

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 623 056**

51 Int. Cl.:

D21H 17/37 (2006.01) **D21H 21/20** (2006.01)
C08G 73/02 (2006.01)
D21H 17/14 (2006.01)
D21H 17/15 (2006.01)
D21H 17/42 (2006.01)
D21H 17/54 (2006.01)
D21H 17/55 (2006.01)
D21H 17/56 (2006.01)
D21H 17/66 (2006.01)
D21H 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.12.2013 PCT/IB2013/002916**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **12.06.2014 WO14087232**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.12.2013 E 13830089 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.02.2017 EP 2929087**

54 Título: **Composiciones usadas en papel y métodos de fabricar papel**

30 Prioridad:

06.12.2012 US 201261734073 P

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

10.07.2017

73 Titular/es:

**KEMIRA OYJ (100.0%)
Porkkalankatu 3
00180 Helsinki, FI**

72 Inventor/es:

**LUO, YUPING y
ROSECRANCE, SCOTT**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 623 056 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

Composiciones usadas en papel y métodos de fabricar papel

Antecedentes

1. Campo de la técnica

5 Las presentes realizaciones se refieren a composiciones usadas en papel y fabricación de papel

2. Descripción de la técnica relacionada

10 El papel es un material en forma de hoja que contiene pequeñas fibras discretas interconectadas. Las fibras se transforman usualmente en una hoja sobre una malla fina a partir de una suspensión o lechada acuosa diluida. El papel se fabrica típicamente a partir de fibras de celulosa, aunque ocasionalmente se usan fibras sintéticas. El papel fabricado a partir de fibras de celulosa no tratadas pierde rápidamente su resistencia cuando se humedece, esto es, tiene una resistencia en húmedo muy pequeña. Se pueden añadir resinas de poliamidoamina-epiclorhidrina (PAE) para incrementar la resistencia en húmedo del papel. Sin embargo, hay un límite de cuánta resina de PAE puede ser absorbida en la pasta.

15 No se pretende que la presente descripción de ciertas ventajas e inconvenientes de métodos y composiciones conocidas limite el alcance de la presente descripción. En realidad, las presentes realizaciones pueden incluir algunas o todas las características antes descritas sin adolecer de los mismos inconvenientes.

Resumen

En vista de lo anterior, una o más realizaciones incluyen composiciones que se pueden usar en un material de papel, un método para añadir las composiciones a un material de papel, etc.

20 Por lo menos una realización proporciona una composición que incluye un polímero aniónico, una resina de poliamidoamina-epihalohidrina y un estabilizador que incluye un catión multivalente y un ácido débil-

Por lo menos una realización proporciona un método de fabricar un papel, que incluye introducir en una suspensión acuosa de pasta una composición que incluye un polímero aniónico, una resina de poliamidoamina-epihalohidrina y un estabilizador que incluye un catión multivalente y un ácido débil.

25 Descripción detallada de las realizaciones

30 Antes de presentar en detalle las realizaciones de la presente descripción, se debe entender que, salvo que se indique lo contrario, la presente descripción no se limita a materiales, reaccionantes, materiales de reacción, procesos de fabricación, etc. particulares puesto que pueden variar. También se debe entender que la terminología usada en la presente descripción es sólo con el fin de describir realizaciones particulares y no se pretende que la limiten. También es posible realizar en la presente descripción las etapas en una secuencia diferente cuando sea lógicamente posible.

35 Cuando se proporcione un intervalo de valores, se entiende que en la invención se incluye cada valor intermedio, hasta la décima parte de la unidad del límite inferior, entre los límites inferior y superior de ese intervalo y que cualquier otro valor intermedio o especificado en ese intervalo especificado está comprendido en la descripción. Los límites inferior y superior de estos intervalos más pequeños pueden estar incluidos independientemente en los intervalos más pequeños y también están incluidos en la descripción, sujetos a cualquier límite específicamente excluido en el intervalo especificado. Cuando el intervalo especificado incluya uno o los dos límites, los intervalos que excluyan uno cualquiera o los dos límites incluidos también están incluidos en la descripción.

40 Salvo que se indique lo contrario, todos los términos científicos y técnicos usados en la presente memoria tienen el mismo significado entendido comúnmente por los expertos ordinarios en la técnica a la que pertenece esta descripción. Aunque en la práctica o ensayos de la presente descripción se pueden usar cualesquiera métodos y materiales similares o equivalentes a los descritos en la presente memoria, se describen los métodos y materiales preferidos.

45 La mención de cualquier publicación es para su descripción antes de la fecha de presentación y no se debe considerar como reconocimiento de que la presente descripción no tiene derecho a ser anterior a dicha publicación en virtud de descripción anterior. Además, las fechas de publicación proporcionadas pueden ser diferentes de las fechas de publicación reales que pueden necesitar ser confirmadas independientemente.

50 Como debe ser evidente a los expertos en la técnica por la lectura de esta descripción, cada una de las realizaciones descritas e ilustradas en esta descripción tienen características y componentes discretos que se pueden separar o combinar fácilmente con las características de cualquiera de las otras realizaciones. Cualquier método mencionado puede ser realizado en el orden de sucesos mencionados o en cualquier otro orden que sea lógicamente posible.

Las realizaciones de la presente descripción pueden emplear, salvo que se indique lo contrario, técnicas de química, química orgánica de síntesis, química del papel, etc., que estén dentro de la técnica. En la bibliografía se explican dichas técnicas.

