funcional es un polímero aniónico soluble en agua o un polímero dispersable en agua que presenta un peso molecular que varía de al menos 50.000 daltons hasta 500.000 daltons y un valor de índice de peso molecular mayor que 10.000 y menor que 500.000. Según se usa en el presente documento, el término "carga" se refiere al porcentaje de peso molecular de los monómeros aniónicos en el promotor funcional. Por ejemplo, si un promotor funcional está formado con monómero aniónico 30 % en moles, la carga del promotor funcional es de 30 %. La frase "valor de índice de carga de peso molecular" significa el valor del producto de multiplicación del peso molecular y la carga del promotor funcional. Por ejemplo, un promotor funcional que tiene un peso molecular de 100.000 daltons y una carga de 20 % presenta un valor de índice de carga de peso molecular que es de 20.000. Todos los pesos moleculares comentados en el presente documento son pesos moleculares medios expresados en peso. Se puede medir el peso molecular medio expresado en peso de un promotor funcional por medio de cromatografía de exclusión de tamaño. Cuando se usa un promotor funcional junto con un agente de resistencia catiónica, la composición resultante confiere una resistencia en estado húmedo a los productos de papel, en comparación a cuando el agente de resistencia catiónico se usa junto con el polímero aniónico soluble en agua que no presenta un peso molecular que es de al menos aproximadamente 50.000 daltons y un valor de índice de carga de peso molecular que es de al menos aproximadamente 10.000.

Ejemplos de polímeros aniónicos apropiados que presentan un peso molecular que es de al menos 50.000 daltons y un valor de índice de carga de peso molecular de más que 10.000 incluyen polímeros aniónicos solubles en agua y dispersables en agua y copolímeros de ácido acrílico y ácido metacrílico, por ejemplo, acrilamida-ácido acrílico, metacrilamida-ácido acrílico, acrilonitrilo-ácido acrílico, metacrilonitrilo-ácido acrílico, con la condición, por supuesto, de que los polímeros satisfagan el peso molecular requerido y el valor de índice de carga de peso molecular. Otros ejemplos incluyen copolímeros que tienen uno de varios acrilatos de alquilo y ácido acrílico, copolímeros que implican uno de varios metacrilato de alquilo y ácido acrílico, acrilato de hidroxialquiloaniónico o copolímeros de metacrilato de hidroxialquilo, copolímeros que implican uno de varios de éteres de alquilo y vinilo y ácido acrílico, y copolímeros similares en los que el ácido metacrílico se encuentra sustituido en lugar del ácido acrílico en los ejemplos anteriores, con la condición, por supuesto, de que los polímeros satisfagan el peso molecular requerido y el valor de índice de carga de peso molecular. Otros ejemplos de polímeros aniónicos apropiados que presentan un peso molecular y un valor de índice de carga de peso molecular incluyen los polímeros aniónicos preparados por medio de hidrólisis de un polímero de acrilamida o por medio de polimerización de monómeros tales como ácido (met)acrílico y sus sales, sulfonato de 2-acrilamido-2-metilpropano, sulfoetil-(met)-acrilato, ácido vinilsulfónico, ácido estiren sulfónico, ácidos maleicos y otro dibásicos o sus sales y sus mezclas. De manera adicional, se pueden usar agentes de reticulación tales como bisacrilamida de metileno, con la condición, por supuesto, de que los polímeros satisfagan el peso molecular anteriormente mencionado y el valor de índice de carga de peso molecular.

El promotor funcional está preparado por medio de polimerización de monómeros aniónicos, y monómeros no iónicos en presencia de un componente de iniciador y un componente de disolvente apropiado, en condiciones que producen un polímero aniónico que presenta un peso molecular y un valor de índice de carga de peso molecular dentro de los intervalos reivindicados. Durante la preparación del promotor funcional, resulta crítico que la carga y el peso molecular se controlen de manera que el polímero resultante presente un peso molecular apropiado y un valor de índice de carga de peso molecular apropiado. La carga del polímero aniónico se controla de manera general ajustando las proporciones de los monómeros aniónicos y los monómeros no iónicos. El peso molecular del polímero aniónico, por otra parte, se ajusta controlando el iniciador de polimerización o el agente de transferencia de cadena.

El modo en el que se ajusta el sistema de iniciador depende del sistema de iniciador que se use. Si se usa un iniciador basado en redox, por ejemplo, el sistema de iniciador se ajusta controlando la cantidad y la proporción de iniciador y de co-iniciador. Si se usa un sistema de iniciador basado en azo, el ajuste del compuesto azo determina el peso molecular del polímero aniónico. De manera alternativa, se puede usar un agente de transferencia de cadena junto con el iniciador basado en redox o en iniciador basado en azo para controlar el peso molecular del polímero aniónico. Con la condición de que los componentes de monómero e iniciador se ajusten para preparar el polímero aniónico que presenta el peso molecular requerido y el valor de índice de carga de peso molecular, se pueden modificar por consiguiente los métodos conocidos para la preparación de polímeros acrílicos-acrilamida con el fin de preparar e promotor funcional.

