

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 633 188**

51 Int. Cl.:

D21H 17/33 (2006.01)

D21H 21/18 (2006.01)

D21H 13/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.09.2012 PCT/IB2012/002822**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.04.2013 WO13046060**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.09.2012 E 12818919 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.06.2017 EP 2761083**

54 Título: **Papel y procedimiento de fabricación de papel**

30 Prioridad:

30.09.2011 US 201161541717 P

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

19.09.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LUO, YUPING;
GRIGORIEV, VLADIMIR;
LU, CHEN y
ROSENCRANCE, SCOTT**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 633 188 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

Papel y procedimiento de fabricación de papel

Antecedentes

1. Campo de la técnica

5 Los presentes modos de realización se refieren a papel y a la fabricación de papel.

2. Descripción de la técnica relacionada

10 El papel es un material laminar que contiene fibras discretas, pequeñas interconectadas. Las fibras se forman habitualmente en una hoja sobre una pantalla fina a partir de una suspensión o suspensión acuosa diluida. El papel se fabrica típicamente a partir de fibras de celulosa, aunque ocasionalmente se usan fibras sintéticas.

Los productos de papel fabricados a partir de fibras de celulosa no tratadas pierden rápidamente su resistencia cuando se mojan, es decir, tienen muy poca resistencia a la humedad.

Las resinas con resistencia a la humedad aplicadas al papel pueden ser del tipo "permanente" o "temporal", que se definen, en parte, por cuánto tiempo el papel retiene su resistencia a la humedad después de la inmersión en agua.

15 Las resinas con resistencia a la humedad a base de epíclorhidrina comercialmente disponibles se preparan típicamente mediante reacción de epíclorhidrina en disolución acuosa con polímeros que contienen grupos amino secundarios. No toda la epíclorhidrina en la mezcla de reacción acuosa reacciona con los grupos amino para funcionalizar el polímero. Parte de la epíclorhidrina permanece sin reaccionar, parte reacciona con agua para formar 3-cloropropano-1,2-diol y parte reacciona con ion cloruro para formar dicloropropanol, normalmente una mezcla de 20 1,3-dicloro-2-propanol y 2,3-dicloro-1-propanol. Estos subproductos orgánicos de cloruro se consideran, en general, contaminantes ambientales, y las crecientes preocupaciones ambientales han creado un interés en resinas con resistencia a la humedad que tengan niveles reducidos de dichos subproductos. Como resultado, los fabricantes de papel y los proveedores de productos químicos han estado trabajando para encontrar alternativas a las resinas con resistencia a la humedad convencionales a base de epíclorhidrina con altos niveles de residuos organoclorados, o 25 para encontrar procedimientos alternativos para reducir los niveles de los subproductos epi.

El documento WO 99/50500 A1 divulga un procedimiento para fabricar papel fino alcalino que comprende añadir (i) una resina de cloruro de dialildimetilamonio-acrilamida glioxilada y (ii) una resina de aminopoliamida-epíclorhidrina a una suspensión de pasta de papel fino alcalina que contiene carga. Las resinas se añaden en una cantidad y a una tasa suficiente para aumentar la retención de la carga y el drenaje del agua de proceso. En esta publicación se hace referencia al documento US3311594 para la preparación de resinas de aminopoliamina-epíclorhidrina usadas. En el documento US3311594, se describe un procedimiento general de preparación de resinas de aminopoliamina-epíclorhidrina. En general, la proporción molar de epíclorhidrina frente a amina usada es 1: 1.

35 El documento US 5427652 divulga un cartón con resistencia a la humedad repulpable formado a partir de una dispersión acuosa de fibras celulósicas. Las fibras se tratan con al menos aproximadamente un 0,05 % en peso de un agente con resistencia a la humedad catiónico temporal, tal como resina de vinilamida glioxilada, y al menos aproximadamente un 0,01 % en peso de un agente con resistencia a la humedad permanente seleccionado del grupo que consiste en resinas de poliamina-epíclorhidrina, poliamida-epíclorhidrina y poliaminoamida-epíclorhidrina. En los ejemplos se usaron resinas de poliamina-epíclorhidrina comercialmente disponibles con una alta concentración de grupos epihalohidrina y grupos azetidinio.

40 El documento US 2009/165978 divulga composiciones que comprenden una combinación de dos o más agentes de refuerzo de papel. Un componente es un agente de refuerzo de papel polimérico, preferentemente un agente de reforzamiento en estado húmedo. El otro componente es una poli(acrilamida glioxilada estabilizada preparada (1) haciendo reaccionar una primera porción de glioxal con una poli(acrilamida que tiene grupos amida colgantes para formar una primera mezcla de reacción que comprende poli(acrilamida; (2) añadiendo un ácido a la primera mezcla 45 de reacción para formar una segunda mezcla de reacción que tiene un pH reducido y que comprende la poli(acrilamida; y (3) añadiendo una segunda porción de glioxal a la segunda mezcla de reacción para formar la poli(acrilamida estabilizada. Si se desea, se puede incluir un depurador de aldehído en una o más de la etapa (1), la etapa (2), la etapa (3) o la poli(acrilamida estabilizada.

50 El documento WO 95/21298 divulga un cartón con resistencia a la humedad repulpable formado a partir de una dispersión acuosa de fibras celulósicas. Las fibras se tratan con un agente de resistencia a la humedad reactivo de celulosa temporal y un agente de resistencia a la humedad permanente. Dicho agente de resistencia a la humedad temporal y dicho agente de resistencia a la humedad permanente se usan en cantidades combinadas suficientes para impartir resistencia a la humedad a dicho papel y sin embargo hacen que dicho papel sea fácilmente repulpable. Como un modo de realización, se usa una resina de PAE en combinación con un agente de resistencia a

la humedad temporal.

5 El documento US 5674362 A divulga un procedimiento para impartir resistencia al papel añadiendo a una suspensión de pasta durante un procedimiento de fabricación de papel una disolución de resina mixta que contiene (i) una resina de aminopoliamida-epiclorhidrina y (ii) una resina de acrilamida glioxilada-cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC). La resina de aminopoliamida-epiclorhidrina se prepara de una manera convencional tal como se divulga en el documento US 3311594.

10 El documento US 6429267 B1 divulga un procedimiento para reducir el contenido en AOX de una resina con resistencia a la humedad que comprende iones azetidinio y aminohalohidrina terciaria. La resina con resistencia a la humedad se selecciona del grupo que consiste en resinas de poliaminopoliamida-epiclorhidrina, resinas de polialquilenpoliamina-epiclorhidrina y mezclas de las mismas. La resina se trata en disolución acuosa con una base para formar resina tratada, en la que al menos aproximadamente un 20 % de la aminohalohidrina terciaria se convierte en epóxido. El nivel del ion azetidinio permanece sustancialmente sin cambios y la eficacia de la resina tratada para impartir resistencia a la humedad es al menos aproximadamente tan grande como la de dicha resina con resistencia a la humedad inicial.

15 El problema del contenido en AOX se aborda en esta publicación convirtiendo los grupos epihalohidrina del polímero en grupos epoxi mediante un tratamiento de base. En este tratamiento, los grupos azetidinio permanecen intactos. Se usaron resinas de PAE comerciales. De este modo, los contenidos en azetidinio en las resinas resultantes permanecen típicamente altos.

20 La descripción en el presente documento de ciertas ventajas y desventajas de procedimientos y composiciones conocidos no pretende limitar el alcance de la presente divulgación. De hecho, los presentes modos de realización pueden incluir algunas o todas las características descritas anteriormente sin sufrir las mismas desventajas.

Sumario

A la vista de lo anterior, uno o más modos de realización incluyen papel, procedimientos de fabricación de papel y similares.

25 Se divulga un papel formado mediante un procedimiento que incluye: tratamiento de una suspensión de pasta acuosa con una resina polimérica funcionalizada con aldehído y una resina de poliamidoamina-epihalohidrina, en la que la proporción de resina polimérica funcionalizada con aldehído con respecto a resina de poliamidoamina-epihalohidrina es aproximadamente de 1:1 o más y en la que la resina de poliamidoamina-epihalohidrina tiene un contenido en azetidinio de aproximadamente un 80 % o menos, o la resina de poliamidoamina-epihalohidrina tiene un nivel de AOX total de aproximadamente 400 ppm o menos.

30 También se divulga un papel formado mediante un procedimiento que incluye el tratamiento de una suspensión de pasta acuosa con una resina polimérica funcionalizada con aldehído y una resina de poliamidoamina-epihalohidrina, en la que la proporción de resina polimérica funcionalizada con aldehído con respecto a resina de poliamidoamina-epihalohidrina es aproximadamente de 1:1 o más y en la que la resina de poliamidoamina-epihalohidrina tiene un nivel de AOX total de aproximadamente 400 ppm o menos.

35 Al menos un modo de realización proporciona un procedimiento para fabricar papel, que comprende tratar una suspensión de pasta acuosa con una resina polimérica funcionalizada con aldehído y una resina de poliamidoamina-epihalohidrina, en la que la proporción de resina polimérica funcionalizada con aldehído con respecto a resina de poliamidoamina-epihalohidrina es de 1:1 o más y en la que la resina de poliamidoamina-epihalohidrina tiene un contenido en azetidinio de aproximadamente un 80 % o menos. En otro modo de realización, la resina de poliamidoamina-epihalohidrina tiene un nivel de AOX total de aproximadamente 400 ppm o menos.

40 También se divulga un procedimiento de fabricación de un papel que incluye: introducir en una suspensión de pasta una resina polimérica funcionalizada con aldehído y una resina de poliamidoamina-epihalohidrina, en la que la proporción de resina polimérica funcionalizada con aldehído con respecto a resina de poliamina-poli-amidoamina-epihalohidrina es superior a aproximadamente 1:1, y en la que la resina de poliamidoamina-epihalohidrina tiene un nivel de AOX total de aproximadamente 400 ppm o menos.

Breve descripción de los dibujos

50 Con el fin de facilitar una comprensión más completa de los modos de realización ejemplares, se hace ahora referencia a los dibujos adjuntos. Estos dibujos no se deben interpretar como limitantes, sino que pretenden ser ejemplares solamente.

La figura 1 ilustra un espectro de RMN de ^{13}C que muestra los desplazamientos químicos de una resina de PAE del ejemplo 1.

Descripción detallada de los modos de realización

Antes de que se describan con detalle los modos de realización de la presente divulgación, se debe entender que, a menos que se indique lo contrario, la presente divulgación no está limitada a materiales, reactivos, materiales de reacción, procesos de fabricación particulares o similares, ya que estos pueden variar. Se debe entender también que la terminología usada en el presente documento solamente es para fines de descripción de modos de realización particulares y no pretende ser limitante. También es posible en la presente divulgación que las etapas se puedan ejecutar en secuencia diferente cuando esto sea lógicamente posible.

Cuando se proporciona un intervalo de valores, se entiende que cada valor que intervenga, hasta un décimo de la unidad del límite inferior (a menos que el contexto indique claramente lo contrario), entre los límites superior e inferior de ese intervalo, y cualquier otro valor indicado o que intervenga en el intervalo indicado, se engloba dentro de la divulgación. Los límites superior e inferior de estos intervalos más pequeños se pueden incluir de forma independiente en los intervalos más pequeños y también están englobados dentro de la divulgación, sujetos a cualquier límite excluido específicamente en el intervalo indicado. Cuando el intervalo indicado incluye uno o ambos límites, los intervalos que excluyen cualquiera o ambos de esos límites incluidos también están incluidos en la divulgación.

A menos que se defina lo contrario, todos los términos técnicos y científicos usados en el presente documento tienen el mismo significado que se entiende comúnmente por un experto en la técnica a la que pertenece la presente divulgación. Aunque también se pueden usar procedimientos y materiales similares o equivalentes a los descritos en el presente documento en la práctica o la prueba de la presente divulgación, los procedimientos y materiales preferentes se describen ahora.

La mención de cualquier publicación es para su divulgación antes de la fecha de presentación y no se debe interpretar como admisión de que la presente divulgación no tiene derecho a preceder a dicha publicación en virtud de la divulgación anterior. Adicionalmente, las fechas de publicación proporcionadas pueden ser diferentes de las fechas de publicación reales, que puede ser necesario confirmar de forma independiente.

Como resultará evidente para los expertos en la técnica al leer esta divulgación, cada uno de los modos de realización individuales descritos e ilustrados en el presente documento tiene componentes y características discretas que se pueden separar fácilmente o combinar con las características de cualquiera de los otros varios modos de realización sin apartarse del alcance o espíritu de la presente divulgación. Cualquier procedimiento citado se puede llevar a cabo en el orden de los eventos citados o en cualquier otro orden que sea lógicamente posible.

Los modos de realización de la presente divulgación emplearán, a menos que se indique lo contrario, técnicas de química, química orgánica sintética, química del papel y similares, que están dentro de la experiencia en la técnica. Dichas técnicas se explican por completo en la bibliografía.