- 5 Los ejemplos se presentan para proporcionar a los expertos ordinarios en la técnica una exposición y descripción completas de cómo realizar los métodos y usar las composiciones y compuestos descritos y reivindicados en la presente memoria. Se han hecho esfuerzos para asegurar la exactitud con respecto a cifras (por ejemplo, cantidades, temperaturas, etc.) pero se deben tener en cuenta algunos errores y desviaciones. Salvo que se indique lo contrario, las partes son partes en peso, las temperaturas son en grados centígrado (°C) y la presión es la atmosférica o próxima a ella. La temperatura y presión estándar son 20°C y 1 atmósfera.
- 10 Se debe indicar que, en la memoria y reivindicaciones adjuntas, las formas en singular “un”, “uno”, “una”, “el” y “la” incluyen las referentes en plural salvo que el contexto dicte claramente lo contrario. Así, por ejemplo, la referencia a “un soporte” incluye una pluralidad de soportes. En esta memoria y en las reivindicaciones que siguen, se hará referencia a una serie de términos y frases que se debe definir que tienen los significados siguientes, salvo que sea evidente una intención contraria.
- 15 **Definiciones**
- El término “sustituido” se refiere a uno cualquiera o más hidrógenos en el átomo designado o en un compuesto, que puede ser reemplazado con una selección del grupo indicado, siempre que no se supere la valencia normal del átomo designado y que la sustitución origine un compuesto estable.
- 20 “Monómero de acrilamida” se refiere a un monómero de fórmula $H_2C=C(R_1)C(O)NHR_2$, en la que R_1 es H o alquilo C_1-C_4 y R_2 es H, alquilo C_1-C_4 , arilo o arilalquilo. Monómeros acrílicos de ejemplo incluyen acrilamida y metacrilamida
- “Monómero acrílico” se refiere a un monómero de fórmula $H_2C=C(R_1)C(O)OR_2$, en la que R_1 es H o alquilo C_1-C_4 y R_2 es H, alquilo C_1-C_4 , arilo o aralquilo. Monómeros acrílicos de ejemplo incluyen acrilato y monómeros de acrilato de metilo.
- 25 “Aldehído” se refiere a un compuesto que contiene uno o más grupos aldehído (-CHO), grupos aldehído que pueden reaccionar con los grupos amino o amido de un polímero que comprenda grupos amino o amido, como se describe en la presente memoria. Aldehídos de ejemplo pueden incluir formaldehído, paraformaldehído, glutaraldehído, glioxal, etc.
- 30 “Grupo alifático” se refiere al grupo de un hidrocarburo saturado o insaturado, lineal o ramificado, y comprende, por ejemplo, grupos alquilo, alqueno y alquino.
- “Alquilo” se refiere a un grupo monovalente derivado de un hidrocarburo saturado de cadena lineal o ramificada por eliminación de un solo átomo de hidrógeno. Grupos alquilo de ejemplo incluyen metilo, etilo, n- e isopropilo, cetilo, etc.
- 35 “Alquileo” se refiere a un grupo divalente derivado de un hidrocarburo saturado de cadena lineal o ramificada por eliminación de dos átomos de hidrógeno. Grupos alquileo de ejemplo incluyen metileno, etileno, propileno, etc.
- “Grupo amido” o “amido” se refiere a un grupo de fórmula $-C(O)NHY_1$, en la que Y_1 se selecciona de H, alquilo, alquileo, arilo y arilalquilo.
- “Grupo amino” o “amino” se refiere a un grupo de fórmula $-NHY_2$, en la que Y_2 se selecciona de H, alquilo, alquileo, arilo y arilalquilo.
- 40 “Arilo” se refiere a un sistema de anillo aromático de aproximadamente 6 a aproximadamente 10 átomos de carbono. El arilo puede estar sustituido opcionalmente con uno o más grupos alquilo C_1-C_{20} , alquileo, alcoxi o haloalcoxi. Grupos arilo de ejemplo incluyen fenilo, naftilo, fenilo sustituido o naftilo sustituido.
- “Arilalquilo” se refiere a un grupo arilalquileo, en el que aril y alquileo son como se han definido anteriormente. Grupos arilalquilo de ejemplo incluyen bencilo, feniletilo, fenilpropilo 1-naftilmetilo, etc.
- 45 “Alcoxi” se refiere a un grupo alquilo, definido anteriormente, con el número indicado de átomos de carbono unido mediante un puente de oxígeno. Grupos alcoxi de ejemplo incluyen metoxi, etoxi, n-propoxi, ierc-propoxi, n-butoxi, sec-butoxi, terc-butoxi, n-pentoxi y sec-pentoxi.
- “Halógeno” se refiere a flúor, cloro, bromo o yodo.
- 50 Los “compuestos ácidos dicarboxílicos” incluyen ácidos orgánicos dicarboxílicos alifáticos y aromáticos (arilo) y sus correspondientes cloruros, anhídridos y ésteres y mezclas de estos compuestos. Compuestos ácidos dicarboxílicos de ejemplo incluyen ácido maleico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido naftalenodicarboxílico, maleato

de dimetilo, malonato de dimetilo, malonato de dietilo, succinato de dimetilo, succinato de diisopropilo, glutarato de dimetilo, glutarato de dietilo, adipato de dimetilo, adipato de metilo y etilo, sebacato de dimetilo, ftalato de dimetilo, isoftalato de dimetilo, tereftalato de dimetilo, naftalenodicarboxilato de dimetilo, ésteres dibásicos (DBE), poli(etilenglicol), bis(carboximetil) éter, cloruro de succinilo, dicloruro de glutarilo, cloruro de adipóilo, cloruro de sebacóilo, sebacato, cloruro de ftaloílo, cloruro de isoftaloílo, cloruro de tereftaloílo, naftalenodicarboxilato, anhídrido maleico, anhídrido succínico, anhídrido glutárico, anhídrido ftálico, anhídrido 1,8-naftálico, etc.

Las "polialquilenpoliaminas" pueden incluir poliaminas, como polietilenpoliamina, polipropilenpoliamina y polioxibutilenpoliamina- En una realización, "polialquilenpoliamina" se refiere a compuestos orgánicos que tienen dos grupos amino primarios (-NH₂) y por lo menos un grupo amino secundario en los que los átomos de nitrógeno amino están unidos por grupos alquileo, siempre que dos átomos de nitrógeno no estén unidos al mismo átomo de carbono. Polialquilenpoliaminas de ejemplo incluyen dietilentriamina (DETA), trietilentetraamina (TETA), tetraetilenpentaamina (TEPA), dipropilentriamina, etc.

"Poliamidoamina" se refiere a un producto de la condensación de uno o más ácidos policarboxílicos y/o derivados de un ácido policarboxílico con una o más polialquilenpoliaminas.

"Resistencia del papel" significa una propiedad de un material de papel y se puede expresar, *inter alia*, como resistencia en seco y resistencia en húmedo. La resistencia en seco es la resistencia a la tracción exhibida por una hoja de papel seco, típicamente acondicionada bajo condiciones uniformes de temperatura y humedad. La resistencia en húmedo es la resistencia a la tracción exhibida por una hoja de papel que, antes del ensayo, ha sido humedecida con agua.

En la presente memoria, se entiende que los términos "papel" o "producto de papel" (estos dos términos se usan de modo intercambiable) incluyen un material en forma de hoja que contiene fibras papeleras y que también puede contener otros materiales. Las fibras de papel adecuadas incluyen fibras naturales y sintéticas, por ejemplo, fibras de celulósicas, fibras de maderas de todas las especies usadas en la fabricación de papel, fibras de otros vegetales, como fibras de algodón, y fibras obtenidas de papel reciclado, y fibras sintéticas, como fibras de rayón, nailon, de vidrio y de poliolefinas. El producto de papel puede estar compuesto sólo de fibras naturales, sólo de fibras sintéticas o de una mezcla de fibras naturales y fibras sintéticas. Por ejemplo, en la preparación de un producto de papel, la hoja continua de papel o material de papel se puede reforzar con fibras sintéticas, como fibras de nailon o de vidrio. Un producto de papel puede estar o no impregnado con materiales no fibrosos, como plásticos, polímeros, resinas o lociones. En la presente memoria, se entiende que los términos "hoja continua de papel" y "hoja continua" incluyen la formación y los materiales en forma de hojas de papel, papeles y materiales que contienen fibras papeleras. Un producto de papel puede ser un papel estucado, estratificado o material compuesto de papel. Un material de papel puede ser blanqueado o no blanqueado.

El papel puede incluir, aunque sin carácter limitativo, papeles de impresión y papeles de escritura (por ejemplo, papel de pasta mecánica no estucado, papel estucado total, papel no estucado, papel de pasta mecánica estucado, etc.), papeles industriales, papeles tisúes de todos los tipos, cartones, cartulinas, papeles de embalaje (por ejemplo, papel kraft no blanqueado, papel kraft blanqueado), papeles de envolver, cintas adhesivas de papel, papel para sacos, papel entelado, papel para toallas, papel para empapelar paredes, papel soporte de alfombras, papel de filtro, almohadillas de papel, papeles decorativos, papel de lino, papel para ropa interior desechable, etc.

El papel puede incluir productos de papel tisú. Los productos de papel tisú incluyen tisúes sanitarios, tisúes de uso doméstico, tisúes industriales, tisúes faciales, tisúes cosméticos, tisúes suaves, tisúes absorbentes, tisúes médicos, papeles higiénicos, papel para toallas, papel para servilletas etc. Los productos de papel comunes incluyen papeles de impresión (por ejemplo, papel prensa, papel para catálogos, papel para impresión en huecograbado, papel para publicaciones, papel para billetes de banco, papel para documentos, papel biblia, papel para actas, papel registro, papel para venta al por menor), papeles industriales (por ejemplo, papel para bolsas, cartón compacto para cajas, papel para ondular, papel para la construcción, papel resistente a las grasas, papel glaseado) y de tipo tisú (por ejemplo, papel sanitario, para toallas, condensadores, envoltura).