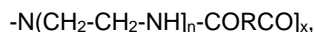
El peso molecular del promotor funcional puede diferir. De acuerdo con la invención, el promotor funcional presenta un peso molecular que varía de 50.000 a 500.000 dalton. En una realización, el promotor funcional presenta un peso molecular que varía de 300.000 a 500.000 dalton. En otra realización, el promotor funcional presenta un peso molecular que varía de 50.000 a 250.000 dalton. En otra realización, el promotor funciona presenta un peso molecular que varía de 50.000 a 100.000 dalton.

De manera similar, el valor de índice de carga de peso molecular del promotor funcional puede variar. De acuerdo con la invención, el promotor funcional presenta un valor de índice de carga de peso molecular que varía de más que 10.000 a menos que 500.000. En una realización, el promotor funcional presenta un valor de índice de carga de peso molecular que varía de más que 10.000 a 450.000. En otra realización, el promotor funciona presenta un valor de índice de carga de peso molecular que varía de más que 10.000 a 30.000. En otra realización, el promotor funcional presenta un valor de índice de carga de peso molecular que varía de más que 10.000 a 150.000. En otra realización, el promotor funcional presenta un valor de índice de carga de peso molecular que varía de 25.000 a 100.000. En una realización, la carga del promotor funcional es de al menos 50 %.

Cuando se usa una disolución acuosa, generalmente el promotor funcional presenta una viscosidad que es menor que 2.500 cP y mayor que 25 cP, cuando la solución presenta una concentración de 15 % en peso del promotor funcional. Se diluyó la solución de polímero hasta 15 % usando agua desionizada. Posteriormente, se midió la viscosidad usando un instrumento Brookfield DVII con un eje nº. 2 a 12 rpm a 25 °C.

El componente de resistencia catiónico incluye una resina catiónica, que cuando se usa junto con el promotor funcional, presenta una capacidad mejorada de conferir resistencia en estado húmedo, en comparación a cuando el agente de resistencia catiónica se usa junto con un polímero aniónico soluble en agua que no presenta un peso molécula que es de al menos 50.000 dalton y que no presenta un valor de índice de carga de peso molecular que no es mayor que 10.000.

El componente de resistencia catiónico puede incluir cualquier resina de resistencia en estado húmedo de poliamida, que cuando se usa junto con un promotor funcional, exhibe propiedades mejoradas a la hora de conferir resistencia en estado húmedo. Resinas de poliamida-epiclorhidrina termoestables catiónicas útiles incluyen un producto de reacción polimérico soluble en agua de epiclorhidrina y poliamida procedente de una polialquilenpoliamina y un ácido dicarboxílico alifático saturado C<sub>3</sub>-C<sub>1</sub>, un ácido dicarboxílico aromático, ácido oxálico o urea. En la preparación de estas resinas catiónicas termoestables, en primer lugar el ácido dicarboxílico reaccionan con la polialquilenpoliamina en condiciones que producen una poliamida soluble en agua que contiene grupos recurrentes:



en la que n y x son cada uno 2 ó más y R es el radical de hidrocarburo divalente del ácido dicarboxílico. Esta poliamida soluble en agua posteriormente reacciona con epiclorhidrina para formar la resina termoestable catiónicas y soluble en agua.

Otras patentes que muestran la preparación y/o el uso de resinas de aminopoliamida-epiclorhidrina en aplicaciones de papel de resistencia en estado húmedo incluyen las patentes de EE.UU. Nos. 5.239.047, 2.296.154, 3.049.469, 3.058.873, 3.066.066, 3.125.552, 3.186.900, 3.197.427, 3.224.986, 3.224.990, 3.227.165, 3.240.664, 3.813.362, 3.778.339, 3.733.290, 3.227.671, 3.239.491, 3.240.761, 3.248.280, 3.250.664, 3.311.594, 3.329.657, 3.332.834, 3.332.901, 3.352.833, 3.248.280, 3.442.754, 3.459.697, 3.483.077, 3.069.126 y 4.714.736; las patentes británicas 1.073.444 y 1.218.394; la patente finlandesa 36 237 (CA65: 50534d); la patente francesa 1.522.583 (CA 71: 82835d); las patentes alemanas 1.906.561 (CA 72: 45235h), 2.938.588 (CA 95: 9046t), 3.323.732 (CA 102: 151160c); las patentes japonesas 7027.833 (CA 74: 4182 m), 71 08.875 (CA 75: 49990k), 71 12.083 (CA 76y:

115106a); 71 12,088 (CA 76: 115107b), 71 36.485 (CA 77: 90336f); la solicitud de patente holandesa 6.410.230 (CA63; P5858h); la patente sudafricana 68 05.823 (CA 71: 114420h); y la patente sueca 219;230 (CA70: 20755y).

5 Otros agentes de resistencia catiónicos apropiados incluyen polivinilamidas catiónicas apropiadas para la reacción con glioxal, incluyendo las que se producen por medio de copolimerización de una vinilamida soluble en agua con un monómero catiónico soluble en agua y de vinilo cuando se disuelve en agua, por ejemplo, 2-vinilpiridina, cloruro de 2-vinil-N-metilpiridinio, cloruro de dialildimetilamonio, cloruro de (p-vinilfenil)-trimetilamonio, acrilato de 2-(dimetilamino)etilo y cloruro de metacrilamidapropiltrimetil amonio.