Los ejemplos se presentan para proporcionar a los expertos en la técnica una divulgación y descripción completa de cómo realizar los procedimientos y usar las composiciones y compuestos divulgados y reivindicados en el presente documento. Se han hecho esfuerzos para garantizar la exactitud con respecto a los números (p. ej., cantidades, temperaturas, etc.), pero se han de explicar algunos errores y desviaciones. A menos que se indique lo contrario, las partes son partes en peso, la temperatura está en °C y la presión es la atmosférica o cercana a ella. La temperatura y presión normales se definen como 20°C y 1 atmósfera.

Cabe destacar que, como se usa en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas, las formas del singular "un", "una" y "el/la" incluyen referentes al plural a menos que el contexto claramente dicte lo contrario. De este modo, por ejemplo, la referencia a "un soporte" incluye una pluralidad de soportes. En la presente memoria descriptiva y en las reivindicaciones que siguen, se hará referencia a una serie de términos y expresiones que se definirán por tener los siguientes significados a menos que sea evidente la intención contraria:

Definiciones

El término "sustituido" se refiere a cualquiera de uno o más hidrógenos en el átomo designado o en un compuesto que se puede reemplazar con una selección del grupo indicado, siempre que no se exceda la valencia normal del átomo designado, y que la sustitución dé como resultado un compuesto estable.

"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-C₁-C₄ y R_2 es H, alquilo, arilo o arialquilo-C₁-C₄. Monómeros de acrilamida ejemplares incluyen acrilamida y metacrilamida.

"Aldehído" se refiere a un compuesto que contiene uno o más grupos aldehído (-CHO), donde los grupos aldehído pueden reaccionar con los grupos amino o amido de un polímero que comprende grupos amino o amido como se describe en el presente documento. Aldehídos ejemplares pueden incluir formaldehído, paraformaldehído, glutaraldehído, glioxal y similares.

“Grupo alifático” se refiere a un grupo hidrocarbonado saturado o insaturado, lineal o ramificado y engloba grupos alquilo, alqueno y alquino, por ejemplo.

5 “Alquilo” se refiere a un grupo monovalente derivado de un hidrocarburo saturado de cadena lineal o ramificada por la eliminación de un solo átomo de hidrógeno. Grupos alquilo ejemplares incluyen metilo, etilo, n- e iso-propilo, cetilo y similares.

“Alqueno” se refiere a un grupo divalente derivado de un hidrocarburo saturado de cadena lineal o ramificada mediante la eliminación de dos átomos de hidrógeno. Grupos alqueno ejemplares incluyen metileno, etileno, propileno y similares.

10 “Grupo amido” o “amida” se refiere a un grupo de fórmula $-C(O)NHY_1$ donde Y_1 se selecciona de H, alquilo, alqueno, arilo y arilalquilo.

“Grupo amino” o “amina” se refiere a un grupo de fórmula $-NHY_2$ donde Y_2 se selecciona de H, alquilo, alqueno, arilo y arilalquilo.

15 “Arilo” se refiere a un sistema de anillo monocíclico o multicíclico aromático de aproximadamente 6 a aproximadamente 10 átomos de carbono. El arilo está opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo, alqueno, alcoxi o haloalquilo- C_1-C_{20} . Grupos arilo ejemplares incluyen fenilo o naftilo, o fenilo sustituido o naftilo sustituido.

“Arilalquilo” se refiere a un grupo arilalqueno, donde arilo y alqueno se definen en el presente documento. Grupos arilalquilo ejemplares incluyen bencilo, feniletilo, fenilpropilo, 1-naftilmetilo y similares.

20 “Alcoxi” se refiere a un grupo alquilo como se define anteriormente con el número indicado de átomos de carbono unidos por un puente de oxígeno. Grupos alcoxi ejemplares incluyen metoxi, etoxi, n-propoxi, i-propoxi, n-butoxi, s-butoxi, t-butoxi, n-pentoxi y s-pentoxi.

“Halógeno” se refiere a flúor, cloro, bromo o yodo.

25 “Compuestos de ácido dicarboxílico” incluyen ácidos orgánicos (aril)dicarboxílicos alifáticos y aromáticos y sus correspondientes cloruros, anhídridos y ésteres de ácido, y mezclas de los mismos. Ejemplos de compuestos de ácido dicarboxílico incluyen ácido maleico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebásico, 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 metiletilo, sebacato de dimetilo, ftalato de dimetilo, isoftalato de dimetilo, tereftalato de dimetilo, naftalenodicarboxilato de dimetilo, ésteres dibásicos (DBE), poli(etilenglicol), eter bis(carboximetílico), cloruro de succinilo, dicloruro de glutarilo, cloruro de adipilo, cloruro de sebacoilo, sebacato, cloruro de ftaloilo, cloruro de isoftaloilo, cloruro de tereftaloilo, naftalenodicarboxilato, anhídrido maleico, anhídrido succínico, anhídrido glutárico, anhídrido ftálico, anhídrido 1,8-naftálico y similares.

35 Las “polialquilenpoliaminas” pueden incluir poliaminas tales como polietilenpoliamina, polipropilenpoliamina y polioxiutilenpoliamina. En un modo de realización, “polialquilenpoliamina” se refiere a aquellos compuestos orgánicos que tienen dos grupos amino primarios ($-NH_2$) y al menos un grupo amino secundario donde los átomos de nitrógeno amino están unidos entre sí por grupos alqueno, a condición de que no se unan dos átomos de nitrógeno a los mismos átomos de carbono. Polialquilenpoliaminas ejemplares incluyen dietilentriamina (DETA), trietilentetraamina (TETA), tetraetilenpentaamina (TEPA), dipropilentriamina y similares.

40 “Poliamidoamina” se refiere a un producto de condensación de uno o más de los ácidos policarboxílicos y/o un derivado de ácido policarboxílico con una o más de una polialquilenpoliamina.

45 “Resistencia del papel” significa una propiedad de un material de papel y se puede expresar, entre otras cosas, en términos de resistencia en seco y/o resistencia a la humedad. La resistencia en seco es la resistencia a la tracción que presenta la hoja de papel seca, típicamente acondicionada en condiciones uniformes de humedad y temperatura ambiente antes de la prueba. La resistencia a la humedad es la resistencia a la tracción que presenta una hoja de papel que se ha humedecido con agua antes de la prueba.

50 Como se usa en el presente documento, las expresiones “papel” o “producto de papel” (estas dos expresiones se usan indistintamente) se entiende que incluyen un material laminar que contiene fibras de papel, que también puede contener otros materiales. Las fibras de papel adecuadas incluyen fibras naturales y sintéticas, por ejemplo, fibras celulósicas, fibras de madera de todas las variedades usadas en la fabricación de papel, otras fibras vegetales, tales como fibras de algodón, fibras derivadas de papel reciclado; y fibras sintéticas, tales como fibras de rayón, nailon, fibra de vidrio o poliolefina. El producto de papel puede estar compuesto solamente de fibras sintéticas. Las fibras naturales se pueden mezclar con fibras sintéticas. Por ejemplo, en la preparación del producto de papel, la banda de papel o material de papel se puede reforzar con fibras sintéticas, tales como nailon o fibra de vidrio, o impregnar con materiales no fibrosos, tales como plásticos, polímeros, resinas o lociones. Como se usa en el presente documento, las expresiones “banda de papel” y “banda” se entiende que incluyen materiales de hoja de papel tanto de formación

como formados, papeles y materiales de papel que contienen fibras de papel. El producto de papel puede ser un material de papel estucado, laminado o compuesto. El producto de papel puede ser blanqueado o no blanqueado.

El papel puede incluir, pero no se limita a, papeles de escritura y papeles gráficos (p. ej., de pasta mecánica sin estucar, papel estucado total, papel de pasta química estucado, de pasta mecánica estucado, papel de pasta química sin estucar y similares), papeles industriales, papeles tisú de todas las variedades, cartulinas, cartones, papeles de embalaje (p. ej., papel de estraza no blanqueado, papel de estraza blanqueado), papeles para empaquetar, cintas adhesivas de papel, bolsas de papel, tejidos de papel, papel para toallas y servilletas, papeles de empapelar, forros de alfombras, filtros de papel, esteras de papel, papeles decorativos, papel de hilo y prendas de vestir desechables y similares.

El papel puede incluir productos de papel tisú. Los productos de papel tisú incluyen papel sanitario, papel para el hogar, papel para usos industriales, papel facial, papel para uso cosmético, tejido poroso, papel absorbente, papel para uso médico, papel higiénico, toallas de papel, servilletas de papel, tejidos de papel, papel de hilo y similares. Los productos de papel comunes incluyen calidad gráfica (p. ej., papel de prensa, catálogo, rotograbado, publicación, papel moneda, folio, papel biblia, papel hilo, papel registro, material de oficina), calidad industrial (p. ej., bolsa, cartón para revestidos, medio ondulado, papel de colores escolar, papel vegetal, papel pergamino) y calidad tisú (p. ej., sanitario, toallas, de condensador, de empaquetar).

En un modo de realización ejemplar, el papel tisú puede ser un papel tisú comprimido, un papel tisú densificado en patrón o un papel tisú no compactado de gran volumen. En un modo de realización ejemplar, el papel tisú puede ser crepado o no crepado, de una construcción homogénea o de múltiples capas, con capas o sin capas (combinado), y una capa, dos capas o tres o más capas.

En un modo de realización ejemplar, el papel tisú que incluye productos de papel tisú blandos y absorbentes son productos de tisú para el consumidor.

El cartón es un papel que es más grueso, más pesado y menos flexible que el papel convencional. Muchas especies de árboles de madera dura y de madera blanda se usan para producir pasta de papel mediante procedimientos mecánicos y químicos que separan las fibras de la matriz de madera. El cartón puede incluir, pero no se limita a, cartón semiquímico, cartón para revestidos, cartón de embalajes, medio ondulado, cartón para cajas plegable y cartón rígido.

En un modo de realización ejemplar, el papel se refiere a un producto de papel tal como productos de cartón seco, papel fino, toalla, tisú y papel de prensa. Las aplicaciones de cartón seco incluyen revestimiento, medio ondulado, cartón seco blanqueado y no blanqueado.

En un modo de realización, el papel puede incluir cartón rígido, cartón de embalaje y cartón/papel especial. El papel puede incluir cartoncillo, cartoncillo plegable, cartón de estraza no blanqueado, cartón reciclado, cartón de empaquetar alimentos, cartón aglomerado revestido blanco, cartón blanqueado sólido, cartón no blanqueado sólido, cartón de papel líquido, cartón para revestidos, cartón ondulado, papel para mandriles, base de papel tapiz, placa para tabiques, cartón de encuadernación, cartón de pasta de madera, papel para sacos, cartón estucado y similares.

“Pasta” se refiere a un material celulósico fibroso. Las fibras adecuadas para la producción de pastas son de todas las calidades convencionales, por ejemplo, pasta mecánica, pasta química blanqueada y no blanqueada, pasta reciclada y existencias de papel obtenidas de todos los anuales. La pasta mecánica incluye, por ejemplo, madera molida, pasta termomecánica (TMP), pasta quimiatermoquímica (CTMP), pasta de madera molida producida mediante molienda presurizada, pasta semiquímica, pasta química de alto rendimiento y pasta mecánica refinadora (RMP). Ejemplos de pastas químicas adecuadas son las pastas de sulfato, sulfito y sosa. Las pastas químicas no blanqueadas, que también se denominan pastas kraft no blanqueadas, se pueden usar particularmente.

“Suspensión de pasta” se refiere a una mezcla de pasta y agua. La suspensión de pasta se prepara en la práctica con agua, que se puede reciclar parcial o completamente desde 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 (p. ej., cargas). El contenido en carga de papel puede ser de hasta aproximadamente un 40 % en peso. Cargas adecuadas son, por ejemplo, arcilla, caolín, tiza natural y precipitada, dióxido de titanio, talco, sulfato de calcio, sulfato de bario, alúmina, blanco satinado o mezclas de las cargas indicadas.

El “procedimiento de fabricación de papel” es un procedimiento de fabricación de productos de papel a partir de pasta que comprende, entre otros, formar una suspensión de pasta acuosa, escurrir la suspensión de pasta para formar una hoja y secar la hoja. Las etapas de formación de la pasta de papel para fabricación de papel, escurrido y secado se pueden llevar a cabo de cualquier manera convencional conocida en general por los expertos en la técnica.