Un papel tisú puede ser un papel tisú prensado sobre fieltros, un papel tisú densificado según un modelo o un papel tisú no compactado de alto volumen específico. Un papel tisú puede ser caracterizado como: crespado o no crespado, de construcción homogénea o de varias capas, estratificado o no estratificado (mezclado) y/o de una hoja, de dos hojas o de tres o más hojas. El papel tisú puede incluir productos de papel tisú suave y absorbente, como productos de papel tisú de consumo.

El cartón es más grueso, más denso y menos flexible que un papel convencional. Se usa madera de árboles de muchas especies de coníferas y frondosas para producir pasta de papel mediante procesos químicos y mecánicos que separan de la matriz leñosa las fibras. El cartón puede incluir, pero sin carácter limitativo, cartón semiquímico, cartón compacto para cajas, cajas de embalaje, papel para ondular, cartón para cajas plegables y cartulinas.

El papel se puede referir a un producto de papel, como productos de cartón seco, papel fino, papel para toallas, tisú y papel prensa. Las aplicaciones del cartón seco incluyen cartón de cubierta de cajas, papel ondulado y cartón seco blanqueado y no blanqueado.

El papel puede incluir cartón, cartón para recipientes y papel/cartón especial. El papel puede incluir cartoncillo, cartón para cajas plegables, cartón kraft no blanqueado, cartón reciclado, cartón para envasar alimentos, cartón gris recubierto de una capa blanca, cartón homogéneo blanqueado, cartón homogéneo no blanqueado, cartón para líquidos, cartón compacto para cajas, cartón ondulado, papel para mandriles, papel base para empapelar paredes, cartón silicatado, cartón para encuadernar libros, cartón madera, cartón para sacos, cartón estucado, etc.

“Pasta” se refiere a un material fibroso celulósico. Todas las fibras adecuadas para la producción de pastas son de tipo convencional, por ejemplo, pasta mecánica, pasta química blanqueada y no blanqueada, pasta reciclada y pastas obtenidas de fibras anuales. La pasta mecánica incluye, por ejemplo, pasta mecánica de madera, pasta termomecánica (TMP), pasta quimicotermodomecánica (CTMP), pasta mecánica de madera producida desfibrando a presión, pasta semiquímica, pasta química de alto rendimiento, y pasta mecánica de refinados (RMP). Ejemplos de pastas adecuadas son pastas a la sosa, al sulfato y al bisulfito. En particular se pueden usar pastas químicas no blanqueadas, que también se denominan pastas kraft no blanqueadas.

“Suspensión de pasta” se refiere a una mezcla de pasta y agua. En la práctica, la suspensión de pasta se prepara usando agua, que puede ser agua reciclada total o parcialmente de la máquina de papel. Puede ser agua blanca tratada o no tratada o una mezcla de dichas calidades de agua. La suspensión de pasta puede contener sustancias interferentes (por ejemplo, cargas). El contenido de cargas en el papel puede ser de hasta 40% en peso. Cargas adecuadas son, por ejemplo, arcilla, caolín, creta natural o precipitada, dióxido de titanio, talco, sulfato cálcico, sulfato bórico, alúmina, blanco satino o mezcla de las cargas mencionadas.

“Proceso de fabricación de papel” es un método de fabricar papel a partir de pasta, que comprende, *inter alia*, formar una suspensión acuosa de pasta, desgotar la suspensión de pasta para formar una hoja continua y secar la hoja continua. Las etapas de formación de la suspensión de pasta, desgotado y secado se pueden realizar de cualquier manera convencional conocida generalmente por los expertos en la técnica.

Discusión

Las diversas realizaciones de ejemplo descritas en la presente memoria incluyen composiciones que se pueden usar en un material de papel y métodos para añadir a un material de papel las composiciones. Las composiciones se pueden usar, por ejemplo, como aditivo de resistencia para el papel. En una realización, una composición incluye un polímero aniónico, una resina de poliamidoamina-epihalohidrina (PAE) y un estabilizador.

En un método de ejemplo, se puede mezclar un polímero aniónico con una resina de PAE y un estabilizador para formar una composición, que después se añade a una suspensión de pasta. En comparación, cuando se usen aditivos de resistencia convencionales que incluyen una resina de PAE, típicamente se añade por separado a la suspensión de pasta un polímero aniónico después de haber mezclado la resina de PAE con otros componentes en la suspensión de pasta. La composición y método de ejemplo proporcionan efectos sinérgicos en desarrollar resistencia de la hoja continua resultante de papel en comparación con adiciones secuenciales de resinas de PAE y polímeros aniónicos convencionales a dosis total igual de resina. Además, se puede reducir el coste y complejidad del proceso al eliminar la adición separada del polímero aniónico.

La composición de ejemplo es un agente de resistencia en húmedo en ciertas condiciones y puede proporcionar mejor comportamiento de resistencia en húmedo. Las composiciones de ejemplo tienen un contenido comparable de azetidinio y un nivel total comparable de epihalohidrina y subproductos (AOX) que otros aditivos de resistencia disponibles comercialmente. Además, las composiciones de ejemplo pueden reducir la carga catiónica neta de la resina de PAE, lo cual puede incrementar la retención de la resina de resistencia en húmedo en máquina y permitir que las máquinas carguen en continuo resinas de resistencia en húmedo para conseguir mayor resistencia absoluta en húmedo sin sobrecargar el sistema de la parte húmeda de la máquina. Además, las composiciones de ejemplo pueden tener una duración de almacenamiento larga.

Las composiciones de ejemplo se pueden usar en aplicaciones de toallas o toallas recicladas, como optimizar una combinación de carboximetilcelulosa (CMC) y resina de PAE o reemplazar la CMC. En diversas realizaciones, el uso de la composición de ejemplo puede reducir la cantidad de resina necesaria y disminuir el coste total de la resina.

Una composición de ejemplo puede incluir cualquier resina adecuada de poliamidoamina-epihalohidrina. Por ejemplo, se puede preparar una resina de poliamidoamina-epihalohidrina por reacción de una o más polialquilenpoliaminas y uno o más ácidos policarboxílicos y/o compuestos derivados de ácidos policarboxílicos para formar una poliamidoamina y reacción posterior de la poliamidoamina con epihalohidrina para formar la resina de poliamidoamina-epihalohidrina. Los reaccionantes se pueden calentar a una temperatura elevada, por ejemplo, a aproximadamente 125 a 200°C. Se puede dejar que los reaccionantes reaccionen durante un tiempo predeterminado, por ejemplo, de aproximadamente 1 a 10 horas. Durante la reacción, se puede recoger agua de condensación. Se puede dejar que la reacción transcurra hasta recoger la cantidad teórica de destilado de agua resultante de la reacción. En una realización de ejemplo, la reacción se puede realizar a presión atmosférica.