10 De manera alternativa, se pueden producir polímeros catiónicos glioxilados a partir de polivinilamidas no iónicas por medio de conversión de parte de los sustituyentes de la amida (los que no son iónicos) en sustituyentes catiónicos. Se puede producir dicho polímero por medio de tratamiento de poliacrilamida con un hipohalito de metal alcalino, en el que parte de los sustituyentes de amida son degradados por medio de reacción de Hofmann hasta dar sustituyentes de amina catiónica (véase la patente de EE.UU. N<sup>o</sup>. 2.729.560). Otro ejemplo es la proporción molar de 90:10 de copolímero de acrilamida: p-clorometil estireno que se convierte hasta el estado catiónico por medio de cuaternización de los sustituyentes de clorometilo con trimetilamina. Se puede sustituir la trimetilamina en parte o en 15 la totalidad con trietanolamina u otras aminas terciarias solubles en agua. De manera alternativa, se pueden preparar polímeros catiónicos glioxilados por medio de polimerización de un amina terciaria de vinilo soluble en agua (por ejemplo, acrilato de dimetilaminoetilo o vinilpiridina) con un monómero de vinilo soluble en agua que se puede copolimerizar con la misma, por ejemplo acrilamida, formando de este modo un polímero catiónico soluble en agua. Los grupos de amina terciaria se pueden convertir posteriormente en grupos de amonio cuaternario por medio de reacción con cloruro de metilo, sulfato de dimetilo, cloruro de bencilo y similares, de manera conocida, y 20 produciendo de este modo una mejora de las propiedades catiónicas del polímero. Además, se puede obtener poliacrilamida catiónica por medio de reacción con una pequeña cantidad de cloruro de glucildimetilamonio.

25 El promotor funcional y el componente de resistencia catiónico se usan en cantidades suficientes para mejorar la resistencia en estado húmedo del producto de papel. La cantidad específica y el tipo de promotor funcional y componente de resistencia catiónico dependen de, entre otras cosas, del tipo de propiedades de la pulpa. La proporción de promotor funcional con respecto a componente de resistencia catiónico puede variar desde 1/20 a 1/1, preferentemente de 2/1 a 1/10, y más preferentemente de aproximadamente 1/4.

30 La invención se usa en suspensiones para preparar cartón, papel fino, papel higiénico, papel tisú y productos de papel para periódico. Las aplicaciones de cartón seco incluyen cartón para forro, cartón medio, cartón de blanqueo y productos de cartón corrugado.

35 Los productos de cartón generados de acuerdo con la invención pueden contener materiales auxiliares conocidos que se pueden incorporar al producto de papel tal como una lámina de papel o cartón mediante adición a la pasta papelera en el extremo húmedo, directamente sobre el papel o cartón o en un medio líquido, por ejemplo, una solución de almidón, que posteriormente se usa para impregnar una lámina de papel o cartón. Ejemplos representativos de agentes auxiliares incluyen desespumantes, bactericidas, pigmentos, filtros y similares.

40 Cuando se usa, la invención proporciona un procedimiento para conferir resistencia en estado húmedo a un producto de papel como se define en las reivindicaciones adjuntas. El procedimiento implica añadir una cantidad mejoradora de resistencia en estado húmedo de un polímero aniónico soluble en agua que presenta un peso molecular de 50.000 dalton hasta 500.000 dalton y un valor de índice de carga de peso molecular de más que 10.000 y menos que 500000 de suspensión de pasta papelera. De manera general, el componente de resistencia catiónico y el promotor funcional se añaden cada uno a una suspensión acuosa diluida de pasta papelera y posteriormente se someta la pasta papelera a laminado y se seca de forma conocida. Preferentemente, el componente de resistencia catiónico y el promotor funcional se añaden en las soluciones acuosas diluidas. Más particularmente, el componente de resistencia catiónico y el promotor funcional, de manera deseable, se añaden a la suspensión en forma de 45 soluciones acuosas diluidas con concentraciones de sólidos que son de al menos 0,2 %, preferentemente de 1,5 a 0,5 %. De manera general, el componente de resistencia catiónico se añade antes que el promotor funcional, pero no tiene por qué ser así. El sistema de fabricación de papel (suspensión de pasta papelera y agua de dilución) puede ser ácido, neutro o alcalino. El intervalo de pH preferido es de 4,5 a 8. Se puede usar el agente de resistencia catiónico con agentes de comportamiento catiónico tales como almidón catiónico.

50 Las dosificaciones a las cuales se añaden el promotor funcional y el componente de resistencia catiónico varían, dependiendo de la aplicación. De manera general, la dosificación del promotor funcional será de al menos 0,045 kilogramos/tonelada (0,005 % en peso). La dosificación de promotor funcional puede variar de 0,045 kilogramos/tonelada (0,005 % en peso) hasta 9,07 kilogramos/tonelada (1 % en peso), o desde 1,36 kilogramos/tonelada (0,15 % en peso) hasta 9,07 kilogramos/tonelada (0,75 % en peso), o desde 1,81 kilogramos/tonelada (0,2% en peso) hasta 9,07 kilogramos/tonelada (0,75 % en peso), o desde 0,90 kilogramos/tonelada (0,1 % en peso) hasta 2,26 kilogramos/tonelada (0,25 % en peso). La dosificación a la cual se añade el componente de resistencia catiónico es, de manera general, al menos 0,045 kilogramos/tonelada (0,005 % en peso). La dosificación del componente de resistencia catiónico puede variar de 0,045 kilogramos/tonelada (0,005 % en peso) hasta 45,30 kilogramos/tonelada (5 % en peso), o desde 2,26 kilogramos/tonelada (0,25 % en peso) hasta 22,67 kilogramos/tonelada (2,5 % en peso), o desde 4,53 kilogramos/tonelada (0,5 % en peso) hasta 13,60 60 kilogramos/tonelada (2,5 % en peso), o desde 4,53 kilogramos/tonelada (0,5 % en peso) hasta 13,60