Análisis

En diversos modos de realización ejemplares descritos en el presente documento, se puede formar un material de papel tratando una suspensión de pasta acuosa con una resina polimérica funcionalizada con aldehído y una resina

de poliamidoamina-epihalohidrina, donde la proporción de la resina polimérica funcionalizada con aldehído con respecto a la resina de poliamidoamina-epihalohidrina es aproximadamente de 1:1 o más. En algunos modos de realización, la resina de poliamidoamina-epihalohidrina tiene un contenido en azetidinio de aproximadamente un 80 % o menos. En algunos modos de realización, la resina de poliamidoamina-epihalohidrina tiene un nivel total de epiclohidrina y sus subproductos (AOX) de aproximadamente 400 ppm o menos. En algunos modos de realización, la resina de poliamidoamina-epihalohidrina tiene un contenido en azetidinio de aproximadamente un 80 % o menos y la resina de poliamidoamina-epihalohidrina tiene un nivel total de epiclohidrina y subproductos (AOX) de aproximadamente 400 ppm o menos.

Como se mencionó anteriormente, las resinas con resistencia a la humedad a base de epiclohidrina comercialmente disponibles se preparan mediante la reacción de epiclohidrina en solución acuosa con polímeros que contienen grupos amino secundarios e incluyen altos niveles de epiclohidrina y sus subproductos (p. ej., 1000 ppm o más). Dado que la epiclohidrina y sus subproductos se consideran contaminantes ambientales, se necesitan alternativas a las resinas con resistencia a la humedad a base de epiclohidrina comercialmente disponibles.

En los modos de realización ejemplares descritos en el presente documento, controlando cuidadosamente la proporción epi/amina de la resina de poliamidoamina-epihalohidrina, y/o el contenido en azetidinio de la resina de poliamidoamina-epihalohidrina, se puede producir una resina de poliamidoamina-epihalohidrina que tiene cantidades muy bajas de epihalohidrina y otros subproductos haloorgánicos.

Estos tipos de resinas de poliamidoamina-epihalohidrina se pueden usar en una etapa de crepado de fabricación de papel como un adhesivo de crepe. Sin embargo, el adhesivo de crepe se usa como adhesivo entre una banda de papel y un cilindro y no incluye la resina polimérica funcionalizada con aldehído. Por lo tanto, el adhesivo de crepe se usa en una etapa completamente separada y distinta del proceso de fabricación de papel y para un fin completamente diferente de los modos de realización ejemplares de la presente divulgación.

En un modo de realización ejemplar, el papel se puede formar mediante el tratamiento de una suspensión de pasta acuosa con una resina polimérica funcionalizada con aldehído y una resina de poliamidoamina-epihalohidrina (p. ej., resina de poliamidoamina-epiclohidrina (PAE)).

En un modo de realización ejemplar, la resina polimérica funcionalizada con aldehído se puede producir haciendo reaccionar un polímero que incluye uno o más grupos hidroxilo, amina o amida con uno o más aldehídos. En un modo de realización ejemplar, la resina polimérica funcionalizada con aldehído polimérico puede comprender poliacrilamidas glioxiladas, celulosa rica en aldehído, polisacáridos con funcionalidad aldehído o almidones catiónicos, aniónicos o no iónicos con funcionalidad aldehído. Materiales ejemplares incluyen los descritos en la patente de EE. UU. n.º 4.129.722. Un ejemplo de un almidón con funcionalidad aldehído catiónico soluble comercialmente disponible es Cobond® 1000 comercializado por National Starch. Otros polímeros funcionalizados con aldehídos ejemplares pueden incluir polímeros de aldehído tales como los divulgados en la patente de EE. UU. n.º 5.085.736; la patente de EE. UU. n.º 6.274.667 y la patente de EE. UU. n.º 6.224.714; así como los del documento WO 00/43428 y la celulosa con funcionalidad aldehído descrita en los documentos WO 00/50462 A1 y WO 01/34903 A1.

En un modo de realización ejemplar, las resinas poliméricas con funcionalidad aldehído pueden tener un peso molecular de aproximadamente 10.000 Da o mayor, aproximadamente 100.000 Da o mayor, o aproximadamente 500.000 Da o mayor. De forma alternativa, las resinas poliméricas con funcionalidad aldehído pueden tener un peso molecular inferior a aproximadamente 200.000 Da, tal como inferior a aproximadamente 60.000 Da.

En un modo de realización ejemplar, otros ejemplos de polímeros funcionalizados con aldehído pueden incluir guar de dialdehído, aditivos de resistencia a la humedad con funcionalidad aldehído que comprenden, además, grupos carboxílicos como se divulga en el documento WO 01/83887, inulina de dialdehído y las poliacrilamidas aniónicas y anfóteras modificadas con dialdehído del documento WO 00/11046. Otro polímero funcionalizado con aldehído ejemplar es un tensioactivo que contiene aldehído tal como el divulgado en la patente de EE. UU. n.º 6.306.249.

Cuando se usa en un modo de realización ejemplar, el polímero funcionalizado con aldehído puede tener al menos aproximadamente 5 miliequivalentes (meq) de aldehído por 100 gramos de polímero, más específicamente, al menos aproximadamente 10 meq, más específicamente, aproximadamente 20 meq o más, o más específicamente, aproximadamente 25 meq, por 100 gramos de polímero o más.

En un modo de realización ejemplar, el polímero funcionalizado con aldehído polimérico puede ser una poliacrilamida glioxilada, tal como una poliacrilamida catiónica glioxilada como se describe en la patente de EE. UU. n.º 3.556.932, la patente de EE. UU. n.º 3.556.933, Patente de EE.UU. n.º 4605702, Patente de EE.UU. n.º 7828934 y la solicitud de patente de EE. UU. 20080308242. Dichos compuestos incluyen FENNOBOND™ 3000 y PAREZ™ 745 de Kemira Chemicals de Helsinki, Finlandia, HERCOBOND™ 1366, fabricado por Hercules, Inc. de Wilmington, Del.

En un modo de realización ejemplar, el polímero funcionalizado con aldehído es una resina de poliacrilamida glioxilada que tiene la proporción del número de grupos glioxal sustituidos con respecto al número de grupos amida reactivos con glioxal que está en exceso de aproximadamente 0,03:1, que está en exceso de aproximadamente

0,10:1, o que está en exceso de aproximadamente 0,15:1.

En un modo de realización ejemplar, el polímero funcionalizado con aldehído puede ser una resina de poli(acrilamida glicoxilada) que tiene un esqueleto de poli(acrilamida) con una proporción molar de acrilamida con respecto a cloruro de dimetil dialilamonio de aproximadamente 99:1 a 50:50, aproximadamente 98:1 a 60:40, o aproximadamente 96:1 a 75:25. En un modo de realización ejemplar, el peso molecular promedio en peso del esqueleto de poli(acrilamida) puede ser de aproximadamente 250.000 Da o menos, de aproximadamente 150.000 Da o menos, o de aproximadamente 100.000 Da o menos. La viscosidad Brookfield del esqueleto de poli(acrilamida) puede ser de aproximadamente 0,01 a 10 Pa·s, de aproximadamente 0,025 a 5 Pa·s, de aproximadamente 0,05 a 2 Pa·s, para una disolución acuosa al 40 % en peso.

En un modo de realización ejemplar, la resina de poliamidoamina-epihalohidrina se puede preparar haciendo reaccionar una o más polialquilenpoliaminas y uno o más ácidos policarboxílicos y/o compuestos derivados de un ácido policarboxílico para formar una poliamidoamina y luego hacer reaccionar la poliamidoamina con epihalohidrina para formar la resina de poliamidoamina-epihalohidrina. Los reactivos se pueden calentar a una temperatura elevada, por ejemplo, de aproximadamente 125 a 200 °C. Los reactivos se pueden dejar reaccionar durante un tiempo predeterminado, por ejemplo, de aproximadamente 1 a 10 horas. Durante la reacción, se puede recoger agua de condensación. Se puede permitir que la reacción avance hasta que la cantidad teórica de destilado de agua se recoge de la reacción. En un modo de realización ejemplar, la reacción se puede llevar a cabo a presión atmosférica.

En diversos modos de realización, la resina de poliamidoamina-epihalohidrina y la preparación de la resina de poliamidoamina-epihalohidrina puede ser como se describe en una o más de las patentes de EE. UU. n.º 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 la solicitud de patente publicada de EE. UU. 2008/0255320, en las que la resina de poliamidoamina-epihalohidrina funciona y tiene las características (p. ej., el nivel total de AOX, el contenido en azetidinio, etc.) descritas en el presente documento, y la mezcla producida usando las funciones de resina de poliamidoamina-epihalohidrina y tiene las características descritas en el presente documento.

En un modo de realización ejemplar, la poliamina puede incluir un amonio, una amina alifática, una amina aromática o una polialquilenpoliamina. En un modo de realización ejemplar, la polialquilenpoliamina puede incluir una polietilénpoliamina, una polipropilénpoliamina, una polibutilénpoliamina, polipentilénpoliamina, una polixilénpoliamina o una mezcla de las mismas. En un modo de realización ejemplar, la poliamina puede incluir etilendiamina (EDA), dietilentriamina (DETA), trielentetramina (TETA), tetraetilpentamina (TEPA), dipropilentriamina (DPTA), bis-hexametilentriamina (BHMT), N-metilbis(aminopropil)amina (MBAPA), aminoetilpiperazina (AEP), pentaetilhexamina (PEHA) o una mezcla de las mismas.

En modos de realización alternativos, la reacción puede avanzar bajo una presión reducida. Cuando se emplea una presión reducida, se puede utilizar una temperatura menor de aproximadamente 75 °C a 180 °C. Al final de esta reacción, el producto resultante se puede disolver en agua a una concentración de aproximadamente un 20 a un 90 % en peso de sólidos poliméricos totales, o de aproximadamente un 30 a un 80 % en peso de sólidos poliméricos totales, o de aproximadamente un 40 a un 70 % en peso de sólidos poliméricos totales. En la preparación de las poliamidoaminas, la proporción molar de la poliamina con respecto al ácido policarboxílico y/o derivado de ácido policarboxílico puede ser de aproximadamente 1,05 a 2,0.

En un modo de realización ejemplar, el ácido policarboxílico y/o los derivados de ácido policarboxílico del mismo (p. ej., un éster del ácido policarboxílico, un haluro de ácido del ácido policarboxílico, un anhídrido de ácido del ácido policarboxílico y similares) pueden incluir ácido malónico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido cítrico, ácido tricarbálico (ácido 1,2,3-propanotricarboxílico), ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico, ácido nitrilotriacético, N,N,N',N'-etilendiaminotetraacetato, ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 1,2,4-bencenotricarboxílico (ácido trimelítico), ácido 1,2,4,5-bencenotetracarboxílico (ácido piromelítico), un éster carboxilato de cualquiera de estos, un haluro de ácido de cualquiera de estos, un anhídrido de ácido de cualquiera de estos o una mezcla de los mismos.

En un modo de realización ejemplar, un éster de ácidos policarboxílicos puede incluir adipato de dimetilo, malonato de dimetilo, malonato de dietilo, succinato de dimetilo, glutarato de dimetilo y glutarato de dietilo. En un modo de realización ejemplar, el anhídrido de ácido puede incluir anhídrido succínico, anhídrido maleico, dianhídrido de N,N,N',N'-etilendiaminotetraacetato, anhídrido ftálico, anhídrido melítico, anhídrido piromelítico o una mezcla de los mismos. En un modo de realización ejemplar, el haluro de ácido puede incluir cloruro de adipato, cloruro de glutarato, cloruro de sebacoato o una mezcla de los mismos.

En un modo de realización ejemplar, la poliamidoamina puede tener una proporción molar de polialquilenpoliamina con respecto a ácido dicarboxílico de aproximadamente 2:1 a 0,5:1, aproximadamente 1,8:1 a 0,75:1, o aproximadamente 1,6:1 a 0,85:1.

En un modo de realización ejemplar, la resina de poliamidoamina puede tener una viscosidad específica reducida de aproximadamente 0,02 dl/g a 0,25 dl/g, aproximadamente 0,04 dl/g a 0,20 dl/g, o aproximadamente 0,06 dl/g a 0,18

dl/g. La viscosidad específica reducida (RSV) se puede medir usando un viscosímetro capilar de vidrio a 30 °C. El tiempo de eflujo de cada muestra se puede determinar tres veces y se calcula el tiempo de eflujo medio. La RSV se puede calcular usando la siguiente fórmula (1):

$$RSV = ((t - t_0)) / (t_0 c) \quad (1)$$

5

donde t es el tiempo de eflujo medio de la muestra de poliamidoamina diluida con disolución de NaCl 1 M, t_0 es el tiempo de eflujo medio de la disolución de NaCl 1 M, c es la concentración de la muestra de poliamidoamina diluida, que es 5 g/dl.

10

En un modo de realización ejemplar, la epihalohidrina puede ser un reticulante difuncional que se usa para preparar la resina de poliamidoamina-epihalohidrina. En un modo de realización ejemplar, la epihalohidrina puede incluir epiclorhidrina, epifluorhidrina, epibromhidrina o epiyodohidrina, epihalohidrias sustituidas con alquilo o una mezcla de las mismas. En un modo de realización ejemplar, el reticulante difuncional para preparar la resina de poliamidoamina-epihalohidrina es epiclorhidrina.

