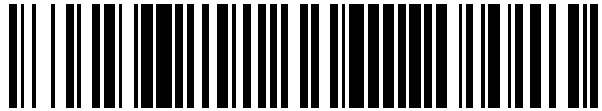


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 430 317**

51 Int. Cl.:

**D21H 21/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.03.2003 E 03714183 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2013 EP 1492925**

54 Título: **Proceso para incrementar la resistencia en seco del papel**

30 Prioridad:

**08.04.2002 US 118384**

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

**20.11.2013**

73 Titular/es:

**HERCULES INCORPORATED (100.0%)  
500 Hercules Road  
Wilmington, DE 19808, US**

72 Inventor/es:

**KLAISNER, CONSTANCE;  
VAN HANDEL, JOSEPH DONALD y  
GAST, JOHN C.**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 430 317 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

Proceso para incrementar la resistencia en seco del papel

**Campo de la invención**

5 Esta invención se refiere a procesos para incrementar la resistencia en seco del papel usando mezclas de resina aniónica de resistencia en seco y almidón catiónico o anfótero.

**Antecedentes de la invención**

10 En procesos de fabricación de papel, frecuentemente se añade almidón a la suspensión de fibras de pasta celulósica antes de la operación de formación de la hoja continua de papel para incrementar la resistencia final, particularmente la resistencia en seco del papel o cartón. El almidón se puede añadir en forma de suspensión de almidón no modificado ni cocido. Sin embargo, la adición en esta forma origina usualmente mala retención del almidón en el papel, hinchamiento incompleto de los gránulos de almidón y el correspondiente desarrollo de baja resistencia. Por lo tanto, la mayoría del almidón añadido a las suspensiones de pastas papeleras es almidón catiónico, que generalmente se prepara por reacción del almidón con un modificador catiónico, como cloruro de 2,3-epoxipropiltrimetilamonio. El almidón modificado catiónicamente se cuece para disolverlo y suministrarlo a la fábrica de papel en forma de solución con un contenido alto de sólidos (15-30%). En otros casos, el almidón modificado catiónicamente se suministra en forma de polvo seco y cocido *in situ* en la fábrica de papel para preparar una solución con un contenido bajo de sólidos (0,5-4,0%), que se añade después a la suspensión de pasta. Las moléculas de almidón catiónico se pueden adherir por atracción electrostática a las fibras de pasta de naturaleza aniónica y quedar así retenidas en la hoja continua húmeda de fibras y permanecer en el papel final.

20 Hay dos problemas importantes con almidones modificados catiónicamente utilizados como aditivos de suspensiones de pastas papeleras. El primero es que las moléculas de almidón catiónico pueden neutralizar la carga aniónica de las fibras de celulosa, limitando así la cantidad de almidón catiónico que puede ser añadido a la suspensión. Si se añade demasiado almidón catiónico y las fibras de pasta se vuelven catiónicas, sólo una porción del almidón añadido quedará retenido en la hoja continua de papel. El resto circulará en el sistema de aguas blancas de la máquina de papel y causará problemas como espuma, depósitos en la maquinaria de fabricación de papel y obturación de los fieltros usados para eliminar agua por prensado de la hoja continua húmeda de papel. Además, en el papel final no habrá beneficio alguno de resistencia adicional debido al almidón extra añadido porque éste no ha quedado retenido en la hoja continua.

30 Un segundo problema es que las fibras que se han vuelto catiónicas por adición excesiva de almidón catiónico a la suspensión de pasta no podrán adsorber otros aditivos catiónicos que se añaden comúnmente a la suspensión de pasta, como agentes de encolado, colorantes catiónicos, resina y fijadores adherentes catiónicos, resinas de resistencia en húmedo, resinas sintéticas de resistencia en seco y adyuvantes catiónicos de retención y drenaje. Debido a este problema, hay un límite superior de la cantidad de almidón que puede ser añadido. Este límite depende del nivel de la naturaleza aniónica de las fibras, densidad de carga catiónica del almidón y cantidad y tipo de otros aditivos catiónicos. Este límite está típicamente entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 2,5% en peso de almidón sobre base seca, basado en el peso de fibras secas de pasta. Para resolver este problema, los fabricantes de almidón han introducido almidones anfóteros (que contienen grupos funcionales catiónicos y aniónicos). Se ha encontrado que para que el almidón catiónico sea retenido eficazmente debe contener todavía una carga neta catiónica. Así, el límite superior de la cantidad de almidón anfótero que puede ser añadido para que no se presenten los problemas antes enumerados es mayor que el de almidones catiónicos no tratados, pero todavía hay un límite debido a la carga neta catiónica de los almidones anfóteros. Además, los almidones anfóteros son más difíciles de preparar y más costosos que los almidones catiónicos.