kilogramos/tonelada (1,5 % en peso), o desde 4,53 kilogramos/tonelada (0,5 % en peso) hasta 10,88 kilogramos/tonelada (1,2 % en peso).

No se entiende por qué motivo el promotor funcional resulta eficaz. Sin pretender quedar ligado a teoría alguna, se especula que la carga sobre la fibra de celulosa resulta crítica la hora de determinar la eficacia del agente de resistencia en estado húmedo de poliamida. También se especula con que cuando se añade el promotor aniónico sobre la suspensión de pasta papelera (suministro), el cambio de fibra se hace aniónico, convirtiéndolo en más receptivo con respecto al agente adicional de resistencia catiónico. Además se especula con que el polímero aniónico que tiene un peso molecular y un valor de índice de carga de peso molecular de acuerdo con el promotor funcional de la invención es relativamente más compatible, desde el punto de vista físico, con el suministro (estructuralmente superior), en condiciones en las cuales se usa el componente de resistencia catiónico.

La invención proporciona beneficios valiosos para la industria. La presente invención, dependiendo de la aplicación, puede proporcionar un valor excepcional de resistencia a la tracción en húmedo al producto de papel. La invención también puede permitir el uso de dosificaciones menores de resina de poliamida, disminuyendo de este modo los niveles de compuestos orgánicos volátiles no deseados (VOC) y de dicloropropanol (DCP). La eficacia del promotor funcional reduce sustancialmente o elimina la necesidad de usar carboximetilcelulosa, y de este modo evita las desventajas de usar carboximetilcelulosa. El promotor funcional es sintético y, por tanto, se pueden controlar la carga y el peso molecular. De igual forma, es una solución de "bombeo y listo", y de este modo es una solución práctica flexible. La invención también puede resultar eficaz a una dosificación menor que la carboximetilcelulosa y resulta un agente de control de carga más eficaz. Aunque la invención resulta útil a la hora de conferir resistencia en estado húmedo a productos de papel, la invención también puede conferir resistencia en seco a los productos de papel.

A continuación, se describe la invención en los siguientes ejemplos ilustrativos, cuyas partes y porcentajes están en peso a menos que se especifique lo contrario.

## Ejemplos

### Ejemplo 1

#### Preparación de un poliacrilamida<sub>50</sub>-co ácido acrílico

Se introdujeron 28,93 partes de ácido acrílico, 53,15 partes de acrilamida (solución de 53,7 % en agua), 0,06 partes de sal de disodio de ácido etilendiaminotetracético y 17,9 partes de agua en un recipiente "A" y se agitó. Se ajustó el pH de la mezcla resultante hasta pH 4,0 usando sosa cáustica. Se introdujeron 0,28 partes de persulfato de amonio en agua en el recipiente "B" y se introdujeron 0,84 partes de metabisulfito de sodio en solución en agua en el recipiente "C". Se introdujeron 119,76 partes en la parte baja del reactor y se agitó. Se puso la parte baja a reflujo y se cargaron los recipientes A, B y C en el reactor de forma continua durante un período de 72 minutos. Se continuó el reflujo durante 30 minutos después de haber completado las cargas. El peso molecular del polímero fue de aproximadamente 111.000 dalton. La carga del polímero fue de aproximadamente 50 %.

### Ejemplo 2

#### Preparación de Poli(acrilamida-ácido co-acrílico) glioxilada

Se introdujeron 100,00 partes de solución de polímero del Ejemplo 1 en un recipiente de reacción y se agitó. Se introdujeron 18,85 partes de glioxal (solución al 40 %, en agua) y se introdujeron 64,40 partes de agua en un recipiente de reacción y se ajustó el pH hasta 8,5 usando sosa cáustica. Cuando la viscosidad de la reacción alcanzó 26-28 segundos en un copa Shell N<sup>o</sup>. 3, se interrumpió la reacción con ácido sulfúrico hasta pH 2,9-3,1. La carga del polímero fue de aproximadamente 50 %.