15

En un modo de realización ejemplar, la proporción de resina polimérica funcionalizada con aldehído con respecto a resina de poliamidoamina-epihalohidrina puede ser aproximadamente 1:1 o más o aproximadamente 1:1 a 100:1.

20

En un modo de realización ejemplar, la resina de poliamidoamina-epihalohidrina tiene una proporción de epihalohidrina/amina (también expresada en el presente documento como "epi/amina" o "E/N") de aproximadamente 0,8 o menos, aproximadamente 0,5 o menos, aproximadamente 0,45 o menos, aproximadamente 0,4 o menos, aproximadamente 0,3 o menos. En un modo de realización, la resina de poliamidoamina-epihalohidrina tiene una proporción de E/N de aproximadamente 0,01 a 0,8, aproximadamente 0,01 a 0,5, aproximadamente 0,01 a 0,45, aproximadamente 0,01 a 0,4, o aproximadamente 0,01 a 0,3. La proporción de epi/amina se calcula como la proporción molar de contenido en epiclorhidrina a amina.

25

Como se mencionó anteriormente, la resina de poliamidoamina-epihalohidrina se puede preparar haciendo reaccionar epiclorhidrina con poliamidoamina. Durante la primera etapa de la síntesis de resina de poliamidoamina epihalohidrina, la epiclorhidrina reacciona con poliamidoamina y forma aminoclorohidrina. Durante la segunda etapa de la reacción, la aminoclorohidrina se convierte en azetidinio. En un modo de realización ejemplar, el contenido en azetidinio se puede controlar mediante la selección del esqueleto de poliamidoamina, el porcentaje de contenido en sólidos de la resina, la proporción de los componentes para formar la resina de poliamidoamina-epihalohidrina, la proporción de epihalohidrina/amina, el marco de tiempo, la temperatura y/o el pH de la reacción y/o la adición de componentes, y similares. Una o más de estas variables se pueden usar para producir una resina de poliamidoamina-epihalohidrina que tiene un contenido en azetidinio como se describe en el presente documento.

30

35

En un modo de realización, la resina de poliamidoamina-epihalohidrina puede tener un contenido en azetidinio de aproximadamente un 80 % o menos, de aproximadamente un 70 % o menos, de aproximadamente un 60% o menos, de aproximadamente un 50 % o menos, o de aproximadamente un 40 % o menos. En un modo de realización, la resina de poliamidoamina-epihalohidrina puede tener un contenido en azetidinio de aproximadamente un 0,01 a un 80 %, aproximadamente un 0,01 a un 70 %), aproximadamente un 0,01 a un 60 %, aproximadamente un 0,01 a un 50 %, o aproximadamente un 0,01 a un 40 %.

40

El contenido en azetidinio se puede calcular de la manera descrita a continuación. Los espectros de RMN de ^{13}C bloqueados inversos se adquieren usando el espectrómetro de RMN Bruker-Oxford Avance II de 400 MHz con una sonda PABBO BB de 10 mm. Las disoluciones de RMN se prepararon tal cual; no se añadió disolvente de RMN. El número de exploraciones se eligió para ser 1000 y la temperatura de adquisición fue de 30°C. Las asignaciones de picos de las resinas de PAE se basaron en informes de la bibliografía (por ejemplo, Takao Obokata y Akira Isogai, análisis de RMN de ^1H y ^{13}C de disoluciones acuosas de resina de poliamidoamina-epiclorhidrina, Journal of Applied Polymer Science, 92(3), 1847, 2004).

45

Como ejemplo, se calcula en el presente documento el contenido en azetidinio del Ejemplo 1. Los desplazamientos químicos de RMN de ^{13}C de la resina de PAE del ejemplo 1 se asignaron y se marcaron en la figura 1. El contenido en azetidinio, r_a , se refiere a la proporción molar de grupos azetidinio con relación a los grupos amina secundaria sobre el polímero base.

$$r_a = \frac{2 \cdot A_f}{A_c + A_{c'}} \quad (1)$$

50

donde A_f es la integración del desplazamiento químico f , A_c es la integración del desplazamiento químico c y $A_{c'}$ es el desplazamiento químico de c' . Puesto que c y c' se superponen con b , $A_c + A_{c'}$ se calcula indirectamente como

$$A_c + A_{c'} = \text{integración (33-43 ppm)} - \text{integración (23-29 ppm)} \quad (2)$$

El contenido en aminoclorhidrina, r_b , se refiere a la proporción molar de grupos aminoclorhidrina con relación a los grupos amina secundaria sobre el polímero base,

$$r_b = \frac{A_{d'}}{A_c + A_{c'}} \quad (3)$$

donde $A_{d'}$ es la integración del desplazamiento químico d' .

- 5 Puesto que toda o una parte sustancial de la epíclorhidrina se hace reaccionar con los grupos amina para funcionalizar el polímero, la cantidad de epíclorhidrina que permanece en la disolución acuosa para reaccionar con agua o cloro para formar subproductos se elimina o se reduce sustancialmente en comparación con cuando se usan otros componentes comercialmente disponibles.

10 En un modo de realización, la mezcla puede tener un nivel total de epíclorhidrina y sus subproductos (también indicados como nivel total de haluros orgánicos absorbibles AOX)) que puede ser de aproximadamente 400 ppm o menos, aproximadamente 300 ppm o menos, aproximadamente 200 ppm o menos, aproximadamente 100 ppm o menos, aproximadamente 50 ppm o menos, o aproximadamente 10 ppm o menos, donde el nivel de AOX se basa en un 12,5 % de principios activos basados en sólidos poliméricos totales. El AOX puede incluir uno o más de epíhalohidrina, 1,3-dihalo-2-propanol, 3-monohalo-1,2-propanodiol y 2,3-dihalo-1-propanol. Cuando la resina de poliamidoamina-epíhalohidrina incluye epíclorhidrina, el AOX puede incluir uno o más de epíclorhidrina, 1,3-dicloro-2-propanol, 3-monocloro-1,2-propanodiol y 2,3-dicloro-1-propanol. Se sabe que estos compuestos son tóxicos para los seres humanos, por lo que es ventajosa la reducción o eliminación de estos componentes del papel.

15 La expresión “% de principios activos basados” con respecto a la mezcla que tiene un nivel total de epíclorhidrina y sus subproductos significa el porcentaje en peso total de la epíclorhidrina y sus subproductos en un producto que contiene el porcentaje expresado de peso de principios activos poliméricos. El % de principios activos se mide como sólidos poliméricos por el balance de humedad.

20 Sorprendentemente, se ha encontrado que estas resinas de poliamidoamina-epíhalohidrina se pueden usar en combinación con la resina polimérica funcionalizada con aldehído como un agente de resistencia a la humedad en ciertas condiciones para proporcionar características de rendimiento de resistencia a la humedad temporal y en seco y de escurrido mejoradas, además de tener bajo contenido en azetidinio y un nivel total bajo de epíhalohidrina y subproductos (AOX) con relación a las que usan componentes comerciales.

25 En algunos modos de realización, la resina polimérica con funcionalidad aldehído y la resina de poliamidoamina-epíhalohidrina se pueden proporcionar por separado (p. ej., simultánea o secuencialmente) a la suspensión de pasta. Posteriormente, la suspensión de pasta se puede fabricar para dar un sustrato fibroso y luego un producto de papel.

30 En algunos modos de realización, la resina polimérica con funcionalidad aldehído y la resina de poliamidoamina-epíhalohidrina se pueden proporcionar como una mezcla y la mezcla se introduce en la suspensión de pasta. En algunos modos de realización, se puede preparar una mezcla de resina polimérica funcionalizada con aldehído y una resina de poliamidoamina-epíhalohidrina, como se describe con más detalle a continuación.

35 En un modo de realización ejemplar, el sistema de resina polimérica con funcionalidad aldehído y resina de poliamidoamina-epíhalohidrina (PAE) (en lo sucesivo, “sistema de resina”) o un componente del mismo se puede aplicar como una disolución(es) acuosa(s) a una banda celulósica, suspensión fibrosa o fibras individuales. Además de aplicarse como una disolución acuosa, el sistema de resina o un componente del mismo también se puede aplicar en forma de una suspensión, una suspensión acuosa o como un reactivo seco dependiendo de la aplicación particular. En un modo de realización ejemplar, se puede proporcionar PAE y un polímero funcionalizado con aldehído como reactivo seco, con suficiente agua para permitir la interacción del polímero PAE con las moléculas del polímero funcionalizado con aldehído.

40 En un modo de realización ejemplar, los componentes individuales del sistema de resina se pueden combinar en primer lugar y luego aplicarse a una banda o fibras, o los dos componentes, se pueden aplicar secuencialmente en cualquier orden. Después de que se hayan aplicado los dos componentes a la banda, la banda o las fibras se secan y calientan suficientemente para lograr la interacción deseada entre los dos compuestos.

45 A modo de ejemplo solamente, la aplicación del sistema de resina o los componentes del mismo se pueden aplicar mediante cualquiera de los siguientes procedimientos o combinaciones de los mismos.

50 En un modo de realización ejemplar, el procedimiento puede incluir la adición directa del sistema de resina o los componentes del mismo a una suspensión fibrosa, tal como por inyección del compuesto en una suspensión antes de su entrada en la caja de entrada. En un modo de realización ejemplar, la suspensión puede ser de aproximadamente un 0,1 % a aproximadamente un 50 %, de aproximadamente un 0,2 % a un 10 %, de aproximadamente un 0,3 % a aproximadamente un 5 %, o de aproximadamente un 0,4 % a aproximadamente un 4 %.

En un modo de realización ejemplar, el procedimiento puede incluir pulverizar el sistema de resina o los componentes del mismo a una banda fibrosa. Por ejemplo, se pueden montar boquillas de pulverización sobre una banda de papel móvil para aplicar una dosis deseada de una disolución a una banda que puede estar húmeda o sustancialmente seca.

- 5 En un modo de realización ejemplar, el procedimiento puede incluir la aplicación del sistema de resina o de los componentes del mismo mediante pulverización u otros medios a una cinta o tela móvil, que a su vez se pone en contacto con la banda de papel tisú para aplicar el producto químico a la banda, tal como se divulga en el documento WO 01/49937.

- 10 En un modo de realización ejemplar, el procedimiento puede incluir imprimir el sistema de resina o los componentes del mismo sobre una banda, tal como por impresión offset, impresión por huecograbado, impresión flexográfica, impresión por chorro de tinta, impresión digital de cualquier tipo y similares.

En un modo de realización ejemplar, el procedimiento puede incluir revestir el sistema de resina o los componentes del mismo sobre una o ambas superficies de una banda, tal como revestimiento con cuchilla, revestimiento con cuchilla de aire, revestimiento de corta duración, revestimiento fundido y similares.

- 15 En un modo de realización ejemplar, el procedimiento puede incluir la extrusión desde una cabeza de matriz del sistema de resina o de los componentes del mismo en forma de una disolución, una dispersión o emulsión, o una mezcla viscosa.

- 20 En un modo de realización ejemplar, el procedimiento puede incluir la aplicación del sistema de resina o de los componentes del mismo a fibras individualizadas. Por ejemplo, las fibras trituradas o secadas instantáneamente se pueden arrastrar en una corriente de aire combinada con un aerosol o pulverización del compuesto para tratar fibras individuales antes de su incorporación en una banda u otro producto fibroso.

- 25 En un modo de realización ejemplar, el procedimiento puede incluir la impregnación de una banda húmeda o seca con una disolución o suspensión del sistema de resina o de los componentes del mismo, donde el sistema de resina o los componentes del mismo penetra una distancia significativa en el espesor de la banda, tal como aproximadamente un 20 % o más del espesor de la banda, aproximadamente un 30 % o más del espesor de la banda, y aproximadamente un 70 % o más del espesor de la banda, incluyendo la penetración completa de la banda en toda la extensión de su espesor.

- 30 En un modo de realización, el procedimiento para la impregnación de una banda húmeda puede incluir el uso del sistema Hydra-Sizer®, producido por Black Clawson Corp., Watertown, N.Y., como se describe en "New Technology to Apply Starch and Other Additives", Pulp and Paper de Canadá, 100(2): T42-T44 (febrero de 1999). Este sistema incluye una matriz, una estructura de soporte ajustable, una bandeja de recogida y un sistema de suministro de aditivos. Se crea una delgada cortina de líquido o suspensión descendente que entra en contacto con la banda móvil debajo de la misma. Se dice que se pueden lograr amplias gamas de dosis aplicadas del material de revestimiento con buena ejecución. El sistema también se puede aplicar al revestimiento de cortina de una banda relativamente
35 seca, tal como una banda justo antes o después del crepado.