45 Otra clase de aditivos de resistencia del papel que pueden ser añadidos a la suspensión de fibras de pasta son resinas aniónicas de poli(acrilamidas). Las de más éxito comercial son productos de la reacción de ácido acrílico con acrilamida para formar una cadena lineal de acrilamida con grupos laterales aniónicos de ácido carboxílico. Estos productos también se pueden reticular por reacción con un agente de reticulación como, por ejemplo, metilenobis(acrilamida). Estos agentes aniónicos de resistencia en seco quedan retenidos muy poco en la suspensión de fibras a menos que se haga también una adición separada de un aditivo muy catiónico. Aditivos catiónicos son, por ejemplo, poli(cloruro de dialildimetilamonio), resinas de dimetilamina/epiclorhidrina, resinas de epiclorhidrina/poliamidoamina y polietilenimina. También se pueden usar compuestos de aluminio, como policloruro de aluminio, para retener aditivos aniónicos de resistencia en seco, pero normalmente son útiles sólo si el pH de la fabricación del papel es menor que 6,0 y preferiblemente menor que 4,5. También se ha ensayado almidón catiónico como adyuvante de retención de agentes aniónicos de resistencia en seco, pero no se ha demostrado que sean muy eficaces.

55 Generalmente se cree que, para retener eficazmente un agente aniónico de resistencia en seco, el fijador catiónico debe tener una densidad alta de carga catiónica para formar un punto localizado de carga catiónica muy alta en la superficie de las fibras como sitio de unión del aditivo aniónico de resistencia en seco. Típicamente los almidones catiónicos o anfóteros catiónicos netos tienen densidades de carga catiónica entre 0,10 y 0,5 miliequivalentes por

5 gramo de almidón, sobre base seca, y típicamente 0,20 miliequivalentes por gramo de almidón, sobre base seca. Estos valores son mucho menores que la densidad de carga de fijadores catiónicos sintéticos que tienen densidades de carga de 1,8 a 20,0 miliequivalentes por gramo, sobre base seca, y típicamente de 6,0 miliequivalentes por gramo, sobre base seca. Los compuestos de aluminio también presentan densidades altas de carga catiónica bajo condiciones ácidas apropiadas, aunque es difícil medirlas debido a la inestabilidad de estos compuestos en agua. Es práctica común añadir el fijador catiónico a la suspensión de fibras primero, como en la tina de máquina (última tina de alta consistencia antes de diluir la suspensión de pasta con aguas blancas de la máquina de papel), o a la bomba que alimenta la suspensión desde la tina de máquina, o a la caja de pasta (o caja niveladora de la presión) antes de diluir la suspensión de pasta de alta consistencia con aguas blancas de la máquina de papel. Después se añade el agente aniónico de resistencia en seco a la suspensión de pasta en un punto posterior del sistema, separado del fijador catiónico por un punto de mezclado como la bomba de pasta de la tina de máquina, la bomba del depurador centrífugo principal o la bomba de cabeza de máquina. Puntos adicionales para la resina aniónica de resistencia en seco incluyen todos los puntos de adición antes mencionados y, además, un punto anterior a la válvula de control del gramaje, aspiración de la bomba del depurador centrífugo principal, aspiración de la bomba de cabeza de máquina y puntos antes o después del depurador principal de la máquina.