### Ejemplo 3

#### Preparación de terpolímeros de acrilamida glioxilada-ácido itacónico-cloruro de dialildimetil amonio

Se introdujeron 100 partes de acrilamida (52,7 %), 10,6 partes de ácido itacónico (99 %), 3,13 partes de cloruro de dialildimetilamonio (58,5 %) en un primer recipiente. Posteriormente se introdujo agua en el primer recipiente de reacción y se diluyó la disolución hasta un 26 % de sólidos, y a continuación se agitó la solución y se purgó con nitrógeno. Se introdujeron 5,69 partes de 2-mercaptoetanol (98 %) en un primer recipiente de reacción y se agitó. Se introdujeron 9,32 partes de persulfato de amonio (13,3 %) en el primer recipiente y se mantuvo a una temperatura 70 °C. Se introdujeron 29,1 partes de cada uno de las soluciones (2%) de persulfato de amonio y metabisulfito de sodio en el primer recipiente durante una hora. Se calentó la mezcla durante una hora tras completarse la reacción. Posteriormente, se introdujeron 150 partes de la presente cadena principal de polímero en un segundo recipiente de reacción y se agitó. Se introdujeron 58,1 partes de agua y 37,2 partes de glioxal (40 %) en el segundo recipiente de reacción. Se ajustó el pH hasta 8,3 usando sosa cáustica. A una viscosidad de copa Shell de 26-27 segundos, se redujo el pH hasta 2,9-3,1 usando ácido sulfúrico.

**Ejemplos 4-16**

Evaluación de la resistencia en estado húmedo

Para evaluar la resistencia en estado húmedo del componente de resistencia catiónico sin uso de un promotor funcional de acuerdo con la invención, se puso en práctica el siguiente procedimiento. Se ajustó el pH hasta 7,5 de 1667 g de suministro de madera dura/madera blanda 50/50 de consistencia 0,6 % que contenía 200 ppm de sulfatos y 50 ppm de calcio, usando hidróxido de sodio. Se mezcló una solución diluida de resina de poliamida en el interior de una suspensión de pasta papelera a un nivel de dosificación de 4,53 kilogramos/tonelada (0,5 % en peso) durante 30 segundos. Para evaluar la resistencia a la tracción en húmedo del producto de papel formado, se formaron láminas a mano de 2,8 g, cada una de ellas con forma de cuadrado que presentaba un borde de 8 pulgadas, 64 pulgadas cuadradas (416 cm<sup>2</sup>), a partir de cada lote usando un dispositivo de conformación de láminas hechas a mano Noble & Wood. Se prensaron las láminas conformadas entre fieltros en la cuna de entrada de los rodillos de prensado, y posteriormente se secaron en tambor en un dispositivo de secado rotatorio durante un minuto a 240 °F (116 °C). Se acondicionaron las láminas a 73 °F (23 °C) y humedad relativa de 50 % antes de medir la tracción en húmedo usando un dispositivo de ensayo de tracción de Thwing-Albert. Se determinó la resistencia a la tracción en húmedo del papel.

Para evaluar el modo en el que el promotor funcional con diferentes propiedades de peso molecular y de carga impacta sobre la resistencia en estado húmedo del producto de papel, se repitió el procedimiento descrito anteriormente, exceptuando que se añadieron las soluciones diluidas que contenían polímeros aniónicos indicadas a continuación en las Tablas 1 y 2 durante 30 segundos una vez que se había añadido la resina de poliamida. Se preparó cada polímero aniónico usando el mismo procedimiento general que en el Ejemplo 1, y se ajustaron las proporciones de monómero y catalizador de manera apropiada para producir un polímero aniónico que presentaba el peso molecular y el valor de índice de carga de peso molecular deseados.

La Tabla 1 siguiente indica las dosificaciones del agente de resistencia catiónico (PAE), el polímero aniónico y el peso molecular (MW) de los polímeros aniónicos para los Ejemplos 4-16. Las dosificaciones se proporcionan en (kilogramos/tonelada) y (% en peso).

Tabla 1

Ejemplo	Dosificación de PAE kilogramos/tonelada (% en peso)	Dosificación de Polímero Aniónico kilogramos/tonelada (% en peso)	Polímero Aniónico (MW)
4*	4,53(,5)	0	N/A**
5*	4,53(,5)	0,90(,1)	5.000
6*	4,53(,5)	0,90(,1)	10.000
7	4,53(,5)	0,90(,1)	250.000
8*	4,53(,5)	1,36(,15)	5.000
9*	4,53(,5)	1,36(,15)	10.000
10	4,53(,5)	1,36(,15)	250.000
11*	4,53(,5)	1,81(,2)	5.000
12*	4,53(,5)	1,81(,2)	10.000
13	4,53(,5)	1,81(,2)	250.000
14*	4,53(,5)	2,26(,25)	5.000
15*	4,53(,5)	2,26(,25)	10.000
16	4,53(,5)	2,26(,25)	250.000
* no de acuerdo con la invención			
** no aplicable			

La Tabla 2 recoge la carga de polímero aniónico, valor de índice de peso molecular, la resistencia a la tracción en húmedo y la mejora de la resistencia en estado húmedo que se consiguió en los Ejemplos 4-16.