- 40 En un modo de realización ejemplar, el procedimiento puede incluir una aplicación de espuma del sistema de resina o de los componentes del mismo a una banda fibrosa (p. ej., acabado de espuma), ya sea para aplicación tópica o para impregnación del aditivo en la banda bajo la influencia de un diferencial de presión (p. ej., impregnación asistida por vacío de la espuma). Los principios de aplicación de espuma de aditivos tales como agentes aglutinantes se describen en las siguientes publicaciones: F. Clifford, "Foam Finishing Technology: The Controlled Application of Chemicals to a Moving Substrate," *Textile Chemist and Colorist*, Vol.10, n.º 12, 1978, páginas 37-40; C. W. Aurich, "Uniqueness in Foam Application," Proc. 1992 *Tappi Nonwovens Conference*, Tappi Press, Atlanta, Georgia, 1992, pp. 15-19; W. Hartmann, "Application Techniques for Foam Dyeing & Finishing", *Canadian Textile Journal*, abril de 1980, p. 55; la patente de EE. UU. n.º 4.297.860 y la patente de EE. UU. n.º 4.773.110.

- 45 En un modo de realización ejemplar, el procedimiento puede incluir relleno de una disolución que contiene el sistema de resina o los componentes del mismo en una banda fibrosa existente.

En un modo de realización ejemplar, el procedimiento puede incluir alimentación de fluido por rodillo de una disolución del sistema de resina o de los componentes del mismo para aplicación a la banda.

- 50 Cuando se aplica a la superficie de una banda de papel, un modo de realización ejemplar de la presente divulgación puede incluir la aplicación tópica del sistema de resina (p. ej., el polímero PAE y opcionalmente, la resina polimérica funcionalizada con aldehído) que se puede producir sobre una banda embrionaria antes de secado Yankee o mediante secado, y opcionalmente, después de que se ha aplicado la deshidratación al vacío final.

- 55 En un modo de realización ejemplar, el nivel de aplicación del sistema de resina o de los componentes del mismo puede ser aproximadamente un 0,05 % a aproximadamente un 10 % en peso con relación a la masa seca de la banda para cualquier sistema de resistencia de papel. En un modo de realización ejemplar, el nivel de aplicación puede ser de aproximadamente un 0,05 % a aproximadamente un 4 % o de aproximadamente un 0,1 % a

aproximadamente un 2 %. Los niveles de aplicación mayores y menores están también dentro del alcance de los modos de realización. En algunos modos de realización, por ejemplo, se pueden considerar niveles de aplicación de aproximadamente un 5 % a aproximadamente un 50 % o mayores.

5 En un modo de realización ejemplar, el sistema de resina o los componentes del mismo, cuando se combina con la banda o con fibras celulósicas (p. ej., suspensión de pasta) puede tener cualquier pH, aunque en muchos modos de realización se desea que el sistema de resina, o los componentes del mismo, que está en disolución en contacto con la banda o con fibras tenga un pH inferior a aproximadamente 10, aproximadamente 9, aproximadamente 8 o aproximadamente 7, tal como aproximadamente 2 a aproximadamente 8, aproximadamente 2 a aproximadamente 7, aproximadamente 3 a aproximadamente 6 y aproximadamente 3 a aproximadamente 5,5. Alternativamente, el intervalo de pH puede ser aproximadamente 5 a aproximadamente 9, aproximadamente 5,5 a aproximadamente 8,5, o aproximadamente 6 a aproximadamente 8. Estos valores de pH se pueden aplicar al polímero PAE antes de poner en contacto la banda o las fibras, o a una mezcla del sistema de resina o los componentes del mismo en contacto con la banda o las fibras antes del secado.

15 En un modo de realización, la temperatura de la suspensión de pasta puede ser de aproximadamente 10 a 80 °C cuando la mezcla se añade a la suspensión de pasta. En un modo de realización, las variables de proceso se pueden modificar según se desee o sea necesario, incluyendo, por ejemplo, la temperatura de premezclado de los componentes, el tiempo de premezclado de los componentes y la concentración de la suspensión de pasta.

20 Ignorando la presencia de compuestos químicos distintos del sistema de resina, o de los componentes del mismo, y centrándose en la distribución del sistema de resina, o de los componentes del mismo, en la banda, un experto en la técnica reconocerá que el sistema de resina, o los componentes del mismo, se puede distribuir en una amplia variedad de formas. Por ejemplo, el sistema de resina, o los componentes del mismo, puede estar distribuido uniformemente, o estar presente en un patrón en la banda, o presente selectivamente sobre una superficie o en una capa de una banda multicapa. En bandas multicapas, todo el espesor de la banda de papel se puede someter a la aplicación del sistema de resina, o de los componentes del mismo, y otros tratamientos químicos descritos en el presente documento, o cada capa individual se puede tratar independientemente o no tratarse con el sistema de resina, o de los componentes del mismo, y otros tratamientos químicos de la presente divulgación. En un modo de realización ejemplar, el sistema de resina, o los componentes del mismo, se aplica predominantemente a una capa en una banda multicapa. De forma alternativa, al menos una capa se trata con significativamente menos sistema de resina, o de los componentes del mismo, que otras capas. Por ejemplo, una capa interna puede servir como una capa tratada con resistencia a la humedad incrementada u otras propiedades.

30 En un modo de realización ejemplar, el sistema de resina, o los componentes del mismo, también puede estar asociado selectivamente con uno de una pluralidad de tipos de fibras y se puede adsorber o quimisorber sobre la superficie de uno o más tipos de fibras. Por ejemplo, las fibras kraft blanqueadas pueden tener una mayor afinidad por el sistema de resina, o los componentes del mismo, que las fibras sintéticas que pueden estar presentes.

35 En un modo de realización ejemplar, se pueden producir ciertas distribuciones químicas en bandas que están densificadas en patrón, tales como las bandas divulgadas en cualquiera de las siguientes patentes de EE. UU. n.º 4.514.345; patente de EE. UU. n.º 4.528.239; patente de EE. UU. n.º 5.098.522; patente de EE. UU. n.º 5.260.171; patente de EE. UU. n.º 5.275.700; patente de EE. UU. n.º 5.328.565; patente de EE. UU. n.º 5.334.289; patente de EE. UU. n.º 5.431.786; patente de EE. UU. n.º 5.496.624; patente de EE. UU. n.º 5.500.277; patente de EE. UU. n.º 5.514.523; patente de EE. UU. n.º 5.554.467; patente de EE. UU. n.º 5.566.724; patente de EE. UU. n.º 5.624.790 y la patente de EE. UU. n.º 5.628.876.

45 En un modo de realización ejemplar, el sistema de resina, o los componentes del mismo, u otros productos químicos se pueden concentrar selectivamente en las regiones densificadas de la banda (p. ej., una red densificada correspondiente a regiones de la banda comprimida por un tejido de impresión que presiona la banda contra un secador Yankee, donde la red densificada puede proporcionar una buena resistencia a la tracción a la banda tridimensional). Esto es particularmente así cuando las regiones densificadas se han impreso contra una superficie de secado caliente mientras que la banda aún está lo suficientemente húmeda para permitir que se produzca la migración de líquido entre las fibras por medio de fuerzas capilares cuando se seca una porción de la banda. En este caso, la migración de la disolución acuosa del sistema de resina, o de los componentes del mismo, puede mover el sistema de resina, o los componentes del mismo, hacia las regiones densificadas que experimentan el secado más rápido o los niveles mayores de transferencia de calor.

50 El principio de migración química a nivel microscópico durante el secado está bien documentado en la bibliografía. Véase, por ejemplo, A. C. Dreshfield, "The Drying of Paper," *Tappi Journal*, Vol. 39, n.º 7, 1956, páginas 449-455 A. A. Robertson, "The Physical Properties of Wet Webs. Parte I," *Tappi Journal*, Vol. 42, n.º 12, 1959, páginas 969-978; patente de EE. UU. n.º 5.336.373 y patente de EE. UU. n.º 6.210.528.

Sin pretender estar limitado por la teoría, se cree que la migración química puede ocurrir durante el secado cuando el contenido inicial en sólidos (nivel de sequedad) de la banda es inferior a aproximadamente un 60 % (p. ej., menos de cualquiera de aproximadamente un 65 %, aproximadamente un 63 %, aproximadamente un 60 %, aproximadamente un 55 %, aproximadamente un 50 %, aproximadamente un 45 %, aproximadamente un 40 %, aproximadamente un 35 %, aproximadamente un 30 %, aproximadamente un 25 %, aproximadamente un 20 %, aproximadamente un 15 %, aproximadamente un 10 %, aproximadamente un 5 % o menos).

aproximadamente un 35 %, aproximadamente un 30 % y aproximadamente un 27 %, tal como aproximadamente un 30 % a un 60 %, o aproximadamente un 40 % a aproximadamente un 60 %). El grado de migración química puede depender, por ejemplo, de la química superficial de las fibras, de los productos químicos implicados, de los detalles del secado, de la estructura de la banda, etc. Por otra parte, si la banda con un contenido en sólidos inferior a aproximadamente un 60 % se seca a través a un nivel de sequedad alto, tal como al menos cualquiera de aproximadamente un 60 % de sólidos, aproximadamente un 70 % de sólidos y aproximadamente un 80 % de sólidos (p. ej., desde un 65 % de sólidos a un 99 % de sólidos, o desde un 70 % de sólidos a un 87 % de sólidos), luego las regiones de la banda dispuesta por encima de los conductos de deflexión (es decir, las "cúpulas" voluminosas de la banda del patrón densificado) pueden tener una concentración mayor del sistema de resina, o de los componentes del mismo, o de otros productos químicos solubles en agua, que las regiones densificadas, porque el secado tenderá a producirse en primer lugar en las regiones de la banda a través de las cuales puede pasar el aire fácilmente, y la absorción capilar puede traer fluido desde porciones adyacentes de la banda a las regiones donde el secado se produce más rápidamente. En resumen, dependiendo de cómo se lleva a cabo el secado, los reactivos solubles en agua pueden estar presentes a una concentración relativamente mayor (en comparación con otras porciones de la banda) en las regiones densificadas o en las regiones menos densificadas ("cúpulas").

El sistema de resina o los componentes del mismo también pueden estar presentes sustancialmente uniformemente en la banda, o al menos sin una concentración selectiva en las regiones densificadas o no densificadas.

De acuerdo con un procedimiento ejemplar, pueden variar las condiciones (p. ej., temperatura de la suspensión de pasta, temperatura de premezclado de los componentes, tiempo de premezclado de los componentes, concentración del sistema de resina o de los componentes del mismo, mezclado simultáneo de sólidos y similares) de la suspensión de pasta y del proceso, según se desee o sea necesario, dependiendo del producto de papel particular que se va a formar, de las características del producto de papel formado y similares. En un modo de realización, la temperatura de la suspensión de pasta puede ser de aproximadamente 10 a 80 °C cuando el sistema de resina, o los componentes del mismo, se añade a la suspensión de pasta. En un modo de realización, las variables de proceso se pueden modificar según se desee o sea necesario, incluyendo, por ejemplo, la temperatura de premezclado de los componentes, el tiempo de premezclado de los componentes y la concentración de la suspensión de pasta.

En diversos modos de realización ejemplares, se puede formar un papel mediante el tratamiento de una fibra celulósica o una suspensión de pasta acuosa con un sistema de resina, o de los componentes del mismo, como se describe en el presente documento. El papel se puede formar usando uno o más procedimientos, incluyendo los descritos en el presente documento.

En diversos modos de realización ejemplares, se puede formar un papel mediante el tratamiento de una suspensión de pasta acuosa con una resina polimérica funcionalizada con aldehído y una resina de poliamidoamina-epihalohidrina. La proporción de la resina polimérica funcionalizada con aldehído a resina de poliamidoamina-epihalohidrina, el contenido en azetidinio y/o el nivel total de AOX pueden ser los mismos a los descritos anteriormente. El papel se puede formar usando uno o más procedimientos, incluyendo los descritos en el presente documento.

En un modo de realización ejemplar, el papel resultante tiene un rendimiento de resistencia a la humedad temporal y estado seco y características de escurrido mejoradas con relación al papel producido usando GPAM y PAE comercialmente disponibles, donde la resina de poliamidoamina-epihalohidrina usada tiene un contenido en azetidinio de aproximadamente un 80 % o menos y/o la resina de poliamidoamina-epihalohidrina tiene un nivel total de epiclorhidrina y un nivel de subproductos (AOX) de aproximadamente 400 ppm o menos.

La resistencia a la tracción (en estado húmedo o seco) se puede medir aplicando una tasa de elongación constante a una muestra y registrando las propiedades de tracción de la muestra, incluyendo, por ejemplo: la fuerza por unidad de ancho requerida para romper una muestra (resistencia a la tracción), el porcentaje de elongación a la rotura (estiramiento) y la energía absorbida por unidad de área de la muestra antes de romperse (absorción de energía de tracción). Este procedimiento es aplicable a todos los tipos de papel, pero no a cartón ondulado. Estas mediciones se refieren al procedimiento de prueba TAPPI T494 (2001), según se modificó como se describe en el presente documento.