En diversas realizaciones, la resina de poliamidoamina-epihalohidrina y la preparación de la resina de poliamidoamina-epihalohidrina pueden ser las descritas en una o más de las patentes de los Estados Unidos números 2.926.116, 2.926.154, 3.197.427, 3.442.754, 3.311.594, 5.171.795, 5.614.597, 5.017.642, 5.019.606,

7.081.512, 7.175.740, 5.256.727, 5.510.004, 5.516.885, 6.554.961, 5.972.691, 6.342.580 y 7.932.349 y en la solicitud publicada de patente de los Estados 2008/0255320, en las que la resina de poliamidoamina-epihalohidrina actúa y tiene las características (por ejemplo, nivel total de AOX, contenido de azetidino, etc.) descritas en la presente memoria y el producto de la mezcla que usa la resina de poliamidoamina-epihalohidrina actúa y tiene las características descritas en la presente memoria.

Una poliamina de ejemplo puede incluir un compuesto de amonio, una amina alifática, una amina aromática o una polialquilenpoliamina. Una polialquilenpoliamina puede incluir una polietilenpoliamina, una polipropilenpoliamina, una polibutilenpoliamina, una polipentilenpoliamina, una polihexilenpoliamina o una mezcla de estas polialquilenpoliaminas. Una poliamina puede incluir etilendiamina (EDA), dietilentriamina (DETA), trietilentetraamina (TETA), tetraetilenpentaamina (TEPA), dipropilentriamina (DPTA), bis-hexametilentriamina (BHMT), N-metilbis(aminopropil)amina (MBAPA), aminoetilpiperazina (AEP), pentaetilenhexaamina (PEHA) o una mezcla de estas poliaminas.

En algunas realizaciones, la reacción se puede realizar a presión reducida. Cuando se emplee una presión reducida, se puede utilizar una temperatura más baja, de aproximadamente 75 a 180°C. Al término de esta reacción, se puede disolver en agua el producto resultante a una concentración de aproximadamente 20 a 90% en peso de sólidos totales del polímero, de aproximadamente 30 a 80% en peso de sólidos totales del polímero o de aproximadamente 40 a 70% en peso de sólidos totales del polímero. En la preparación de las poliamidoaminas, la relación molar de poliamina a ácido policarboxílico y/o derivado del ácido policarboxílico puede ser aproximadamente 1,05 a 2,0.

Un ácido policarboxílico y/o derivado de ácido policarboxílico de ejemplo (por ejemplo, un éster del ácido policarboxílico, un haluro del ácido policarboxílico, un anhídrido del ácido policarboxílico, etc.) puede incluir ácido malónico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido cítrico, ácido tricarbílico (ácido 1,2,3-propanotricarboxílico), ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico, ácido nitrilotriacético, tetraacetato de N,N,N',N'-etilendiamina, ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 1,2,4-benzenotricarboxílico (ácido trimelítico), ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico (ácido piromelítico), un éster carboxilato de cualquiera de estos ácidos, un haluro de cualquiera de estos ácidos, un anhídrido de cualquiera de estos ácidos, o una mezcla de estos compuestos.

Un éster de ejemplo de ácidos policarboxílicos puede incluir adipato de dimetilo, malonato de dimetilo, malonato de dietilo, succinato de dimetilo, glutarato de dimetilo y glutarato de dietilo. Un anhídrido de ácido de ejemplo puede incluir anhídrido succínico, anhídrido maleico, dianhídrido de tetraacetato de N,N,N',N'-etilendiamina, anhídrido ftálico, anhídrido melítico, anhídrido piromelítico o una mezcla de estos anhídridos. Un haluro de ácido de ejemplo puede incluir cloruro de adipóilo, cloruro de glutarilo, cloruro de sebacoílo o una mezcla de estos cloruros.

Una poliamidoamina de ejemplo puede tener una relación molar de polialquilenpoliamina a ácido dicarboxílico de aproximadamente 2:1 a 0,5:1, de aproximadamente 1,8:1 a 0,75:1 o de aproximadamente 1,6:1 a 0,85:1.

Una resina de poliamidoamina de ejemplo puede tener una viscosidad específica reducida de aproximadamente 0,02 a 0,25 dl/g, de aproximadamente 0,04 a 0,20 dl/g o de aproximadamente 0,06 a 0,18 dl/g. La viscosidad específica reducida (RSV) se puede medir usando un viscosímetro capilar de vidrio a 30°C. Se puede determinar tres veces el tiempo de flujo de cada muestra y calcular el tiempo medio de flujo. La viscosidad específica reducida se puede calcular usando la siguiente fórmula (1):

$$\text{Viscosidad específica reducida (RSV)} = (t - t_0) / t_0 c \quad (1)$$

en la que t es el tiempo medio de flujo de la muestra de poliamidoamina diluida con solución de NaCl 1M, t_0 es el tiempo medio de flujo de la solución de NaCl 1M y c es la concentración de la muestra de poliamidoamina diluida, que es 5 g/dl.

Una epihalohidrina de ejemplo puede ser un agente difuncional de entrecruzamiento que se usa para preparar la resina de poliamidoamina-epihalohidrina. Una epihalohidrina de ejemplo puede incluir epiclorhidrina, epifluorhidrina, epibromohidrina, epiyodohidrina, epihalohidrinas sustituidas con alquilo o una mezcla de estas epihalohidrinas. Un agente difuncional de entrecruzamiento de ejemplo para preparar la resina de poliamidoamina-epihalohidrina es epiclorhidrina.

En una realización de ejemplo, la resina de poliamidoamina-epihalohidrina tiene una relación de epihalohidrina:amina (expresada también en la presente memoria como "epi:amina" o "E:N") de aproximadamente 0,2:1 a 1,45:1, de aproximadamente 0,5:1 a 1,25:1 o de aproximadamente 0,75:1 a 1:1. En realizaciones de ejemplo, la relación E:N puede ser mayor que aproximadamente 0,95:1 o de aproximadamente 0,95 a 1,25:1. La relación epi:amina se calcula como relación molar de epiclorhidrina a amina.

Como se ha mencionado anteriormente, la resina de poliamidoamina-epihalohidrina se puede preparar por reacción de epiclorhidrina con una poliamidoamina. Durante la primera etapa de la síntesis de la resina de poliamidoamina-epihalohidrina, la epiclorhidrina reacciona con la poliamidoamina y forma aminoclorhidrina. Durante la segunda etapa de la reacción, la aminoclorhidrina se convierte en azetidino. En una realización de ejemplo, se puede controlar el