Hay varios problemas que pueden surgir relativos al uso de agente aniónico de resistencia en seco y fijador catiónico. Primero, se debe controlar cuidadosamente la proporción de estos compuestos. Si se añade un exceso de agente aniónico de resistencia en seco, éste queda poco retenido y el exceso se mantiene en el circuito de aguas blancas de la máquina de papel causando espuma y depósitos. Si se añade demasiado fijador catiónico, puede cationizar en exceso las fibras y perjudicar la retención de todos los aditivos. Segundo, cambios en la calidad de la suspensión de pasta, del pH del sistema de la máquina de papel y de las proporciones de los diversos tipos de fibras papeleras afectarán a la proporción óptima de fijador catiónico a resina aniónica de resistencia en seco. Tercero, la determinación de la proporción apropiada de fijador a resina aniónica de resistencia en seco se debe hacer usando equipos sofisticados de ensayo, como un detector del flujo circulante o medidor del potencial zeta, que son instrumentos de laboratorio sensibles, sujetos a errores del operario y no totalmente adecuados para control de procesos industriales. Cuarto, el punto de adición de la resina aniónica de resistencia en seco y del fijador catiónico se debe seleccionar cuidadosamente para no interferir con o ser interferido por la adición de otros aditivos catiónicos y aniónicos en la corriente de la suspensión de pasta. Además, si el fijador catiónico se añade a la suspensión de pasta cerca del punto de adición de cargas inorgánicas, las partículas de las cargas adsorberán al fijador y lo retendrán.

La patente de Estados Unidos 4.643.801 se refiere a un aglutinante para uso en la fabricación de papel, que comprende un almidón catiónico y un copolímero aniónico de poliacrilamida. El proceso de fabricación de papel de la patente citada comprende mezclar una suspensión de pasta con almidón catiónico y añadir diversas cantidades de polímeros catiónicos a esta mezcla.

### 35 **Resumen de la invención**

Esta invención es un proceso para fabricar papel con mejor resistencia en seco, que comprende: (a) añadir a una suspensión acuosa de pasta papeleras una mezcla acuosa de resina aniónica de resistencia en seco y almidón catiónico o almidón anfótero que tenga una carga neta catiónica, en la que la proporción de resina de resistencia en seco a almidón catiónico o anfótero es tal que la mezcla acuosa tiene una carga neta catiónica, y (b) hacer una hoja continua y secar la suspensión de pasta tratada para formar papel. El papel producido por el proceso puede tener una resistencia en seco mayor que papel fabricado igual excepto en que la resina aniónica de resistencia en seco y el almidón catiónico o anfótero se hayan añadido por separado.

### **Descripción detallada de la invención**

45 Esta invención es una mejora con respecto a la práctica convencional de incorporar en el papel una resina de resina de resistencia en seco, siendo la mejora la adición de una mezcla de resina aniónica de resistencia en seco y almidón catiónico o anfótero que tenga una carga neta catiónica. La invención tiene diversas ventajas con respecto a la adición separada del almidón y la resina de resistencia en seco.

Primera, la resistencia en seco desarrollada es generalmente mayor usando la mezcla que cuando los aditivos se añaden a la suspensión de pasta por separado en las mismas cantidades. Segunda, la carga neta catiónica asegura excelente retención de los dos aditivos y evita los problemas asociados con una retención no deseada de cualquiera de los aditivos en el sistema de la máquina de papel. Tercera, no hay necesidad de añadir un fijador catiónico separado que añade costes y complejidad al uso de la resina aniónica de resistencia en seco. Cuarta, hay menos oportunidad de niveles de adición altos del fijador catiónico que causaría una cationización excesiva de las fibras y, así, se puede añadir más almidón sin causar problemas operativos. Quinta, se puede añadir al sistema de fabricación de papel más resina aniónica de resistencia en seco sin causar problemas operativos en la máquina de papel. Sexta, como se necesita determinar una sola vez en el laboratorio la proporción ideal de resina aniónica de resistencia en seco a almidón catiónico o anfótero y estos aditivos se añaden siempre a la máquina de papel en la misma proporción, no hay necesidad de un seguimiento constante de la carga de la suspensión de fibras papeleras como sería el caso cuando la resina aniónica de resistencia en seco se usara con un fijador catiónico. Séptima, como hay sólo una corriente de aditivo a añadir a la corriente de suspensión de pasta papeleras, hay menos

limitaciones cuando se añade la mezcla que cuando se añaden por separado dos aditivos con cargas diferentes opuestas. Octava, como hay menos posibilidad de cationizar en exceso las fibras con almidón catiónico que cuando éste se mezcla con resina aniónica de resistencia en seco, se puede emplear almidón catiónico no tratado menos costoso en lugar de almidón anfótero costoso.