La resistencia a la tracción en estado húmedo se determina después de que el papel y el cartón se ponen en contacto con agua durante un tiempo de humectación dado. La tira de papel de 2,54 cm (1") de ancho se coloca en la máquina de prueba de tracción y se humedece por ambos lados de la tira con agua destilada mediante un pincel. Después del tiempo de contacto de 2 segundos, la tira se rompe como se requiere en el apartado 6.8-6.10 de T 494 para generar resistencia a la tracción en estado húmedo inicial. La resistencia a la tracción en estado húmedo inicial es útil en la evaluación de las características de rendimiento de productos de papel tisú, toallas de papel y otros papeles sometidos a estrés durante el procesamiento o el uso mientras que se humedecen al instante. Este procedimiento hace referencia a la patente de EE. UU. 4.233.411.

Procedimientos de prueba:

Ensayo de tracción en seco

La resistencia a la tracción se mide aplicando una tasa de elongación constante a una muestra y registrando tres propiedades de rotura por tracción de papel y cartón: la fuerza por unidad de ancho requerida para romper una muestra (resistencia a la tracción), el porcentaje de elongación a la rotura (estiramiento) y la energía absorbida por unidad de área de la muestra antes de romperse (absorción de energía de tracción). Este procedimiento es aplicable a todos los tipos de papel, pero no a cartón ondulado. Este procedimiento hace referencia al procedimiento de prueba TAPPI T494 (2001), y se modifica como se describe.

Ensayo de tracción en estado húmedo inicial

Este procedimiento de prueba se usa para determinar la resistencia a la tracción en estado húmedo inicial del papel y el cartón después de ponerse en contacto con agua durante 2 segundos. La tira de papel de 2,54 cm (1") de ancho se coloca en la máquina de prueba de tracción y se humedece por ambos lados de la tira con agua destilada mediante un pincel. Después del tiempo de contacto de 2 segundos, la tira se rompe como se requiere en el apartado 6.8-6.10 del procedimiento de prueba TAPPI 494(2001). La tracción en estado húmedo inicial es útil en la evaluación de las características de rendimiento de productos de papel tisú, toallas de papel y otros papeles sometidos a estrés durante el procesamiento o el uso mientras que se humedecen al instante. Este procedimiento hace referencia al procedimiento de prueba TAPPI T456 (2005), y se modifica como se describe.

La presente divulgación incluye además modos de realización como se describen en las siguientes cláusulas 1-17:

Cláusula 1. Un papel formado mediante un procedimiento que comprende el tratamiento de una suspensión de pasta acuosa con una resina polimérica funcionalizada con aldehído y una resina de poliamidoamina-epihalohidrina, en la que la proporción de la resina polimérica funcionalizada con aldehído a resina de poliamidoamina-epihalohidrina es aproximadamente 1:1 o más y en la que la resina de poliamidoamina-epihalohidrina tiene un nivel de AOX total de aproximadamente 400 ppm o menos.

Cláusula 2. Un papel formado mediante un procedimiento que comprende el tratamiento de una suspensión de pasta acuosa con una resina polimérica funcionalizada con aldehído y una resina de poliamidoamina-epihalohidrina, en la que la proporción de resina polimérica funcionalizada con aldehído a resina de poliamidoamina-epihalohidrina es aproximadamente 1:1 o más, y en la que la resina de poliamidoamina-epihalohidrina tiene un nivel de AOX total de aproximadamente 400 ppm o menos, y en la que la resina polimérica funcionalizada con aldehído es aproximadamente un 0,01 a un 2,5 % en peso de la suspensión de pasta acuosa y la resina de poliamidoamina-epihalohidrina es aproximadamente un 0,01 a un 2,5 % en peso de la suspensión de pasta acuosa.

Cláusula 3. Un papel formado mediante un procedimiento que comprende el tratamiento de una suspensión de pasta acuosa con una resina polimérica funcionalizada con aldehído y una resina de poliamidoamina-epihalohidrina, en la que la proporción de la resina polimérica funcionalizada con aldehído a resina de poliamidoamina-epihalohidrina es aproximadamente 1:1 o más y en la que la resina de poliamidoamina-epihalohidrina tiene un nivel de AOX total de aproximadamente 100 ppm o menos.

Cláusula 4. Un papel formado mediante un procedimiento que comprende el tratamiento de una suspensión de pasta acuosa con una resina polimérica funcionalizada con aldehído y una resina de poliamidoamina-epihalohidrina, en la que la proporción de resina polimérica funcionalizada con aldehído a resina de poliamidoamina-epihalohidrina es aproximadamente 1:1 o más, y en la que la resina de poliamidoamina-epihalohidrina tiene un nivel de AOX total de aproximadamente 400 ppm o menos, en la que la resina polimérica funcionalizada con aldehído es una resina de poli(acrilamida glicoxilada) y la resina de poliamidoamina-epihalohidrina es una resina de poliamidoamina-epiclorhidrina.

Cláusula 5. Un papel formado mediante un procedimiento que comprende el tratamiento de una suspensión de pasta acuosa con una resina polimérica funcionalizada con aldehído y una resina de poliamidoamina-epihalohidrina, en la que la proporción de resina polimérica funcionalizada con aldehído a resina de poliamidoamina-epihalohidrina es aproximadamente 1:1 a 100:1, y en la que la resina de poliamidoamina-epihalohidrina tiene un nivel de AOX total de aproximadamente 400 ppm o menos.

Cláusula 6. Un papel formado mediante un procedimiento que comprende el tratamiento de una suspensión de pasta acuosa con una resina polimérica funcionalizada con aldehído y una resina de poliamidoamina-epihalohidrina, en la que la proporción de resina polimérica funcionalizada con aldehído a resina de poliamidoamina-epihalohidrina es aproximadamente 1:1 o más, y en la que la resina de poliamidoamina-epihalohidrina tiene un nivel de AOX total de aproximadamente 400 ppm o menos, y en el que el papel es un producto de papel que se selecciona del grupo que consiste en un cartón seco, un papel fino, una toalla, un papel tisú y un producto de papel prensa.

Cláusula 7. Un procedimiento de fabricación de un papel, que comprende: introducir en una suspensión de pasta acuosa una resina polimérica funcionalizada con aldehído y una resina de poliamidoamina-epihalohidrina, en la que la proporción de resina polimérica funcionalizada con aldehído a resina de poliamidoamina-epihalohidrina es

aproximadamente 1:1 o más, y en la que la resina de poliamidoamina-epihalohidrina tiene un contenido en azetidinio de aproximadamente un 50 % o menos.

5 Cláusula 8. Un procedimiento de fabricación de un papel, que comprende: introducir en una suspensión de pasta acuosa una resina polimérica funcionalizada con aldehído y una resina de poliamidoamina-epihalohidrina, en la que la proporción de resina polimérica funcionalizada con aldehído a resina de poliamidoamina-epihalohidrina es aproximadamente 1:1 a 100:1, y en la que la resina de poliamidoamina-epihalohidrina tiene un contenido en azetidinio de aproximadamente un 80 % o menos.

10 Cláusula 9. Un procedimiento de fabricación de un papel, que comprende: introducir en una suspensión de pasta acuosa una resina polimérica funcionalizada con aldehído y una resina de poliamidoamina-epihalohidrina, en la que la proporción de resina polimérica funcionalizada con aldehído a resina de poliamidoamina-epihalohidrina es aproximadamente 1:1 o más, y en la que la resina de poliamidoamina-epihalohidrina tiene un contenido en azetidinio de aproximadamente un 80 % o menos, y en la que la resina de poliamidoamina-epihalohidrina tiene un nivel de AOX total de aproximadamente 100 ppm o menos.

15 Cláusula 10. Un procedimiento de fabricación de un papel, que comprende: introducir en una suspensión de pasta una resina polimérica funcionalizada con aldehído y una resina de poliamidoamina-epihalohidrina, en la que la proporción de una resina polimérica funcionalizada con aldehído a una resina de poliamina-poli-amidoamina-epihalohidrina es mayor que aproximadamente 1:1, y en la que la resina de poliamidoamina-epihalohidrina tiene un nivel de AOX total de aproximadamente 400 ppm o menos.

20 Cláusula 11. Un procedimiento de fabricación de un papel, que comprende: introducir en una suspensión de pasta una resina polimérica funcionalizada con aldehído y una resina de poliamidoamina-epihalohidrina, en la que la proporción de una resina polimérica funcionalizada con aldehído a una resina de poliamina-poli-amidoamina-epihalohidrina es mayor que aproximadamente 1:1, y en la que la resina de poliamidoamina-epihalohidrina tiene un nivel de AOX total de aproximadamente 400 ppm o menos y en la que la resina polimérica funcionalizada con aldehído es una resina de poli-acrilamida glioxilada y la resina de poliamidoamina-epihalohidrina es una resina de poliamidoamina-epi-clorhidrina.

30 Cláusula 12. Un procedimiento de fabricación de un papel, que comprende: introducir en una suspensión de pasta una resina polimérica funcionalizada con aldehído y una resina de poliamidoamina-epihalohidrina, en la que la proporción de una resina polimérica funcionalizada con aldehído a una resina de poliamina-poli-amidoamina-epihalohidrina es mayor que aproximadamente 1:1 a 100:1, y en la que la resina de poliamidoamina-epihalohidrina tiene un nivel de AOX total de aproximadamente 400 ppm o menos.

35 Cláusula 13. Un procedimiento de fabricación de un papel, que comprende: introducir en una suspensión de pasta una resina polimérica funcionalizada con aldehído y una resina de poliamidoamina-epihalohidrina, en la que la proporción de una resina polimérica funcionalizada con aldehído a una resina de poliamina-poli-amidoamina-epihalohidrina es mayor que aproximadamente 1:1, y en la que la resina de poliamidoamina-epihalohidrina tiene un nivel de AOX total de aproximadamente 100 ppm o menos.

40 Cláusula 14. Un procedimiento de fabricación de un papel, que comprende: introducir en una suspensión de pasta una resina polimérica funcionalizada con aldehído y una resina de poliamidoamina-epihalohidrina, en la que la proporción de una resina polimérica funcionalizada con aldehído a una resina de poliamina-poli-amidoamina-epihalohidrina es mayor que aproximadamente 1:1, y en la que la resina de poliamidoamina-epihalohidrina tiene un nivel de AOX total de aproximadamente 400 ppm o menos, y en la que el papel es un producto de papel que se selecciona del grupo que consiste en un cartón seco, un papel fino, una toalla, un papel tisú y un producto de papel prensa.

45 Cláusula 15. Un procedimiento de fabricación de un papel, que comprende: introducir en una suspensión de pasta una resina polimérica funcionalizada con aldehído y una resina de poliamidoamina-epihalohidrina, en la que la proporción de una resina polimérica funcionalizada con aldehído a una resina de poliamina-poli-amidoamina-epihalohidrina es mayor que aproximadamente 1:1, y en la que la resina de poliamidoamina-epihalohidrina tiene un nivel de AOX total de aproximadamente 400 ppm o menos, en la que la resina polimérica funcionalizada con aldehído y la resina de poliamidoamina-epihalohidrina se mezclan entre sí antes de mezclarse con la suspensión de pasta.

50 Cláusula 16. Un procedimiento de fabricación de un papel, que comprende: introducir en una suspensión de pasta una resina polimérica funcionalizada con aldehído y una resina de poliamidoamina-epihalohidrina, en la que la proporción de una resina polimérica funcionalizada con aldehído a una resina de poliamina-poli-amidoamina-epihalohidrina es mayor que aproximadamente 1:1, y en la que la resina de poliamidoamina-epihalohidrina tiene un nivel de AOX total de aproximadamente 400 ppm o menos y en donde la resina polimérica funcionalizada con aldehído y la resina de poliamidoamina-epihalohidrina se añaden simultáneamente a la suspensión de pasta.

55 Cláusula 17. Un procedimiento de fabricación de un papel, que comprende: introducir en una suspensión de pasta una resina polimérica funcionalizada con aldehído y una resina de poliamidoamina-epihalohidrina, en la que la proporción de una resina polimérica funcionalizada con aldehído a una resina de poliamina-poli-amidoamina-

epihalohidrina es mayor que aproximadamente 1:1, y en la que la resina de poliamidoamina-epihalohidrina tiene un nivel de AOX total de aproximadamente 400 ppm o menos, y en la que la resina polimérica funcionalizada con aldehído y la resina de poliamidoamina-epihalohidrina se añaden secuencialmente a la suspensión de pasta.

EJEMPLOS

5 Ahora que se han descrito los modos de realización, en general, los ejemplos describen algunos modos de realización adicionales. Aunque se describen modos de realización en conexión con los ejemplos y el texto y las figuras correspondientes, no hay intención de limitar los modos de realización de la divulgación a estas descripciones. Por el contrario, la intención es cubrir todas las alternativas, modificaciones y equivalentes incluidos dentro del espíritu y alcance de los modos de realización ejemplares.

