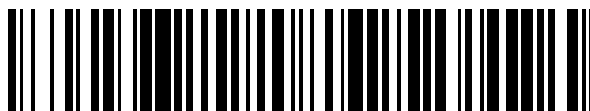


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 718 044**

51 Int. Cl.:

D21H 17/46 (2006.01)
D21H 17/52 (2006.01)
D21H 17/55 (2006.01)
D21H 17/56 (2006.01)
D21H 21/20 (2006.01)
C08G 73/02 (2006.01)
C08L 79/02 (2006.01)
D21H 11/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.08.2015 PCT/US2015/045046**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **18.02.2016 WO16025707**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.08.2015 E 15757060 (7)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.01.2019 EP 3180474**

54 Título: **Proceso para mejorar el rendimiento de resinas de resistencia en húmedo mediante la activación con base**

30 Prioridad:

13.08.2014 US 201462036727 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.06.2019

73 Titular/es:

**SOLENIS TECHNOLOGIES, L.P. (100.0%)
 Mühlentalstrasse 38
 8200 Schaffhausen, CH**

72 Inventor/es:

**CRISP, MARK T.;
 EVANS, MICHAEL A.;
 LEWIS, ASHLEY H.;
 PELTIER, JEFFREY HUBERT;
 RIEHLE, RICHARD J. y
 SPRAUL, BRYAN K.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 718 044 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso para mejorar el rendimiento de resinas de resistencia en húmedo mediante la activación con base

Antecedentes de la invención

5 La presente invención se refiere a una resina de poliaminopoliamida-epiclorhidrina (PAE) y su uso en la fabricación de papel. Se refiere además a un proceso de activación de resinas de resistencia en húmedo mediante el tratamiento con una base que mejora el rendimiento de resistencia en húmedo de la resina de PAE.

10 La resistencia en húmedo es útil en una amplia diversidad de calidades de papel, incluyendo calidades de papel tisú, toallas, empaquetado y publicación y laminación. La resistencia en húmedo es útil en una amplia diversidad de aplicaciones, algunos ejemplos de los cuales son papel tisú facial, papel de cocina, envases de cartón para leche y zumo, bolsas de papel y cartón de revestimiento reciclado para envases de cartón ondulado.

La resistencia en seco es otra propiedad importante del papel, en particular en vista de la tendencia de los fabricantes de papel a usar fibras recicladas en el papel con el fin de conseguir menores costes. Las resinas de resistencia en húmedo también pueden ofrecer al papel una mayor resistencia en seco.

15 Desde el punto de vista comercial, las resinas de poliaminopoliamida-epiclorhidrina (PAE) se usan ampliamente como aditivos de resistencia en húmedo. Las resinas comerciales PAE pueden contener 1-10% (base seca) de 1,3-dicloropropanol (1,3-DCP) y 3-cloropropanodiol (también conocido como 3-CPD, 3-MCPD o CPD), que son subproductos de la epiclorhidrina (epi). Estos subproductos de epi son cancerígenos y están estrictamente regulados. Por ejemplo, con arreglo al Reglamento Europeo sobre Registro, Evaluación, Autorización y Restricción de Sustancias Químicas (REACH), se considera que el 1,3-DCP es una Sustancia Altamente Preocupante (SEP). Como tales, las
20 resinas de resistencia en húmedo que contienen más de 1000 ppm de 1,3-DCP no pueden ser fabricadas o importadas en la Unión Europea. La producción de resinas de resistencia en húmedo con niveles reducidos de subproductos de epi ha sido el objeto de mucha investigación. Las presiones medioambientales para producir resinas de resistencia en húmedo con menores niveles de especies de halógenos orgánicos absorbibles (AOX) han sido cada vez mayores. "AOX" se refiere al contenido de halógeno orgánico absorbible de la resina de resistencia en húmedo que puede
25 determinarse por medio de adsorción del halógeno en carbono. Por consiguiente, AOX incluye epiclorhidrina (epi) y subproductos de epi (1,3-dicloropropanol, 2,3-dicloropropanol y 3-cloropropanodiol), así como halógeno orgánico unido a la cadena principal del polímero (AOX unida a polímero). AOX unida a polímero incluye funcionalidad de aminoclorhidrina y CPD unido a polímero (CPD-éster), que es un subproducto de la reacción de epi con un grupo terminal ácido de la poliaminopoliamida.