Tabla 2

Ejemplo	% en moles de carga de polímero aniónico	Valor de Índice de Carga de MW	Resistencia a la tracción en húmedo	% de mejora de la resistencia en estado húmedo
4*	n/A	n/A	3,90	n/A
5*	8	400	3,84	-2
6*	70	7000	3,79	-3
7	8	20.000	4,30	10
8*	8	400	3,95	1
9*	70	7.000	3,28	-16
10	8	20.000	4,20	8
11*	8	400	4,07	4
12*	70	7.000	3,56	-9
13	8	20.000	4,44	14
14*	8	400	3,90	0
15*	70	7.000	3,46	-11
16	8	20.000	4,21	8
no de acuerdo con la invención				

- 5 Los resultados indican que, para un ensayo dado a una dosificación específica, los ensayos en los que el polímero aniónico soluble en agua que presenta un peso molecular de al menos 50.000 dalton y un valor de índice de carga de peso molecular mayor que 10.000 (promotor funcional) exhibieron mejores resultados que los sistemas que usaron un polímero aniónico soluble en agua que presentaba un peso molecular menor que 50.000 dalton y un valor de índice de carga de peso molecular que fue menor que 10.000. De hecho, los polímeros aniónicos de bajo peso molecular (5.000-10.000 dalton) a través de un intervalos de cargas dieron lugar a un pobre promoción y en algunos casos incluso presentaron un impacto negativo sobre la resistencia en estado húmedo. A la vista de lo que se sabe en la técnica, no cabría esperar dichos resultados.

#### Ejemplos 17-23

- 15 Se ajustó el pH a 7,5 de 1667 g de suministro de madera dura/madera blanda de 50/50 de consistencia 0,6 % que contenía 200 ppm de sulfatos y 50 ppm de calcio, usando hidróxido de sodio. Se mezcló la solución diluida de resina de poliamida con la suspensión de pasta papelera a un nivel de dosificación de 7,25 kilogramos/tonelada (0,8 % en peso) durante 30 segundos.

- 20 Para evaluar la resistencia a la tracción en húmedo del producto de papel formado, se formaron láminas a mano de 2,8 g, cada una de ellas de 64 pulgadas cuadradas (416 cm<sup>2</sup>), no de acuerdo con la invención, a partir de cada lote usando un dispositivo de conformación de láminas hechas a mano Noble & Wood. Se prensaron las láminas conformadas entre fieltros en la cuna de entrada de los rodillos de prensado, y posteriormente se secaron en tambor en un dispositivo de secado rotatorio durante un minuto a 240 °F (116 °C). Se acondicionaron las láminas a 73 °F (23 °C) y humedad relativa de 50 % antes de medir la tracción en húmedo usando un dispositivo de ensayo de tracción de Thwing-Albert. Se determinó la resistencia a la tracción en húmedo del papel.

- 25 Para evaluar el efecto de la adición de promotores funcionales que presentaban diferentes pesos moleculares y diferentes valores de índice de carga de peso molecular, se repitió el procedimiento descrito anteriormente, exceptuando que se añadieron soluciones diluidas que contenían el polímero aniónico indicado anteriormente durante 30 segundos una vez que se había añadido la resina de poliamida.

Se preparó el polímero aniónico usando el mismo procedimiento general que en el Ejemplo 1, y se ajustaron las



proporciones del monómero y el iniciador de manera apropiada para producir un polímero aniónico que presentaba el peso molecular y el valor de índice de carga de peso molecular deseados.

La tabla 3 siguiente recoge las dosificaciones del agente de resistencia catiónico (PAE), el polímero aniónico y el peso molecular (MW) de los polímeros aniónicos de los Ejemplos 17-23. Las dosificaciones se aportan en (kilogramos/tonelada) y en % en peso.

5

Tabla 3

Ejemplo	Dosificación de PAE kilogramos/tonelada (% en peso)	Dosificación de polímero aniónico en kilogramos/tonelada (% en peso)	Polímero aniónico (MW)
17*	7,25(,8)	0	N/A
18*	7,25(,8)	1,81(,2)	50.000
19	7,25(,8)	1,81(,2)	50.000
20	7,25(,8)	1,81(,2)	100.000
21	7,25(,8)	1,81(,2)	100.000
22	7,25(,8)	1,81(,2)	200.000
23	7,25(,8)	1,81(,2)	200.000
* no de acuerdo con la invención			

La Tabla 4 recoge la carga de polímero aniónico, el valor de índice de peso molecular, la resistencia a la tracción en húmedo y la mejora de resistencia en estado húmedo que se consiguió en los Ejemplos 17-23.

10

Tabla 4

Ejemplo	% en moles de Polímero aniónico (carga)	Valor de índice de carga de MW	Tracción en húmedo	% de mejora de resistencia en estado húmedo
17*	n/A	n/A	3,69	0
18*	20	10.000	4,11	11
19	50	25.000	4,43	20
20	20	20.000	4,27	16
21	50	50.000	4,55	23
22	20	40.000	4,51	22
23	50	100.000	4,49	22
* no de acuerdo con la invención				

Estos ejemplos muestran que el uso del sistema en el que el polímero que presenta un peso molecular medio de al menos aproximadamente 50.000 dalton y un valor de índice de carga de peso molecular de más que 10.000 (promotor funcional) confirió una resistencia en estado húmedo más importante que el sistema que no contenía promotor funcional. De manera remarcable, cuando el peso molecular del polímero aniónico fue de aproximadamente 50.000, la mejora de la resistencia en estado húmedo prácticamente fue el doble cuando la carga del polímero aniónico aumentó desde 20 a 50 % en moles.