5 La invención aquí descrita se puede aplicar a procesos para fabricar cualquier tipo de papel o cartón usando cualquier tipo de máquina de fabricación de papel o cartón. Ejemplos son papeles de impresión y de impresión y escritura, papeles estucados, papeles para publicaciones, papeles arte, papeles para títulos y documentos, papeles supercalandrados exentos de pasta mecánica, papel para guías telefónicas, papel revista, papeles para textos y cubiertas, papel para sacos, cartón de yeso, papel para tarjetas, papel para carpetas, papel compacto para cajas, 10 papel para ondular, cartones kraft estucados crudos y blanqueados, cartoncillo reciclado estucado y no estucado, papel para mandriles, cartón mate, productos moldeados de pasta, baldosas de techos y cartón aislante. Todos estos tipos se pueden beneficiar por tener mayor desarrollo de la resistencia y se fabrican usando un proceso de formación en húmedo en el que una suspensión de fibras se transforma en una hoja continua.

15 En el proceso de la invención se puede usar cualquiera de las fibras usuales de pasta usadas en la fabricación de los tipos antes relacionados de papel o cartón. Ejemplos típicos pero no exclusivos son pasta kraft cruda y blanqueada, pasta al bisulfito cruda y blanqueada, pasta mecánica, termomecánica y quimicotermodomecánica, pasta mecánica de desfibrador y pastas recicladas.

20 Los almidones para uso en la invención son almidones catiónicos y anfóteros, obtenidos por derivatización de cualquiera de los almidones disponibles fácilmente. Se prefieren almidones catiónicos. Cuando se use almidón anfótero, es necesario que la carga neta del almidón sea positiva. Ejemplos típicos pero no exclusivos de almidones que se pueden usar en la invención son almidón catiónico o anfótero de maíz, almidón céreo de maíz, almidón de patata, almidón de trigo, almidón de tapioca y almidón de arroz. Un almidón preferido es almidón catiónico reticulado de tapioca.

25 Las resinas aniónicas de resistencia en seco para uso en la invención son típicamente copolímeros que comprenden monómeros seleccionados del grupo que consiste en acrilamida, metacrilamida, ácido acrílico, ácido metacrílico y 2-acrilamido-2-metilpropanosulfonato sódico. Preferiblemente son copolímeros de acrilamida y ácido acrílico y tienen típicamente un peso molecular medio ponderal de 250.000 a 550.000 Da. También se pueden reticular en diversos 30 grados por incorporación de un monómero de reticulación, como metileno-bis(acrilamida). Se venden comercialmente en forma de polvos secos o de soluciones acuosas con contenidos típicos de sólidos de 20-22%. Los grupos funcionales ácido acrílico imparten a estos polímeros una carga aniónica en solución acuosa. La carga aniónica disminuye cuando el pH de la fabricación del papel se reduce fuera del intervalo de 8,5 a 3,9 debido a protonación de los grupos ácido acrílico. La densidad de carga aniónica a pH 4,0 es aproximadamente 0,7 miliequivalentes/gramo, sobre base seca, y se incrementa típicamente a aproximadamente 1,20 miliequivalentes/gramo, sobre base seca, a pH 8,0. Una resina aniónica preferida de resistencia en seco para uso en 35 la invención es un copolímero de monómeros que comprende acrilamida y ácido acrílico.

40 La preparación de la mezcla acuosa de almidón catiónico o anfótero y resina de resistencia en seco se puede realizar de diversas maneras. Se puede añadir la resina aniónica de resistencia en seco al almidón cocido diluido en un depósito mezclador con agitación adecuada y bombear la mezcla a la máquina de papel, o se puede bombear la resina aniónica de resistencia en seco y dosificarla con un caudalímetro o bomba de dosificación a una corriente de almidón cocido diluido que está siendo bombeado y dosificado a la máquina de papel, seguido por un mezclador en línea o dinámico de almidón. El mezclador en línea puede ser uno simple, como una tubería que contenga una longitud, codos o tes adecuadas para asegurar un mezclado adecuado. No hay requisito alguno del "tiempo de 45 agitación" para la mezcla antes de que ésta llegue al punto de adición a la suspensión de pasta. Alternativamente, también es posible mezclar el almidón seco y la resina seca de resistencia en húmedo en las cantidades deseadas y preparar después una solución acuosa de la mezcla.