- 5 contenido de azetidinio por uno de los siguientes métodos: selección del armazón principal de la poliamidoamina, porcentaje de sólidos de la resina, relación de los componentes para formar la resina de poliamidoamina-epihalohidrina, relación de epihalohidrina:amina, tiempo, temperatura y pH de la reacción, adición de componentes, etc. En una realización, toda o una porción sustancial de la epiclorhidrina puede reaccionar con los grupos amino para funcionalizar el polímero. Se puede reducir o eliminar la cantidad de epiclorhidrina que permanece en la solución acuosa para reaccionar con agua o cloro y formar subproductos en comparación con cuando se usan otros componentes disponibles comercialmente.
- 10 En una composición de ejemplo, el armazón de la resina de poliamidoamina-epihalohidrina puede tener un peso molecular de aproximadamente 2 a aproximadamente 50 kDa, de aproximadamente 10 a aproximadamente 30 kDa o de aproximadamente 15 a aproximadamente 20 kDa.
- En una realización de ejemplo, la resina de poliamidoamina-epihalohidrina puede tener un peso molecular de aproximadamente 10 a 1.000 kDa, de aproximadamente 200 a 500 kDa, de aproximadamente 200 a 250 kDa o de aproximadamente 250 a 300 kDa.
- 15 En una realización de ejemplo, el polímero aniónico puede incluir un polímero o copolímero formado a partir de uno o más monómeros que tienen funcionalidad vinilo y/o alquilo. En una realización, los monómeros pueden contener un grupo carboxilo, fosfonato, sulfonato u otro grupo con carga aniónica, o la correspondiente sal de amonio, metal alcalino o metal alcalinotérreo de dicho monómero.
- 20 En una realización de ejemplo, el polímero aniónico puede tener un peso molecular de aproximadamente 50 a 1.500 kDa, de aproximadamente 100 a 700 kDa, de aproximadamente 200 a 600 kDa o de aproximadamente 300 a 500 kDa.
- 25 En una realización, los monómeros para formar el polímero aniónico pueden incluir ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido acrilamidometilpropanosulfónico, ácido acrilamidometilbutanoico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido vinilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico, ácido alilfosfónico, acrilamida sulfometilada, acrilamida fosfonometilada, sales solubles en agua de amonio, metal alcalino o metal alcalinotérreo de estos ácidos, y/o combinaciones de estos compuestos. En una realización, el monómero para formar el polímero aniónico puede incluir ácido acrílico o sus sales de amonio o metal alcalino.
- 30 En una realización de ejemplo, la composición incluye un polímero aniónico. Un polímero aniónico de ejemplo es un polímero o copolímero de ácido acrílico (por ejemplo, un copolímero de ácido acrílico y acrilamida). En una realización, el polímero aniónico puede ser un copolímero que incluye aproximadamente 5 a 99,9% en peso de ácido acrílico, siendo la porción restante uno cualquiera de los monómeros antes mencionados.
- 35 En una realización de ejemplo, la composición incluye un estabilizador. Un estabilizador de ejemplo puede incluir por lo menos un ácido débil y por lo menos un catión multivalente (o una sal de éste). En una realización de ejemplo, el ácido débil puede incluir ácido fórmico, ácido acético, ácido benzoico, ácido propiónico, etc. o una combinación o mezcla de estos ácidos. En una realización de ejemplo, el ácido débil puede ser ácido fórmico. En una realización de ejemplo, el ácido débil puede constituir aproximadamente 50 a 99,9% en peso del estabilizador (referido a peso seco) o aproximadamente 70% a 90% en peso del estabilizador.
- 40 En una realización de ejemplo, el catión multivalente puede incluir calcio, aluminio, cromo, hierro, magnesio o litio o una combinación o mezcla de estos cationes. En una realización, el catión multivalente puede ser calcio. En una realización, el catión multivalente puede estar presente en forma de sal, como nitratos, sulfatos, cloruros o bromuros de cualquiera de los cationes antes mencionados. En una realización, el catión multivalente puede ser cloruro cálcico. En una realización de ejemplo, el estabilizador incluye una sal de un catión multivalente, que puede constituir aproximadamente 0,001% a 1% en peso del estabilizador (referido a peso seco) o aproximadamente 0,01 a 0,02% en peso del estabilizador.
- 45 En una realización de ejemplo, la cantidad de polímero aniónico, resina de poliamidoamina-epihalohidrina y/o estabilizador en la composición puede ser cualquier cantidad necesaria o deseada. En una relación de ejemplo, la relación de polímero aniónico a resina de poliamidoamina-epihalohidrina puede ser de aproximadamente 0,05:1 a 0,5:1, de aproximadamente 0,15:1 a 0,5:1 o de aproximadamente 0,05:1 a 0,15:1.
- En una realización de ejemplo, la composición puede contener aproximadamente 0,01 a 5% en peso del estabilizador, referido al peso total de la composición, o aproximadamente 1% a 1,5% del estabilizador.
- 50 En diversas realizaciones, la composición puede contener además uno o más aditivos, si fuera necesario o deseado. Los aditivos se pueden combinar con la composición antes, simultáneamente o después de la introducción al material de papel. Los expertos ordinarios en la técnica pueden reconocer qué aditivos se pueden combinar con la composición para proporcionar un resultado necesario o deseado.
- 55 En algunas realizaciones, un método de aplicar la composición de ejemplo incluye añadir la composición directamente a la suspensión de pasta, a una hoja continua fibrosa, a fibras individuales o a un material de papel. Por ejemplo, la composición se puede aplicar en forma de solución acuosa a una hoja continua celulósica, a una

suspensión de fibras o a fibras individuales. Alternativamente, la composición se puede aplicar en forma de suspensión, lechada o reaccionante seco, dependiendo de la aplicación particular. Posteriormente, la suspensión de pasta se puede transformar en un sustrato fibroso y después en un producto de papel.

5 A modo solo de ejemplo, la aplicación de la composición se puede realizar por cualquiera de los siguientes métodos o combinaciones de estos:

En una realización de ejemplo, el método puede incluir la adición directa de la composición a una suspensión de fibras, como inyección de la composición a una suspensión antes de entrar en la caja de alimentación de la máquina de papel.

10 En una realización de ejemplo, el método puede incluir rociar la composición sobre la hoja continua fibrosa. Por ejemplo, se pueden montar boquillas de rociado sobre una hoja continua de papel en movimiento para aplicar la dosis deseada de una solución sobre la hoja continua que puede ser húmeda o sustancialmente seca.

En una realización de ejemplo, el método puede incluir la aplicación de la composición por rociado u otros medios a un fieltro o tejido en movimiento que, a su vez, contacta con la hoja continua de papel tisú aplicando el producto químico a la hoja continua, como se describe en el documento WO 01/49937.

15 En una realización de ejemplo, el método puede incluir imprimir la composición sobre una hoja continua, como impresión offset, impresión por huecograbado, impresión flexográfica, impresión por chorro de tinta, impresión digital, etc.

20 En una realización de ejemplo, el método puede incluir recubrir la composición sobre una o las dos superficies de una hoja continua, como recubrimiento con lámina dosificadora, recubrimiento con labio soplador, recubrimiento de corta aplicación, etc.

En una realización de ejemplo, el método puede incluir la extrusión, desde una cabeza de hilera, de la composición en forma de solución, dispersión, emulsión o mezcla viscosa.

25 En una realización de ejemplo, el método puede incluir la aplicación de la composición a fibras individualizadas. Por ejemplo, se pueden introducir fibras desintegradas o secadas "flash" en una corriente de aire combinada con un aerosol o espray de la composición para tratar las fibras individualizadas antes de su incorporación a una hoja continua u otro producto fibroso.

30 En una realización de ejemplo, el método puede incluir la impregnación de una hoja continua húmeda o seca con una solución o lechada de la composición, con lo que la composición penetra una distancia significativa del espesor de la hoja continua, como aproximadamente 20% o más del espesor de la hoja continua, aproximadamente 30% o más del espesor de la hoja continua o 70% o más del espesor de la hoja continua, incluida la penetración completa de la hoja continua por todo su espesor.

35 En una realización, el método para la impregnación de una hoja continua puede incluir el uso del sistema Hydra-Sizer[®], producido por Black Clawson Corp., Watertown, N.Y., descrito en "New Technology to Apply Starch and Other Additives", Pulp and Paper Canada), 100 (2), T42-T44 (febrero de 1999). Este sistema incluye una boquilla, una estructura soporte ajustable, un recipiente colector y un sistema de aporte del aditivo. Se crea una cortina fina de líquido o suspensión descendente que contacta con la hoja continua en movimiento situada debajo. Se afirma que se pueden conseguir intervalos amplios de dosis aplicadas del material de recubrimiento, con buena aptitud de procesamiento. El sistema también se puede aplicar para recubrir una hoja continua relativamente seca, como una hoja continua justo antes o después del crespado.