15

#### Ejemplos 24-27

##### Promoción de poliamida con poli(acrilamida-ácido co-acrílico) glioxilado

20

El presente ejemplo muestra promotores funcionales de poli(acrilamida-ácido co-acrílico) glioxilado de una carga específica que mejora las propiedades de resistencia en estado húmedo de una resina de poliamida. Se prepararon los polímeros usando el mismo procedimiento general que en el Ejemplo 2, ajustando las proporciones de

5 monómero y iniciador de manera apropiada para obtener un % de carga que se indica a continuación en las Tablas 5 y 6. El peso molecular de la cadena principal antes del glioxilación fue de aproximadamente 30.000 daltons en estos ejemplos. Los pesos moleculares de pos-glioxilación fueron mucho mayores, de aproximadamente 1.500.000 dalton. Se completaron los estudios de promoción en láminas hechas a mano usando un suministro de madera dura/madera blanda de 50/50 a un pH de 7,5 y en una base en peso de 22,67 kilogramos/tonelada.

Se promovió el agente de resistencia en estado húmedo de poliamida usando un copolímero de poli(acrilamida-ácido co-acrílico) glioxalado de carga específica.

10 La Tabla 5 siguiente indica las dosificaciones del agente de resistencia catiónico (PAE), el polímero aniónico y el peso molecular (MW) de los polímeros aniónicos para los Ejemplos 24-27. Las dosificaciones se proporcionan en kilogramos/tonelada y en % en peso (% en peso).

Tabla 5

Ejemplo	Dosificación de PAE en kilogramos/tonelada (% en peso)	Dosificación de polímero aniónico kilogramos/tonelada (% en peso)	Polímero aniónico (MW)
24*	9,07(1)	0	N/A
25*	7,25(8)	1,81(,2)	1.500.000
26*	7,25(8)	1,81(,2)	1.500.000
27*	7,25(8)	1,81(,2)	1.500.000
* no de acuerdo con la invención			

La Tabla 6 recoge la carga de polímero aniónico, el valor de índice de peso molecular y la mejora de resistencia en estado húmedo que se logró en los Ejemplos 24-27.

15

Tabla 6

Ejemplo	% en moles de carga de polímero aniónico	Valor de índice de carga de MW	Resistencia a la tracción en húmedo	mejora de resistencia en estado húmedo (%)
24	N/A	n/A	3,53	0
25	10	150.000	3,76	7
26	20	300.000	4,07	15
27	30	450.000	4,07	15

20 Los datos anteriores muestran que los promotores funcionales de poli(acrilamida aniónico) glioxalados promueven de manera eficaz las propiedades mejoradoras de la resistencia de los agentes de resistencia en estado húmedo de poliamida. Cuando aumenta la carga del polímero aniónico desde 10 a 20 ó 30 %, respectivamente, la mejora de la resistencia en estado húmedo del papel es más que el doble.

Aunque se ha descrito la presente invención con detalla haciendo referencia a varias de sus versiones preferidas, son posibles otras variaciones.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar un producto de papel mediante la adición, sobre una suspensión de pasta papelerera que contiene un substrato fibroso, de componentes de resistencia de papel que comprenden un agente catiónico de resistencia en estado húmedo y un polímero aniónico soluble en agua que mejora la resistencia en estado húmedo, en el que la suspensión que contiene el substrato fibroso es una suspensión de pasta papelerera fina, una suspensión de pasta papelerera para papel de periódico, una suspensión de pasta papelerera para cartón, una suspensión de pasta papelerera para papel higiénico o una suspensión de pasta papelerera para papel tisú, y el polímero aniónico soluble en agua presenta un peso molecular que varía de 50 000 dalton a 500 000 dalton y un valor de índice de carga de peso molecular mayor que 10.000 y menor que 500.000.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el peso molecular varía de 50.000 a 250.000 dalton.
3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el peso molecular varía de 50.000 a 100.000 dalton.
4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el peso molecular varía de 300.000 a 250.000 dalton.
5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que valor de índice de carga de peso molecular varía de 10.000 a 100.000.
6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que valor de índice de carga de peso molecular varía de 25.000 a 100.000.
7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el polímero aniónico se encuentra en solución.
8. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el polímero aniónico se escoge entre el grupo que consiste en copolímeros de acrilamida-ácidos acrílicos, copolímeros de ácido metacrílico, copolímeros que presentan acrilatos de alquilo y ácido acrílico, copolímeros de metacrilatos de alquilo y ácido acrílico, copolímeros de acrilato de hidroxialquiloaniónicos, copolímeros de metacrilato de hidroxialquilo, copolímeros de éteres de alquilo y vinilo y ácido acrílico, polímeros aniónicos preparados por medio de hidrólisis de un polímero de acrilamida, polímeros aniónicos preparados por medio de polimerización (i) de ácido (metil)acrílico, (ii) sales de ácido (metil)acrílico, (iii) sulfonato de 2-acrilamido-2-metilpropano, (iv) sulfoetil(met)acrilato, (v) ácido vinilsulfónico, (vi) ácido estiren sulfónico, (vii) ácidos dibásicos, (viii) sales de los monómeros anteriores y sus mezclas, y polímeros aniónicos preparados con agentes de reticulación.
9. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el agente catiónico de resistencia en estado húmedo es (i) una resina de resistencia de poliamida, (ii) un polímero catiónico glioxilado o (iii) una resina de resistencia de poliamida y un almidón catiónico.
10. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el polímero aniónico y el agente catiónico de resistencia en estado húmedo se encuentran presentes con una proporción de polímero aniónico con respecto a agente de resistencia catiónico en húmedo que varía de 1/20 a 1/1.
11. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el polímero aniónico se añade a la suspensión a una dosificación de al menos 0,045 kilogramos/tonelada y el agente catiónico de resistencia en estado húmedo se añade a la suspensión a una dosificación de al menos 0,045 kilogramos/tonelada.
12. El uso de un polímero aniónico soluble en agua que presenta un peso molecular de 50.000 dalton a 500.000 dalton y un valor de índice de carga de peso molecular de 10.000 a 500.000, junto con un agente catiónico de resistencia en estado húmedo, para preparar un producto de papel que presenta una mejor resistencia en estado húmedo, siendo el producto papel fino, papel para periódico, cartón, papel higiénico o papel tisú.
13. El uso de la reivindicación 12, en el que el polímero aniónico se encuentra en solución.
14. El uso de la reivindicación 12, en el que el polímero aniónico se escoge entre el grupo que consiste en copolímeros de acrilamida-ácidos acrílicos, copolímeros de ácido metacrílico, copolímeros que presentan acrilatos de alquilo y ácido acrílico, copolímeros de metacrilatos de alquilo y ácido acrílico, copolímeros de acrilato de hidroxialquiloaniónicos, copolímeros de metacrilato de hidroxialquilo, copolímeros de éteres de alquilo y vinilo y ácido acrílico, polímeros aniónicos preparados por medio de hidrólisis de un polímero de acrilamida, polímeros aniónicos preparados por medio de polimerización (i) de ácido (metil)acrílico, (ii) sales de ácido (metil)acrílico, (iii) sulfonato de 2-acrilamido-2-metilpropano, (iv) sulfoetil(met)acrilato, (v) ácido vinilsulfónico, (vi) ácido estiren sulfónico, (vii) ácidos dibásicos, (viii) sales de los monómeros anteriores y sus mezclas, y polímeros aniónicos preparados con agentes de reticulación.
15. Un producto de papel que se puede obtener por medio del procedimiento de la reivindicación 1, que comprende un substrato fibroso y componentes de resistencia de papel que se añaden a la suspensión de pasta papelerera durante la fabricación del producto de papel, consistiendo sustancialmente dichos componentes de resistencia de papel en un agente catiónico de resistencia en estado húmedo y un polímero aniónico, soluble en agua mejorador de la resistencia en estado húmedo, en el que el polímero aniónico presenta un peso molecular que varía de 50 000