50 En la práctica de la invención, la proporción de almidón catiónico o anfótero a resina aniónica de resistencia en seco será preferiblemente de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 40:1, más preferiblemente de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 20:1, sobre base seca. Preferiblemente se selecciona una proporción que origine una mezcla con una carga por lo menos ligeramente catiónica. Preferiblemente la mezcla acuosa de almidón y resina aniónica de resistencia en seco se añadirá a la suspensión de pasta en una cantidad tal que el nivel de almidón sea de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 2,25% en peso de fibras de pasta, sobre base seca, y más preferiblemente tal que el nivel sea de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,5% en peso. Igualmente, la mezcla acuosa de almidón y resina aniónica de resistencia en seco se añadirá preferiblemente a la suspensión de pasta en una cantidad tal que el nivel de resina aniónica de resistencia en seco sea de aproximadamente 0,05 a 55 aproximadamente 0,25% en peso de fibras de pasta, sobre base seca, y más preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,2% en peso.

#### Procedimientos

En los ejemplos de fabricación de papel presentados a continuación, la pasta papelera fue una mezcla de pastas kraft de coníferas y frondosas. La tina de pasta contenía la suspensión de pasta y caolín a un nivel de 10% en peso,

basado en el peso de pasta seca. En la aspiración de la bomba de cabeza de máquina se añadió alúmina a un nivel de adición de 0,5%. En la salida de la bomba de cabeza de máquina se añadió Perform<sup>®</sup> PC8713 (adyuvante de retención, disponible de Hercules Incorporated, Wilmington, Delaware) a un nivel de 0,01%. El agua dura tenía una dureza de 50 ppm y una alcalinidad de 25 ppm. La temperatura de la suspensión de pasta fue 50°C. El pH del sistema fue 4,5.

En los ejemplos en los que se utilizaron mezclas de almidón y resina aniónica de resistencia en seco, se mezclaron soluciones acuosas de los dos materiales en una "tubería T" que alimentaba al primer mezclador de la suspensión de pasta. En los ejemplos comparativos en los que se añadieron por separado almidón y resina aniónica de resistencia en seco, el almidón se añadió en el primer mezclador y la resina en el cuarto mezclador.

Se fabricó papel con un gramaje nominal de 65 g/m<sup>2</sup>. La temperatura del secador de la sección principal fue 80°C. En el papel fabricado se ensayó la resistencia a la tracción utilizando el método TAPPI T494 om-96 y la resistencia a la adhesión interna Scott usando el método TAPPI T569 pm-00.

La carga catiónica o aniónica de una mezcla de almidón anfótero y poli(acrilamida usada como resina aniónica de resistencia en seco se determinó usando el detector de flujo circulante Mutek PCD 03, fabricado por Mutek Analytic; Marieta, GA. El PCD 03 está compuesto de un cilindro de fondo cerrado hecho de poli(tetrafluoroetileno), un émbolo que se mueve con movimiento ascendente y descendente dentro del cilindro y un mecanismo para accionar el émbolo. El cilindro se llenó con 10 ml de un fluido y se puso en marcha el accionamiento eléctrico. Cuando el émbolo se mueve con movimiento ascendente y descendente dentro del cilindro, el fluido es forzado a moverse en dirección opuesta al émbolo. Se acoplaron electrodos cerca de la boca y fondo del cilindro a un circuito electrónico que mide un potencial eléctrico alterno débil. El potencial se amplifica y rectifica para producir una señal de salida de milivoltios, que indica la carga de las partículas dispersas en el fluido. Este instrumento se basa en el hecho de que la superficie de una partícula cargada en solución acuosa tiene cargas en su superficie. Próxima a la superficie está una capa "estática" o capa "Stern" que es de carga opuesta. Próxima a la capa estática" está la capa "difusa" de carga opuesta a la capa estática. El movimiento del émbolo del PCD barre la capa difusa y esta masa en movimiento de partículas cargadas puede ser medida por el potencial alterno entre los electrodos.