40 En una realización de ejemplo, el método puede incluir la aplicación de una espuma de la composición a una hoja continua fibrosa (por ejemplo, acabado de espuma) por aplicación tópica o por impregnación del aditivo sobre la hoja continua bajo un diferencial de presión (por ejemplo, impregnación de la espuma ayudada por vacío). En las siguientes publicaciones se describen principios de aplicación de espuma de aditivos, como agentes aglutinantes: F. Clifford, "Foam Finishing Technology: The Controlled Application of Chemicals to a Moving Substrate", *Textile Chemist and Colorist*, volumen 10, número 12, 1978, páginas 37-40; C. W. Aurich, "Uniqueness in Doam Application", Proc. 1992 *Tappi Nonwovens Conference*, Tappi Press, Atlanta, Georgia, 1992, páginas 15-19; W. Hartmann, "Application Techniques for Foam Dyeing & Finishing", *Canadian Textile Journal*, abril de 1980, página 55; y patentes de los Estados Unidos números 4.297.860 y 4.773.110.

45 En una realización de ejemplo, el método puede incluir enguatar una hoja continua existente con una solución que contiene la composición.

50 En una realización de ejemplo, el método puede incluir alimentar con rodillo una solución de la composición para su aplicación a la hoja continua.

Cuando se aplique a la superficie de una hoja continua de papel, la composición de ejemplo se puede aplicar a una hoja continua embrionaria antes del secador Yankee o del secado con circulación de aire caliente a través de la hoja continua de papel y/u opcionalmente después del desgotado final bajo vacío.

5 En una realización de ejemplo, el nivel de aplicación de la composición puede ser de aproximadamente 0,05% a aproximadamente 10% en peso, referido al peso seco de la hoja continua, para cualquier sistema de agente de resistencia del papel. En una realización de ejemplo, el nivel de aplicación puede ser de aproximadamente 0,01% a 50%, de aproximadamente 0,05% a 4% o de aproximadamente 0,1% a 2%.

10 En una realización de ejemplo, cuando se combine con la hoja continua o con fibras celulósicas (por ejemplo, con una suspensión de pasta), la composición puede tener cualquier pH apropiado para el sistema seleccionado. En diversas realizaciones, la composición puede estar en forma de solución que tiene un pH inferior a aproximadamente 10, inferior a aproximadamente 9, inferior a aproximadamente 8 o inferior a aproximadamente 7, como de aproximadamente 2 a aproximadamente 8, de aproximadamente 2 a aproximadamente 7, de aproximadamente 3 a aproximadamente 6 o de aproximadamente 3 a aproximadamente 5,5. Alternativamente, el intervalo del pH puede ser de aproximadamente 5 a aproximadamente 9, de aproximadamente 5,5 a aproximadamente 8,5 o de aproximadamente 6 a aproximadamente 8. Estos valores de pH se pueden aplicar a la composición antes de contactar con la hoja continua o las fibras, o a una mezcla de la composición y la suspensión de pasta o a la hoja continua o a las fibras antes del secado.

15 En una realización, cuando se añada la composición a la suspensión de pasta, la temperatura de la suspensión de pasta puede ser de aproximadamente 10 a 80°C. En una realización, se pueden modificar las variables del proceso según sea necesario o deseado, incluidas, por ejemplo, la temperatura de la composición y la concentración de la suspensión de pasta.

20 Ignorando la presencia de compuestos químicos distintos de la composición y fijando la atención en la distribución de la composición en la hoja continua, los expertos en la técnica deben reconocer que la composición se puede distribuir de una gran diversidad de maneras. Por ejemplo, la composición se puede distribuir uniformemente o estar presente en la hoja continua según un patrón determinado o estar presente selectivamente sobre una superficie o sobre una capa de una hoja continua de varias capas. En hojas continuas de varias capas, la composición y otros productos químicos de tratamiento se pueden aplicar por todo el espesor de la hoja continua de papel o se puede o no tratar independientemente cada capa individual con la composición y con otros productos químicos de tratamiento de la presente descripción. En una realización de ejemplo, la composición se aplica predominantemente a una capa de una hoja continua de varias capas. Alternativamente, por lo menos una capa se trata con significativamente menos composición que otras capas. Por ejemplo, una capa interior puede servir como capa tratada, con mejor resistencia en húmedo o con otras propiedades mejores.

25 En una realización de ejemplo, la composición también se puede asociar selectivamente con uno o con una pluralidad de tipos de fibras. Por ejemplo, las fibras kraft blanqueadas pueden tener mayor afinidad por la composición que las fibras sintéticas que puedan estar presentes.

30 En una realización de ejemplo, se pueden producir ciertas distribuciones químicas en hojas continuas densificadas según un patrón predeterminado, como las hojas continuas descritas en las patentes de los Estados Unidos números 4.514.345, 4.528.239, 5.098.522, 5.260.171, 5.275.700, 5.328.565, 5.334.289, 5.431.786, 5.496.624, 5.500.277, 5.514.523, 5.554.467, 5.566.724, 5.624.790 y 5.628.876.

35 En una realización de ejemplo, la composición u otros productos químicos se pueden concentrar selectivamente en las regiones densificadas de la hoja continua (por ejemplo, una red densificada que se corresponde con regiones de la hoja continua prensada por un fieltro que prensa la hoja continua contra un secador Yankee, con lo que la red densificada puede proporcionar buena resistencia a la tracción a la hoja continua tridimensional). Esto es particularmente así cuando las regiones densificadas han sido prensadas contra la superficie caliente de un secador cuando la hoja continua está todavía lo suficientemente húmeda para permitir que se produzca migración de líquido entre las fibras por medio de fuerzas capilares cuando se seque una porción de la hoja continua. En este caso, la migración de la solución acuosa de la composición puede desplazar a la composición hacia las regiones densificadas que experimentan el secado más rápido o los niveles más altos de transferencia de calor.

40 El principio de la migración química a nivel microscópico durante el secado está bien documentado en la bibliografía. Véanse, por ejemplo, A. C. Dreshfield, "The Drying of Paper", *Tappi Journal*, volumen 39, número 7, 1956, páginas 449-455; A. A. Robertson, "The Physical Properties of Wet Webs, Part I-", *Tappi Journal*, volume 42, número 12, 1959, páginas 969-978; y las patentes de los Estados Unidos números 5.336.373 y 6.210.528.

45 Sin desear estar ligado por teoría particular alguna, se cree que la migración química se puede producir durante el secado cuando el contenido inicial de sólidos (nivel de sequedad) de la hoja continua es inferior a aproximadamente 60% (por ejemplo, inferior a cualquiera de aproximadamente 65%; aproximadamente 63%, aproximadamente 60%, aproximadamente 55%, aproximadamente 50%, aproximadamente 45%, aproximadamente 40%, aproximadamente 35%, aproximadamente 30% o aproximadamente 27%, como aproximadamente 30% a 60% o aproximadamente 40% a 60%). El grado de migración química puede depender, por ejemplo, de la química de la superficie de las

5 fibras, productos químicos implicados, condiciones del secado, estructura de la hoja continua, etc. Por otro lado, si la hoja continua con un contenido de sólidos inferior a aproximadamente 60% se seca por circulación de aire caliente a través de la hoja continua hasta un nivel alto de sequedad, como por lo menos uno cualquiera de aproximadamente 60% de sólidos, aproximadamente 70% de sólidos y aproximadamente 80% de sólidos (por ejemplo, aproximadamente 65% a 99% de sólidos o aproximadamente 70% a 87% de sólidos), entonces las regiones de la hoja continua dispuestas por encima de los conductos deflectores (esto es, los “domos” densos de la hoja continua densificada según un patrón predeterminado) pueden tener una concentración mayor de la composición o de otros productos químicos solubles en agua que las regiones densificadas, por lo que el secado tiende a producirse primero en las regiones de la hoja continua a través de las cuales pasa fácilmente aire y fuerzas capilares pueden llevar fluido desde porciones adyacentes de la hoja continua a las regiones en las que se produce más rápidamente el secado. En resumen, dependiendo de cómo se realice el secado, en las regiones densificadas o en las regiones menos densificadas (“domos”) pueden estar presentes reaccionantes solubles en agua a una concentración relativamente alta.