dalton a 500 000 dalton y un valor de índice de carga de peso molecular de más que 10 000 y menos que 50 000, y el substrato fibroso, el agente catiónico de resistencia en estado húmedo y el polímero aniónico se encuentran presentes como producto de reacción, siendo el producto papel fino, papel para periódico, cartón, papel higiénico o papel tisú.

- 5 16. El producto de papel de la reivindicación 15, en el que el polímero aniónico presenta un peso molecular que varía de 50.000 a 250.000 dalton.
17. El producto de papel de la reivindicación 15, en el que el polímero aniónico presenta un peso molecular que varía de 50.000 a 100.000 dalton.
- 10 18. El producto de papel de la reivindicación 15, en el que el polímero aniónico presenta un peso molecular que varía de 300.000 a 500.000 dalton.
19. El producto de papel de la reivindicación 15, en el que el polímero aniónico presenta un valor de índice de carga de peso molecular que varía de 10.000 a 100.000 dalton.
20. El producto de papel de la reivindicación 15, en el que el polímero aniónico presenta un valor de índice de carga de peso molecular que varía de 25.000 a 100.000 dalton.
- 15 21. El producto de papel de la reivindicación 15, en el que el agente catiónico de resistencia en estado húmedo es (i) una resina de resistencia de poliamida o (ii) un polímero catiónico glioxilado o (iii) una resina de resistencia de poliamida y un almidón catiónico.
- 20 22. El producto de papel de la reivindicación 15, en el que el polímero aniónico se escoge entre el grupo que consiste en copolímeros de acrilamida-ácidos acrílicos, copolímeros de ácido metacrílico, copolímeros que presentan acrilatos de alquilo y ácido acrílico, copolímeros de metacrilatos de alquilo y ácido acrílico, copolímeros de acrilato de hidroxialquiloaniónicos, copolímeros de metacrilato de hidroxialquilo, copolímeros de éteres de alquilo y vinilo y ácido acrílico, polímeros aniónicos preparados por medio de hidrólisis de un polímero de acrilamida, polímeros aniónicos preparados por medio de polimerización (i) de ácido (metil)acrílico, (ii) sales de ácido (metil)acrílico, (iii) sulfonato de 2-acrilamido-2-metilpropano, (iv) sulfoetil(met)acrilato, (v) ácido vinilsulfónico, (v) ácido estiren sulfónico, (vi) ácidos dibásicos, (vii) sales de los monómeros anteriores y sus mezclas, y polímeros aniónicos preparados con agentes de reticulación.
- 25 23. El producto de la reivindicación 15, en el que el polímero aniónico y el agente catiónico de resistencia en estado húmedo se encuentran presentes con una proporción de polímero aniónico con respecto a agente catiónico de resistencia en estado húmedo que varía de 1/20 a 1/1.