Después de colocar la muestra de fluido en el instrumento y determinar el potencial MV inicial, se valoró un reactivo de valoración de carga opuesta en la muestra del fluido mientras el émbolo continúa su movimiento ascendente y descendente. El reactivo normal catiónico de valoración fue poli(cloruro de dialildimetilamonio) (poliDADMAC) y el reactivo aniónico normal de valoración fue poli(vinilsulfonato potásico) (PESNA). El reactivo de valoración se añadió en forma de solución 0,001N. Se determinó la cantidad de reactivo de valoración requerido para llevar el potencial MV a cero y se multiplicó el resultado por 100 para dar los miliequivalentes de carga por litro de fluido.

Una unidad de funcionamiento similar al Mutek la suministra Chem Track y también es adecuada para usarla con esta invención.

Para determinar la carga de una solución de almidón, se dejó enfriar la solución de almidón cocido y se colocó en el instrumento. Como los almidones catiónicos y anfóteros usados como aditivo en la parte húmeda de la máquina de papel están cargados catiónicamente, se usó el reactivo de valoración aniónico para determinar el nivel de la carga catiónica. Se añadió después la poli(acrilamida aniónica (resina de resistencia en seco) a la solución de almidón catiónico o anfótero y se mezcló y después de determinó la carga de la mezcla como se ha descrito anteriormente. Esto permitió dibujar una curva del nivel de carga catiónica en función de la proporción de resina aniónica de resistencia en seco a almidón catiónico o anfótero. La cantidad de resina aniónica de resistencia en seco empleada fue tal que la mezcla resultante tenía una carga neta catiónica.

#### Materiales

La resina aniónica de resistencia en seco fue Hercobond<sup>®</sup> 2.000, un copolímero de acrilamida y ácido acrílico, disponible de Hercules Incorporated, Wilmington, Delaware.

El almidón anfótero fue Cato<sup>®</sup> 255 y el almidón catiónico fue Cato<sup>®</sup> 232, disponibles de Nacional Starch and Chemical Company, Bridgewater, New Jersey. Los dos son almidones basados en almidón céreo de maíz.

En la siguiente tabla 1 se presentan los resultados de los ejemplos 1-8 y de los ejemplos comparativos A-I. Los datos demuestran claramente la mejora de la resistencia en seco, particularmente de la resistencia a la adhesión interna Scott, cuando el almidón y la resina de resistencia en seco se mezclan antes de su adición a la suspensión de pasta.

Tabla 1

Ejemplos 1-8 y ejemplos comparativos A-I

Ejemplo	Almidón (nivel de adición, %)	Nivel de adición de Hercobond 2.000 (%)	Modo de adición	Gramaje del papel (g/m <sup>2</sup> )	Resistencia a la tracción en seco (kN/m)	Resistencia a la tracción en seco (kN/m) normalizada a un gramaje de 65 g/m <sup>2</sup>	Resistencia a la adhesión interna Scott (g/m <sup>2</sup> )
Comp.. A	0	0		69,17	2,67	2,51	179,89
Comp.. B	Cato 232 (1)	(0,1)	Separado	68,19	3,26	3,11	207,63
Comp. C	Cato 232 (1)	(0,1)	Separado	68,03	3,30	3,16	204,06
1	Cato 232 (1)	(0,1)	Premezclado	69,49	3,32	3,11	222,97
2	Cato 232 (1)	(0,1)	Premezclado	68,03	3,37	3,23	219,61
Comp. D	Cato 232 (1)	(0,2)	Separado	68,68	3,30	3,13	203,85
Comp. E	Cato 232 (1)	(0,2)	Separado	68,36	3,47	3,31	200,69
3	Cato 232 (1)	(0,2)	Premezclado	68,36	3,39	3,23	229,69
4	Cato 232 (1)	(0,2)	Premezclado	68,84	3,44	3,26	223,60
Comp. F	Cato 232(1)	(0,1)	Separado	69,49	3,34	3,13	215,19
Comp. G	Cato 255(1)	(0,1)	Separado	68,84	3,27	3,09	214,77
5	Cato 255 (1)	(0,1)	Premezclado	69,33	3,40	3,19	224,44
6	Cato 255 (1)	(0,1)	Premezclado	69,17	3,29	3,10	226,96
Comp. H	Cato 255 (1)	(0,2)	Separado	69,01	3,44	3,25	208,47
Comp. I	Cato 255 (1)	(0,2)	Separado	69,33	3,56	3,33	208,89
7	Cato 255 (1)	(0,2)	Premezclado	68,84	3,42	3,24	229,48
8	Cato 255 (1)	(0,2)	Premezclado	69,01	3,28	3,10	228,22