10 Ejemplo 1: Resina reforzante de PAE con contenido intermedio en aminas

En este ejemplo, la resina de PAE tenía un esqueleto de aproximadamente un 60 % de poliamidoamina y aproximadamente un 40 % de agua y se preparó mediante una reacción de condensación de dietilentriamina y ácido adípico (aproximadamente una proporción molar de 1:1). La proporción molar E/N: 25/100. El % de sólidos que comenzaron en la reacción de epiclohidrina con el esqueleto era de aproximadamente un 20 % en peso. La composición final era aproximadamente un 15 % de poliamidoamina-epiclohidrina y aproximadamente un 85 % de agua. El pH de la resina de PAE era de aproximadamente 3,8-4,2 y tenía una viscosidad de aproximadamente 40-70 cPs.

Ejemplo 2: Resina reforzante de PAE con alto contenido en aminas

20 En este ejemplo, la resina de PAE tenía un esqueleto de aproximadamente un 60 % de poliamidoamina y aproximadamente un 40 % de agua y se preparó mediante una reacción de condensación de dietilentriamina y ácido adípico (aproximadamente una proporción molar de 1:1). La proporción molar E/N: 8/100. El % de sólidos que comenzaron en la reacción de epiclohidrina con el esqueleto era de aproximadamente un 32,5 % en peso. La composición final fue de aproximadamente un 25 % de poliamidoamina-epiclohidrina y de aproximadamente un 75 % de agua. El pH de la resina de PAE fue de aproximadamente 8,5-9,5 y tiene una viscosidad de aproximadamente 30-60 cPs.

Ejemplo 3: Resina reforzante de PAE con alto contenido en aminas

30 En este ejemplo, la resina de PAE tenía un esqueleto de aproximadamente un 60 % de poliamidoamina y de aproximadamente un 40 % de agua y se preparó mediante una reacción de condensación de dietilentriamina y ácido adípico (aproximadamente una proporción molar de 1:1). La proporción molar E/N: 12/100. El % de sólidos que comenzaron en la reacción de epiclohidrina con el esqueleto era de aproximadamente un 33,06 % en peso. La composición final era de aproximadamente un 15 % de poliamidoamina-epiclohidrina y de aproximadamente un 85 % de agua. El pH de la resina de PAE era de aproximadamente 5,8-6,2 y tenía una viscosidad de aproximadamente 70-120 cPs.

Ejemplo 4: Reforzante de PAE con bajo contenido en aminas

35 En este ejemplo, la resina de PAE tenía un esqueleto de aproximadamente un 60 % de poliamidoamina y aproximadamente un 40 % de agua y se preparó por una reacción de condensación de dietilentriamina y ácido adípico (aproximadamente una proporción molar de 1:1). La proporción molar E/N: 35/100. El % de sólidos que comenzaron en la reacción de epiclohidrina con el esqueleto era de aproximadamente un 15 % en peso.

Ejemplo 5: Reforzante de PAE con bajo contenido en aminas

40 En este ejemplo, la resina de PAE tenía un esqueleto de aproximadamente un 60 % de poliamidoamina y aproximadamente un 40 % de agua y se preparó por una reacción de condensación de dietilentriamina y ácido adípico (aproximadamente una proporción molar de 1:1). La proporción molar E/N: 42/100. El % de sólidos que comenzaron en la reacción de epiclohidrina con el esqueleto era de aproximadamente un 15 % en peso.

Ejemplo 6: Reforzante de PAE con bajo contenido en aminas

45 En este ejemplo, la resina de PAE tenía un esqueleto de aproximadamente un 60 % de poliamidoamina y aproximadamente un 40 % de agua y se preparó por una reacción de condensación de dietilentriamina y ácido adípico (aproximadamente una proporción molar de 1:1). La proporción molar E/N: 50/100. El % de sólidos que comenzaron en la reacción de epiclohidrina con el esqueleto era de aproximadamente un 15 % en peso.

50 La Tabla 1-1 a continuación muestra las características de los agentes de resistencia usados en los ejemplos, incluyendo el % de azetidinio, y subproductos residuales, tanto para los ejemplos 1-4 como en comparación con algunos auxiliares de resistencia comercialmente disponibles.

Tabla 1: Resinas de PAE frente a controles de resistencia industriales

Muestra	Descripción	% de ingredientes activos	E/N	% de azet.	% de aminoclorhidrina	% de sólidos	AOX
A	Poliacrilamida glioxilada (GPAM)		n/a	n/a	n/a	8,1	0
B	Resina de PAE con resistencia a la humedad permanente	30	1,25	58	41	30,0	>1000
C	Resina de PAE con resistencia a la humedad permanente	25		88	25		>1000
Ejemplo 1	Reforzante de PAE con contenido intermedio en aminas	25	0,25	6	16	25	12
Ejemplo 2	Reforzante de PAE con alto contenido en aminas	15	0,08	0	7	15	5
Ejemplo 3	Reforzante de PAE con alto contenido en aminas		0,12	0	7	15	5
Ejemplo 4	Reforzante de PAE con bajo contenido en aminas		0,35	14	17	15	33
Ejemplo 5	Reforzante de PAE con bajo contenido en aminas		0,42	18	20	15	40
Ejemplo 6	Reforzante de PAE con bajo contenido en aminas		0,50	25	20	15	73

AOX se refiere a epíclorhidrina residual y también a subproductos de hidrólisis de epíclorhidrina, incluyendo 1,3-dicloropropanol (1,3-DCP), 2,3-dicloropropanol (2,3-DCP) y 3-cloropropanodiol (3-CPD).

5 Ejemplo 7 - Comparación de hoja de prueba - condiciones ácidas

En este ejemplo, se aplicaron diversos agentes de resistencia a la humedad, como se describió anteriormente, a hojas de prueba en condiciones de fabricación de papel ácidas, y se evaluaron las propiedades de tracción en estado húmedo y en seco de las hojas de prueba resultantes.

10 En este ejemplo, se prepararon hojas de prueba usando una pasta de papel de una mezcla de 50/50 de pasta kraft blanqueada de madera dura y de madera blanda refinada hasta un refinado para norma canadiense de 450 a la que se ajustó el pH de la pasta papelera hasta un pH de 5,5. Se utilizó agua desionizada para la preparación de la pasta de papel, y se añadieron 150 ppm adicionales de sulfato de sodio y 35 ppm de cloruro de calcio. Mientras se mezclaba, se trató un lote de un 0,6 % de sólidos que contenía 8,7 g de fibras de celulosa con diversas muestras de auxiliar de resistencia (descritas a continuación) que se diluyeron a un 1 % en peso con agua desionizada. Después de la adición del auxiliar de resistencia, el tiempo de mezcla/contacto era constante a 30 segundos. Luego, se formaron tres hojas de 2,9 g de papel usando un molde de hoja de prueba Nobel & Woods (20 cm x 20 cm [8" x 8"]) estándar, para conseguir un peso base de 23 kg/279 m² (50 lb/3000 ft²), se presionaron entre los fieltros en el laminador de una prensa de rodillo neumática a aproximadamente 103 kPa (15 psig) y se secaron en el secador giratorio a 110 °C (230 °F). Las muestras de papel se curaron en estufa durante 10 minutos a la temperatura de 110 °C, luego se acondicionaron en la sala de control TAPPI estándar durante la noche.

En este ejemplo, los tratamientos auxiliares de resistencia incluyeron una combinación de resina con resistencia en seco de poliácridamida glioxilada (GPAM) (Baystrength® 3000, un 7,5% de sólidos, disponible de Kemira Chemicals) y un reforzante de PAE de los ejemplos 1-6 anteriores. Como se identifica en la tabla 2 a continuación, algunas

muestras se premezclaron, y en otras, la GPAM y PAE se añadieron secuencialmente. Para las combinaciones premezcladas, la GPAM se mezcló con reforzantes no diluidos en las cantidades identificadas en la tabla 2 a continuación, durante 10 minutos a temperatura ambiente. Cada muestra de tratamiento se diluyó hasta una disolución al 1%. Las hojas de prueba se prepararon con adición de la disolución al 1%.

5 Tabla 2: Rendimiento de la hoja de prueba - GPAM con reforzantes de PAE - fabricación de papel ácido a pH 5,5

Reforzante de PAE	Tasa de reforzante añadido, lb/ton	Tasa de GPAM añadida, lb/ton	Modo de adición	Tracción en seco lb/in	Energía de tracción absorbida lb-in/in ²	Tracción en estado húmedo inicial lb/in
Ejemplo 1	1,6	6,4	Secuencial	19,39	0,82	4,09
Ejemplo 2	1,6	6,4	Secuencial	17,70	0,63	3,79
Ejemplo 3	1,6	6,4	Secuencial	18,62	0,80	3,9
Ejemplo 1	1,6	6,4	Premezclado	24,14	1,04	4,83
Ejemplo 2	1,6	6,4	Premezclado	21,25	0,9	4,37
Ejemplo 3	1,6	6,4	Premezclado	23,0	1,11	4,41

Ejemplo 8 - Comparación de la hoja de prueba - condiciones alcalinas

10 En este ejemplo, se aplicaron diversos agentes de resistencia a la humedad, como se describió anteriormente, a hojas de prueba en condiciones de fabricación de papel alcalinas, y se evaluaron las propiedades de tracción en estado húmedo y en seco de las hojas de prueba resultantes.

En este ejemplo, se prepararon hojas de prueba usando el mismo procedimiento descrito en el ejemplo 5 anterior, con la excepción de que la pasta papelera se ajustó mediante disolución diluida de hidróxido de sodio hasta un pH de 8.

15 En este ejemplo, los tratamientos auxiliares de resistencia incluyeron una combinación de resina con resistencia en seco de poliácridamida glioxilada (GPAM) (Baystrength® 3000, un 7,5% de sólidos, disponible de Kemira Chemicals) y un reforzante de PAE de los ejemplos 1-4 anteriores. Como se identificó en la tabla 3 a continuación, algunas muestras se premezclaron, y en otras, la GPAM y PAE se añadieron secuencialmente. Para las combinaciones premezcladas, la GPAM se mezcló con reforzantes no diluidos en las cantidades identificadas en la tabla 3 a continuación, durante 10 minutos a temperatura ambiente. Cada muestra de tratamiento se diluyó hasta una disolución al 1%. Las hojas de prueba se prepararon con adición de la disolución al 1%.

20 Tabla 3: Rendimiento de la hoja de prueba - GPAM con reforzantes de PAE - fabricación de papel alcalina a pH 8

Reforzante de PAE	Tasa de reforzante añadido, lb/ton	Tasa de GPAM añadida, lb/ton	Modo de adición	Tracción en seco lb/in	Energía de tracción absorbida lb-in/in ²	Tracción en estado húmedo inicial lb/in
Ejemplo 1	1,6	6,4	Secuencial	20,25	0,89	2,99
Ejemplo 2	1,6	6,4	Secuencial	18,40	0,79	2,46
Ejemplo 3	1,6	6,4	Secuencial	17,89	0,81	2,64
Ejemplo 1	1,6	6,4	Premezclado	23,47	1,21	3,45
Ejemplo 2	1,6	6,4	Premezclado	21,37	0,99	2,81
Ejemplo 3	1,6	6,4	Premezclado	19,32	0,76	3,33

25 Los resultados mostrados en las tablas 2 y 3 indican una contribución positiva a la resistencia en seco y a la humedad del modo de adición premezclado en condiciones de fabricación de papel ácidos y alcalinas al mismo nivel de adición total. Premezclar diversos reforzantes de PAE con GPAM consistentemente ofreció resultados de absorción de energía de tracción mayores que la adición secuencial de dos componentes.

Ejemplo 9: GPAM/PAE en condiciones de fabricación de papel alcalinas (pH 7,5)

En este ejemplo, se aplicaron diversos agentes de resistencia a la humedad a hojas de prueba en condiciones de fabricación de papel alcalinas y se evaluaron las propiedades de tracción en estado húmedo y en seco de las hojas de prueba resultantes.

- 5 Se prepararon hojas de prueba como se describe en el ejemplo 5, pero en condiciones de fabricación de papel alcalinas (pH 7,5). Los diversos auxiliares de resistencia se describen en la tabla 4, a continuación. Este ejemplo demostró el uso del ejemplo 1 como un reforzante de resistencia para un programa de dos componentes con GPAM. Los resultados se comparan con tres estándares industriales: (B)) una resina de PAE con resistencia a la humedad permanente; (D)) una resina con resistencia a la humedad de PAE permanente con 30 % de sólidos con el promotor funcional de carboximetilcelulosa; y (A)) GPAM sola.
- 10

Tabla 4: Rendimiento de la hoja de prueba - auxiliares de resistencia - fabricación de papel alcalina a pH 7,5

N.º de ejecución	Auxiliar de resistencia/reforzante	Tasa de auxiliar de resistencia añadido lb/ton	Tasa de reforzante añadido, lb/ton	Modo de adición	Tracción en seco lb/in	Energía de tracción absorbida lb-in/in ²	Tracción en estado húmedo inicial lb/in
1	B	8	0	n/a	16,87	0,86	3,04
2	D	7	1	Secuencial	16,60	0,8	3,68
3	A	10	0	n/a	19,42	1,05	3,93
4	Ejemplo 1	8	2	Premezclado	21,85	1,30	3,97

Ejemplo 10: GPAM/PAE en condiciones de fabricación de papel ácidas (pH 5.5)

- 15 En este ejemplo, se aplicaron diversos agentes de resistencia a la humedad a las hojas de prueba en condiciones de fabricación de papel ácidas, y se evaluaron las propiedades de tracción en estado húmedo y en seco de las hojas de prueba resultantes y se muestran en la tabla 5 a continuación. Se prepararon hojas de prueba como se describe en el ejemplo 7, pero bajo condiciones de fabricación de papel ácidas (pH 5,5). Los diversos auxiliares de resistencia son los mismos que para el ejemplo 9.