10 La composición también puede estar presente en la hoja continua de modo sustancialmente uniforme o por lo menos sin una concentración selectiva en las regiones densificadas o no densificadas.

15 De acuerdo con un método de ejemplo, las condiciones (por ejemplo, temperatura de la suspensión de pasta, temperatura de la composición, concentración de la composición, mezclado de sólidos, etc.) de la suspensión de pasta y del proceso pueden variar según sea necesario o deseado, dependiendo del producto de papel particular que se ha de formar, características del producto de papel formado, etc. En una realización, cuando se añade la composición a la suspensión de pasta, la temperatura de la suspensión de pasta puede ser aproximadamente 10 a 20 80°C. En una realización, las variables del proceso, por ejemplo, la temperatura de la composición o la concentración de la suspensión de pasta, se pueden modificar según sea necesario o deseado.

25 En diversas realizaciones de ejemplo, se puede formar un papel por tratamiento de fibras celulósicas o de una suspensión acuosa de pasta con una composición como la descrita en la presente memoria. El papel se puede formar usando uno o más métodos, incluidos los descritos en la presente memoria.

En una realización de ejemplo, el papel resultante tiene mejores características de resistencia en seco y resistencia temporal en húmedo que papel producido usando PAE disponible comercialmente.

Métodos de ensayo

Ensayo de tracción en seco

30 La resistencia a la tracción se mide aplicando a una muestra una fuerza constante de alargamiento y anotando los valores de tres propiedades del papel o cartón: la fuerza por unidad de ancho requerida para romper la muestra (resistencia a la tracción), el porcentaje de elongación en la rotura (alargamiento) y la energía absorbida por unidad de superficie de la muestra antes de la rotura (absorción de energía de tracción). Este método se puede aplicar a todos los tipos de papel, pero no al cartón ondulado. Este procedimiento hace referencia al método de ensayo 35 TAPPI T494 (2001).

Ensayo de la resistencia inicial en húmedo

40 Se usa este método para determinar la resistencia inicial a la tracción en húmedo del papel o cartón después de estar en contacto con agua durante 2 segundos. Se coloca una tira de papel de 2,54 cm (1 pulgada) de ancho en el instrumento de ensayo de la tracción y se humedece la tira en sus dos caras con agua destilada con un pincel de pintura. Después de estar en contacto durante 2 segundos, se rompe la tira de acuerdo con el apartado 6.8-6.10 del método de ensayo TAPPI 494 (2001)- La tracción inicial en húmedo es útil en la evaluación del comportamiento de productos de papel tisú, papel para toallas y otros papeles sometidos a tensión durante su procesamiento o uso cuando están húmedos. Este procedimiento hace referencia al método de ensayo TAPPI T456 (2005).

Ejemplos

45 Habiendo presentado las realizaciones, en general, los ejemplos describen algunas realizaciones adicionales. Aunque se describen realizaciones en conexión con los ejemplos y el correspondiente texto y figuras, no se pretende que limiten realizaciones de la descripción a estas descripciones. Por el contrario, la idea es cubrir todas las alternativas, modificaciones y equivalentes.

Ejemplo 1

50 En este ejemplo, se midieron la estabilidad y características de resistencia en varias composiciones de resistencia. Para preparar las composiciones 1-4 de muestra, se diluyó con agua un polímero de poliamidoamina de 60% de sólidos hasta un contenido de 22,5% en peso y después se le hizo reaccionar con epíclorhidrina de 125% en moles de amina hasta que la resina resultante de poliamidoamina-epíclorhidrina alcanzó una viscosidad de aproximadamente 80-85 cp (medida con un viscosímetro LVT a 55°C). Para detener la reacción de polimerización 55 bajando el pH de la carga a 3,0 se usó una mezcla de ácido fórmico y ácido sulfúrico en una relación molar de 1,4.

Se diluyó después la solución con agua hasta 20% en peso de sólidos. Se añadió después la solución en una cantidad de 10% en peso a un copolímero de poli(acrilamida-ácido acrílico) (5-30% de sólidos y peso molecular medio de 100.000 a 400.000 Da). Se añadió después a la mezcla de polímeros la composición del estabilizador (CaCl₂) especificada en la tabla 1. Finalmente se ajustó el pH de la composición a 2,7 usando el ácido especificado en la tabla 1. Se ajustó finalmente la mezcla a 20% de sólidos.

Se almacenaron las composiciones de muestra durante varios días a 25°C y a una temperatura elevada (35°C) y se observó la estabilidad. La tabla 1 muestra la estabilidad de las composiciones de muestra durante el período de ensayo. Se añadieron después las composiciones a una hoja hecha a mano y se observaron las características de resistencia. En la siguiente tabla 1 se resumen las características de resistencia.

Tabla 1

Estabilidad y características de resistencia de composiciones de resistencia

Muestra	Ácido usado para ajustar el pH de la resina a 2,7	CaCl ₂ añadido (%)	Viscosidad inicial de la resina (cp)	Viscosidad después envejecer a 25°C durante 30 días	Días para que se forme un gel durante el almacenamiento a 35°C	Comportamiento de resistencia en húmedo
1	Ácido sulfúrico	0,0%	82	Gelificó	7	Bajo
2	Ácido fórmico	0,0	82	202	14	Muy bueno
3	Ácido fórmico	0,20	82	70	>30	Bueno
4	Ácido fórmico	0,40	82	81*	>60*	Bueno

(*) Nota: cuando envejeció la muestra precipitó algo de CaCl₂ en la muestra 4 en forma de precipitado blanco

Ejemplo 2

En este ejemplo se prepararon composiciones de ejemplo con niveles de polímero variables para observar el efecto sobre la resistencia y estabilidad de las composiciones. Las composiciones de muestra se prepararon combinando el estabilizador de la muestra 3 del ejemplo 1 con las diversas composiciones de polímero indicadas en la tabla 2.

Para preparar las composiciones de muestra, se diluyó con agua un polímero de poliamidoamina de 60% de sólidos hasta un contenido de 22,5% en peso y después se le hizo reaccionar con epíclorhidrina de 125% en moles de amina hasta que la resina resultante de poliamidoamina-epíclorhidrina alcanzó una viscosidad de aproximadamente 80-85 cp (medida con un viscosímetro LVT a 55°C). Para detener la reacción de polimerización bajando el pH de la carga a 3,0 se usó una mezcla de ácido fórmico y ácido sulfúrico en una relación molar de 1,4. Se diluyó después la solución con agua hasta 20% en peso de sólidos. Se añadió después la solución en una cantidad de 10% en peso a un copolímero de poli(acrilamida-ácido acrílico) (20% de sólidos y peso molecular especificado en tabla 2). Se añadió después a la mezcla de polímeros 0,2% en peso de cloruro cálcico. Finalmente se ajustó el pH de la composición a 2,7 usando ácido fórmico. Se ajustó finalmente la mezcla a 20% de sólidos, obteniéndose una viscosidad en el intervalo de aproximadamente 90,8 cp a 25°C. Se almacenaron las composiciones de muestra durante varios días a una temperatura elevada (35°C) y se observó la estabilidad (véase la siguiente tabla 2).