**REIVINDICACIONES**

1. Un proceso para fabricar papel con mejor resistencia en seco, que comprende:
  - (a) añadir a una suspensión acuosa de pasta papelera una mezcla acuosa de resina aniónica de resistencia en seco y almidón catiónico o anfótero que tiene una carga neta catiónica, en la que la proporción de resina de resistencia en seco a almidón catiónico o anfótero es tal que la mezcla acuosa tiene una carga neta catiónica, para formar una suspensión de pasta tratada, y en la que la resina aniónica de resistencia en seco es un copolímero aniónico de poli(acrilamida), y
  - (b) formar una hoja continua y secar la suspensión de pasta tratada para formar papel.
2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la resina aniónica de resistencia en seco es un copolímero de monómeros seleccionados del grupo que consiste en acrilamida, metacrilamida, ácido acrílico, ácido metacrílico y 2-acrilamido-2-metilpropanosulfonato sódico.
3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la resina aniónica de resistencia en seco es un copolímero de monómeros que comprende acrilamida y ácido acrílico.
4. El proceso de acuerdo con la reivindicación 3, en el que la resina aniónica de resistencia en seco es una resina reticulada.
5. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la mezcla acuosa se añade en una cantidad tal que el nivel de almidón es de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 2,25% en peso de fibras de pasta, sobre base seca, basado en el peso seco de las fibras de pasta.
6. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la mezcla acuosa se añade en una cantidad tal que el nivel de almidón es de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,5% en peso de fibras de pasta, sobre base seca.
7. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la mezcla acuosa se añade en una cantidad tal que el nivel de resina aniónica de resistencia en seco es de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 0,25 en peso de fibras de pasta, sobre base seca.
8. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la mezcla acuosa se añade en una cantidad tal que el nivel de resina aniónica de resistencia en seco es de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,2% en peso de fibras de pasta, sobre base seca.
9. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la proporción ponderal, sobre base seca, de almidón a resina aniónica de resistencia en seco en la mezcla acuosa es de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 40:1.
10. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la proporción ponderal, sobre base seca, de almidón a resina aniónica de resistencia en seco en la mezcla acuosa es de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 20:1.
11. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el almidón catiónico se selecciona del grupo que consiste en almidón catiónico de maíz céreo, patata, maíz, trigo y tapioca.
12. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el almidón anfótero se selecciona del grupo que consiste en almidón anfótero de maíz céreo, patata, maíz, trigo y tapioca.
13. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la resina aniónica de resistencia en seco es un copolímero de monómeros seleccionados del grupo que consiste en acrilamida, metacrilamida, ácido acrílico, ácido metacrílico y 2-acrilamido-2-metilpropanosulfonato sódico, el almidón catiónico se selecciona del grupo que consiste en almidón catiónico de maíz céreo, patata, maíz, trigo y tapioca, y el almidón anfótero se selecciona del grupo que consiste en almidón anfótero de maíz céreo, patata, maíz, trigo y tapioca.
14. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que antes de las etapas (a) y (b), se proporciona lo siguiente:
  - (i) la suspensión acuosa de pasta, y
  - (ii) la mezcla acuosa de resina aniónica de resistencia en seco y almidón catiónico o anfótero que tiene una carga neta catiónica.
15. El proceso de acuerdo con la reivindicación 14, en el que el papel tiene mayor resistencia en seco que papel igual excepto que la resina aniónica de resistencia en seco y el almidón catiónico o anfótero se añaden por separado a la suspensión acuosa de pasta.