Tabla 5: Rendimiento de la hoja de prueba - auxiliares de resistencia - fabricación de papel alcalina a pH 5,5

N.º de ejecución	Auxiliar de resistencia/reforzante	Tasa de auxiliar de resistencia añadido lb/ton	Tasa de reforzante añadido, lb/ton	Modo de adición	Tracción en seco lb/in	Energía de tracción absorbida lb-in/in ²	Tracción en estado húmedo inicial lb/in
1	B	8	0	n/a	17,53	0,91	3,14
2	D	7	1	Secuencial	19,71	1,16	3,99
3	A	8	0	n/a	18,9	1,01	3,91
4	A + ejemplo 1	7,4	0,6	Premezclado	19,86	1,17	4,15

20

Ejemplo 11: GPAM/PAE a niveles de dosificación normales y altos

- 25 En este ejemplo, se aplicaron diversos agentes de resistencia a la humedad a hojas de prueba en condiciones de fabricación de papel ácidas y se evaluaron las propiedades de tracción en estado húmedo y en seco de las hojas de prueba resultantes, y se muestran en la tabla 6 a continuación. Se prepararon hojas de prueba como se describe en el ejemplo 7, pero en condiciones de fabricación de papel alcalinas (pH 7,5). Los diversos auxiliares de resistencia se describen en la tabla 6, a continuación. Este ejemplo demostró el beneficio de usar las resinas en los ejemplos como reforzantes de resistencia para un programa de dos componentes con GPAM a un nivel de dosificación alto contra tres estándares industriales: (B)) una resina de PAE con resistencia en húmedo permanente; (E)) la combinación de una resina de resistencia en húmedo de PAE permanente y GPAM a una proporción de sólidos de 25/75; y (A)) GPAM sola.
- 30

5 La dosificación de resina de 11 kg/ton (25 lb/ton) es típica para máquinas de toallas altamente reforzadas en estado húmedo. A medida que la dosificación de la resina aumentó a 25 #/ton en este ejemplo, las resinas ejemplares superaron el estándar B solo y el estándar E en seco y tracción en estado húmedo inicial. El estándar B solo y el estándar E produjeron menor retención de resina que la invención debido a una carga catiónica mayor. El estándar B solo y el estándar E típicamente requieren promotor funcional aniónico para lograr una retención satisfactoria de resina a niveles de dosificación tan altos.

Tabla 6

		Dosificación química total (auxiliar de resistencia + reforzante)			
		8 lb/ton		25 lb/ton	
Reforzante de resistencia	Proporción de auxiliar de resistencia/reforzante	Tracción en seco lb/in	Tracción en estado húmedo inicial lb/in	Tracción en seco lb/in	Tracción en estado húmedo inicial lb/in
Ejemplo 1	75/25	19,8	3,4	24,3	5,5
Ejemplo 4	75/25	20,1	3,3	26,7	5,8
Ejemplo 5	75/25	20,2	3,4	25,3	6,0
Ejemplo 6	75/25	21,5	3,4	29,9	6,5
E	75/25	20,1	3,5	23,7	5,4
A		18,8	3,2	23,8	5,4
B		17,9	3,8	19,1	4,9

Ejemplo 12: La comparación del ejemplo frente al ejemplo comparativo 1

10 (A) GPAM y (B) PAE son los mismos que en los ejemplos anteriores.

La tabla 7 muestra los resultados de evaluación de la hoja de prueba de los productos comerciales existentes y la combinación que se usa el ejemplo 1. La combinación que se usa el ejemplo 1 proporcionó un rendimiento superior a GPAM (sola) a pH 5-8,3 y rendimiento superior al ejemplo comparativo 1 (combinación 50:50 de GPAM y agente de resistencia a la humedad de PAE) a pH 5.

15

Tabla 7

Muestra	pH de fabricación de papel	Dosificación (lb/ton)	Tracción en seco (lb/pulgada)	Energía de tracción absorbida in/in ²	Tracción en estado húmedo inicial lb/in	Contenido total de subproductos residuales ppm
Ejemplo comparativo 1	5,0	8	20,2	1,54	3,98	1895
GPAM		8	20,73	1,40	3,97	0
Combinación 75/25 de GPAM con ejemplo 1		8	21,99	1,55	3,88	<3,5
Ejemplo comparativo 1	7,0	8	20,73	1,43	3,66	1895
GPAM		8	18,10	1,0	2,62	0
Combinación 75/25 de GPAM con ejemplo 1		8	20,93	1,49	2,98	<3,5
Ejemplo comparativo 1	8,3	8	22,49	1,45	3,46	1895
GPAM		8	15,83	1,0	2,67	0
Combinación 75/25 de GPAM con ejemplo 1		8	21,24	1,35	2,96	<3,5

5 Se debe observar que las proporciones, concentraciones, cantidades y otros datos numéricos se pueden expresar en el presente documento en un formato de intervalo. Se debe entender que dicho formato de intervalo se usa por conveniencia y brevedad y, de este modo, se debe interpretar de una manera flexible para incluir no sólo los valores numéricos explícitamente expresados como los límites del intervalo, sino también para incluir todos los valores numéricos individuales o subintervalos englobados dentro de ese intervalo como si cada valor numérico y subintervalo se expresara explícitamente. Para ilustrar, un intervalo de concentración de “aproximadamente un 0,1 % a aproximadamente un 5 %” se debe interpretar para incluir no sólo la concentración explícitamente expresada de aproximadamente un 0,1 % en peso a aproximadamente un 5 % en peso, sino también incluir concentraciones individuales (p. ej., un 1 %, un 2 %, un 3 % y un 4 %) y los subintervalos (p. ej., un 0,5 %, un 1,1 %, un 2,2 %, un 3,3 % y un 4,4 %) dentro del intervalo indicado. En un modo de realización, el término “aproximadamente” puede incluir el redondeo tradicional de acuerdo con las cifras significativas del valor numérico. Además, la expresión “de aproximadamente ‘x’ a ‘y’” incluye “de aproximadamente ‘x’ a aproximadamente ‘y’”.

15

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para fabricar papel, que comprende tratar una suspensión de pasta acuosa con una resina polimérica funcionalizada con aldehído y una resina de poliamidoamina-epihalohidrina, en la que la proporción de resina polimérica funcionalizada con aldehído con respecto a resina de poliamidoamina-epihalohidrina es de 1:1 o más, y en la que la resina de poliamidoamina-epihalohidrina tiene un contenido en azetidinio de un 80 % o menos.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la resina polimérica funcionalizada con aldehído es de un 0,01 a un 2,5 % en peso de la suspensión de pasta acuosa y la resina de poliamidoamina-epihalohidrina es de un 0,01 a un 2,5 % en peso de la suspensión de pasta acuosa.
- 10 3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la resina de poliamidoamina-epihalohidrina tiene un nivel de AOX total de 400 ppm o menos.
4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la resina polimérica funcionalizada con aldehído es resina de poliacrilamida glioxilada y la resina de poliamidoamina-epihalohidrina es resina de poliamidoamina-epiclorhidrina.
5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el contenido de azetidinio es de aproximadamente un 50 % o menos.
- 15 6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la proporción de resina polimérica funcionalizada con aldehído con respecto a resina de poliamidoamina-epihalohidrina es de aproximadamente 1:1 a 100:1.
7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la resina de poliamidoamina-epihalohidrina tiene un nivel de AOX total de 100 ppm o menos y en la que el contenido en azetidinio es de un 50 % o menos.
- 20 8. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el papel es un producto de papel que se selecciona del grupo que consiste en un cartón seco, un papel fino, una toalla de papel, un papel tisú y un producto de papel de prensa.
9. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la resina de poliamidoamina-epihalohidrina tiene un nivel de AOX total de aproximadamente 100 ppm o menos.
- 25 10. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la resina polimérica funcionalizada con aldehído y la resina de poliamidoamina-epihalohidrina se mezclan entre sí antes de mezclarse con la suspensión de pasta.
11. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la resina polimérica funcionalizada con aldehído y la resina de poliamidoamina-epihalohidrina se añaden simultáneamente a la suspensión de pasta.
12. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la resina polimérica funcionalizada con aldehído y la resina de poliamidoamina-epihalohidrina se añaden secuencialmente a la suspensión de pasta.

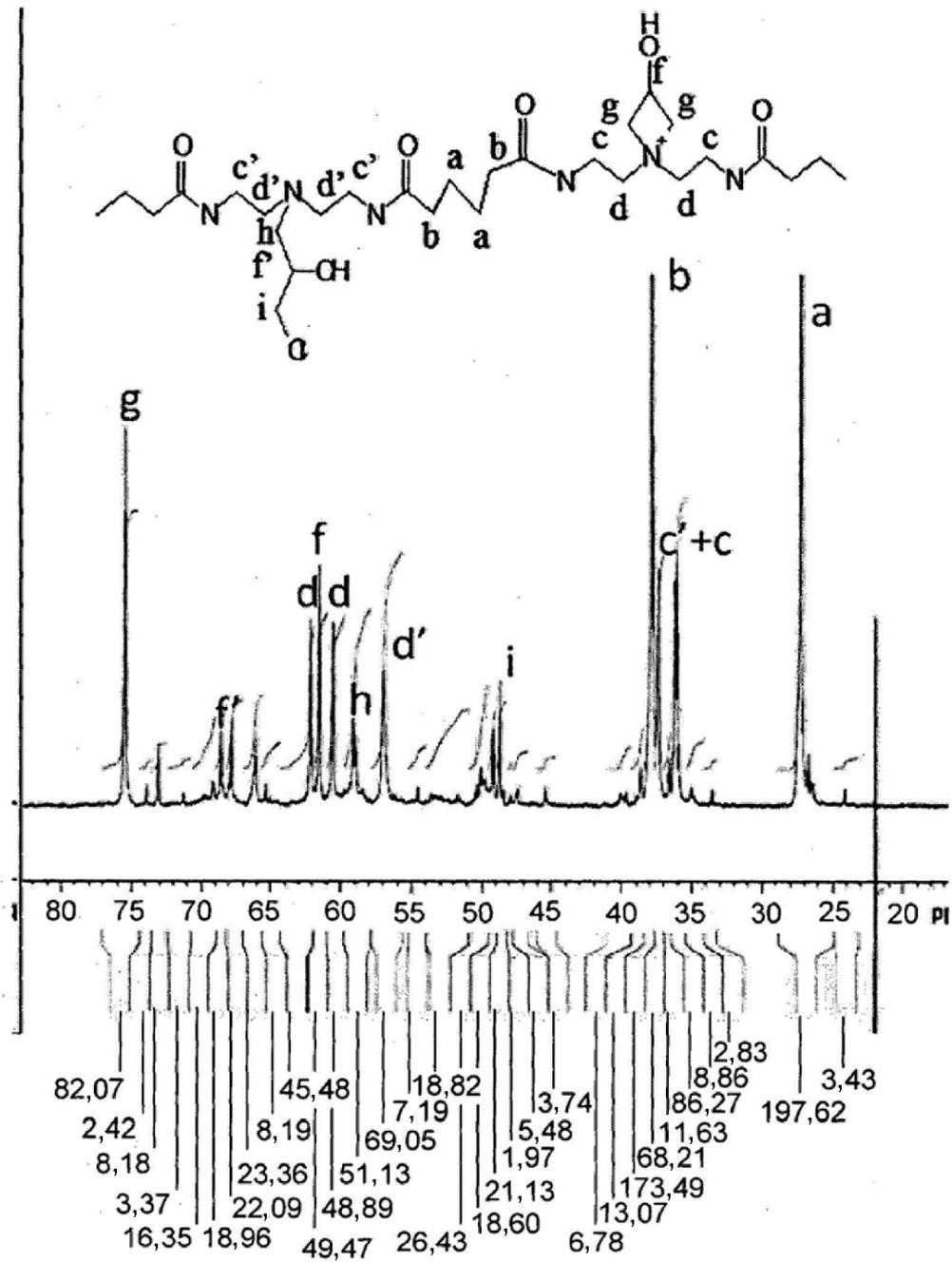


FIG. 1