Se prepararon hojas a mano usando una suspensión de fabricación compuesta de una mezcla 50/50 de pasta de coníferas y pasta de frondosas, refinada a un grado estándar de refinado canadiense de 450 y se ajustó el pH a 7,5. Para la preparación de la pasta se usó agua desionizada y se añadió después 150 ppm de sulfato sódico, 35 ppm de cloruro cálcico y 150 ppm de bicarbonato sódico. Se trató, agitando, una carga de 0,6% de sólidos que contenía 8,7 g de fibras de celulosa con 5 kg (10 lb/ton) de resina de una de las composiciones de muestra por tonelada y se diluyó después con agua desionizada hasta 1% en peso. Después de la adición de la composición de muestra, el tiempo de mezclado/contacto se mantuvo constante en 30 segundos. Después, se formaron tres hojas de papel de 2,9 g con un gramaje objetivo de 80 g/m² (50 libras/3000 pies²) usando una formeta estándar (20 x 20 cm) (8"x8") de Nobel & Woods, se prensaron entre fieltros con una presión en la línea de tangencia de los rodillos de aproximadamente 1 kg/cm² (15 psig) y se secaron en un secador rotativo a 110°C (230°F). Las muestras de papel se curaron en estufa durante 10 minutos a una temperatura de 110°C y después se acondicionaron durante una noche en una sala estándar de control TAPPI.

Usando los métodos antes descritos se hicieron mediciones de la resistencia a la tracción en seco y resistencia inicial a la tracción en húmedo de cada hoja hecha a mano tratada. La siguiente tabla 2 muestra la estabilidad y características de resistencia de las hojas hechas a mano tratadas con cada una de las composiciones de muestra.

Tabla 2

Estabilidad y características de resistencia de composiciones de resistencia

					Resistencia de hojas hechas a mano dosificadas con 5 kg (10 lb/ton) de agente de resistencia en húmedo por tonelada	
Muestra	Relación ponderal de PAE/polímero aniónico	Porcentaje en peso de ácido acrílico en el copolímero aniónico (%)	Peso molecular medio del polímero aniónico (Da)	Días para que se forme gel durante el almacenamiento a 35°C	Tracción en seco (kg/cm) (libra/pulgada)	Tracción inicial en húmedo (kg/cm) (libra/pulgada)
5	90/10	8	340.000	30	4,034 (22,59)	0,909 (5,09)
6	90/10	8	171.000	45	3,609 (20,21)	0,737 (4,13)
7	90/10	30	330.000	Se formaron partículas macroscópicas que se separaron rápidamente de la solución del polímero por sedimentación		
8	90/10	30	125.000	35	3,579 (20,04)	0,707 (3,96)

5 Se debe indicar que las relaciones, concentraciones, cantidades y otros datos numéricos se pueden expresar en la presente memoria en formato de intervalo. Se debe entender que dicho formato de intervalo se usa por conveniencia y brevedad y, por lo tanto, debe ser interpretado de una manera flexible que incluye no sólo los valores numéricos indicados explícitamente como límites del intervalo, sino que también incluye todos los valores numéricos individuales o subintervalos comprendidos dentro de ese intervalo como si cada valor numérico y subintervalo se citara explícitamente. Para ilustrar, se debe interpretar que un intervalo de concentración de "aproximadamente 0,1% a aproximadamente 5% en peso" incluye no sólo la concentración mencionada explícitamente de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 5% en peso, sino que incluye también concentraciones individuales (por ejemplo, 1%, 2%, 3% y 4%) y los subintervalos (por ejemplo, 0,5%, 1,1%, 2,2%, 3,3% y 4,4%) dentro del intervalo indicado. En una realización, el término "aproximadamente" puede incluir el redondeo tradicional de acuerdo con cifras significativas del valor numérico. Además, la frase "aproximadamente x a y" incluye "aproximadamente x a aproximadamente y".

15 Se debe enfatizar que las realizaciones antes descritas son ejemplos meramente posibles de implementaciones y se dan meramente para una comprensión clara de los principios de esta descripción. Se pueden hacer muchas variaciones y modificaciones a la(s) realización(es) antes descrita(s).

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende:
un polímero aniónico,
una resina de poliamidoamina-epihalohidrina y
- 5 un estabilizador que incluye un catión multivalente y un ácido débil seleccionado del grupo que consiste en ácido fórmico, ácido acético, ácido benzoico, ácido propiónico y una combinación de estos ácidos.
2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el polímero aniónico tiene un peso molecular medio de aproximadamente 100 a 700 kDa.
- 10 3. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la resina de poliamidoamina-epihalohidrina tiene una relación molar de epihalohidrina:amina mayor que aproximadamente 0,96:1.
4. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la relación de polímero aniónico a resina de poliamidoamina-epihalohidrina es aproximadamente 0,05 a 1.
- 15 5. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el polímero aniónico se forma a partir de un monómero seleccionado del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido acrilamidometilpropanosulfónico, ácido acrilamidometilbutanoico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido vinilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilfosfónico, ácido alilsulfónico, ácido allfosfónico, acrilamida sulfometilada, acrilamida fosfometilada, sales solubles en agua de amonio, metal alcalino y metal alcalinotérreo de estos ácidos y una combinación de estos compuestos.
- 20 6. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el polímero aniónico se selecciona del grupo que consiste en poli(acrilamida), copolímero de ácido acrílico y una combinación de estos polímeros.
7. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el catión multivalente se selecciona del grupo que consiste en calcio, aluminio, cinc, cromo, hierro, magnesio, litio y una combinación de estos cationes.
8. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el catión multivalente es calcio y el ácido débil es ácido fórmico.
- 25 9. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la resina de poliamidoamina-epihalohidrina es una resina de poliamidoamina-epiclorhidrina.
10. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la resina de poliamidoamina-epihalohidrina tiene un peso molecular de aproximadamente 100 a 400 kDa.
- 30 11. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la composición comprende aproximadamente 1% a aproximadamente 1,5% en peso del estabilizador.
12. Un método de fabricar un papel, que comprende:
Introducir una composición en una suspensión acuosa de pasta, en la que la composición incluye un polímero aniónico, una resina de poliamidoamina-epihalohidrina y un estabilizador que incluye un catión multivalente y un ácido débil seleccionado del grupo que consiste en ácido fórmico, ácido acético, ácido benzoico, ácido propiónico y una combinación de estos ácidos.
- 35 13. El método de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el papel es un producto de papel que se selecciona del grupo que consiste en un cartón seco, un papel fino, un papel para toallas, un papel tisú y un papel prensa.
- 40 14. El método de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el polímero aniónico se forma a partir de un monómero seleccionado del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido acrilamidometilpropanosulfónico, ácido acrilamidometilbutanoico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido vinilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilfosfónico, ácido alilsulfónico, ácido allfosfónico, acrilamida sulfometilada, acrilamida fosfometilada, sales solubles en agua de amonio, metal alcalino y metal alcalinotérreo de estos ácidos y una combinación de estos compuestos.
- 45 15. El método de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el polímero aniónico se selecciona del grupo que consiste en poli(acrilamida), copolímero de ácido acrílico y una combinación de estos polímeros.
16. El método de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el catión multivalente se selecciona del grupo que consiste en calcio, aluminio, cinc, cromo, hierro, magnesio, litio y una combinación de estos cationes.
17. El método de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el catión multivalente es calcio y el ácido débil es ácido fórmico.