30 Se han ideado varias formas de reducir las cantidades de subproductos de epihalohidrina y AOX unida a polímero. La reducción de la cantidad de epihalohidrina usada en la etapa de síntesis es una alternativa. El control sobre el proceso de fabricación es otra opción que proporciona composiciones de concentración reducida de productos de hidrólisis. También se conocen los tratamientos posteriores a la síntesis. También se sabe que la epiclorhidrina e hidrolizados de epiclorhidrina pueden hacerse reaccionar con bases para formar iones cloruro y alcoholes polihidroxilados. Pueden
35 usarse bases durante la etapa de síntesis para reducir el contenido de cloro orgánico de la composición de resistencia en húmedo a niveles moderados. La patente de Estados Unidos número 5,019,606 y la patente de los Estados Unidos número 4,929,309 enseña la reacción de composiciones de resistencia en húmedo con una base orgánica o inorgánica y a continuación estabilizar contra la gelificación con ácido.

40 Aún más, la patente de los Estados Unidos número 5,972,691 describe el tratamiento de composiciones de resistencia en húmedo con una base inorgánica después de haberse completado la etapa de síntesis (es decir, después de la reacción de polimerización para formar la resina) y la resina se haya estabilizado a pH bajo, para reducir el contenido en organo halógenos de composiciones de resistencia en húmedo (por ejemplo, subproductos clorados) a niveles moderados (por ejemplo, aproximadamente 0,5% basado en el peso de la composición). La composición así formada puede tratarse entonces con microorganismos o enzimas para producir económicamente composiciones de resistencia
45 en húmedo con niveles muy bajos de epihalohidrinias libres y subproductos de epihalohidrina.

La patente de Estados Unidos número 7,175,740, cedida a Hercules Incorporated, enseña tanto un tratamiento con ácido, un tratamiento con base o un tratamiento con enzimas para destruir CPD unida a polímero (por ejemplo, CPD-éster). La patente de Estados Unidos número 7,081,512 enseña un tratamiento con base. Sin embargo, ambos
tratamientos con base están seguidos por adición de ácido para producir una resina estable a la gelificación.

50 Por otro lado, la patente de los Estados Unidos número 6,429,267, cedida a Hercules Incorporated, describe, entre otras características, un proceso para reducir el contenido de AOX de una resina de resistencia en húmedo soluble en agua de partida o inicial que comprende iones azetidinio y aminohalohidrina terciaria, que incluye tratar una resina de partida o inicial que tiene una viscosidad Gardner-Holdt de "C" o superior a 20% en sólidos, en solución acuosa con una base para formar una resina tratada, donde al menos aproximadamente 20% molar de la aminohalohidrina terciaria
55 presente en la resina de partida se convierte en epóxido y el nivel del ion azetidinio sustancialmente no cambia, y la eficacia de la resina tratada para impartir resistencia en húmedo es al menos aproximadamente tan grande como la de la resina de resistencia en húmedo inicial.

La patente de Estados Unidos número 8,399,544, cedida a Hercules Incorporated, describe composiciones adhesivas que usan una resina PAE de baja viscosidad con alto contenido en sólidos.

5 Cada uno de los enfoques anteriores ha proporcionado diversos resultados, y ha habido una continua necesidad de mejora adicional en el rendimiento y AOX en composiciones a base de resina de poliamina-epihalohidrina, tales como agentes de resistencia en húmedo, agentes de resistencia en seco, adhesivos de plisado, y adhesivos de productos de madera. También sigue existiendo una necesidad de resinas de poliamina-epihalohidrina y composiciones de resina de poliamina-epihalohidrina que tienen un alto contenido en sólidos y que proporcionan un mayor rendimiento (por ejemplo, mayor resistencia en húmedo/seco) y AOX muy bajo, así como productos de papel y de productos de madera que comprende dichas resinas.

10 Mayor resistencia en húmedo y mayor resistencia en húmedo/seco es una necesidad no satisfecha de la industria. Por ejemplo, lograr una mayor resistencia en húmedo/seco permitiría a los fabricantes de papel proporcionar productos (por ejemplo, papel de cocina) con una mayor resistencia en húmedo para satisfacer las demandas de los consumidores. Adicionalmente, los fabricantes de papel pueden modificar adicionalmente la composición de fabricación de pasta papelera (por ejemplo, añadir más pasta de madera dura, tal como pasta de eucalipto) para
15 reducir los costes de fabricación y aumentar la suavidad de sus productos.

La presente invención, se refiere a un proceso de activación de una resina PAE a un peso molecular objetivo, medido por la viscosidad, y la posterior dilución hasta una forma estable. La resina activada o tratada presenta un rendimiento significativamente mejorado sobre la resina de partida y presenta un mayor rendimiento que las resinas PAE convencionales a niveles de adición mayores de 1%.

20 Por tanto, además del beneficio de muy baja AOX, también se puede alcanzar la necesidad no satisfecha para alcanzar una mayor resistencia en húmedo y mayor resistencia en húmedo/seco mayor de la alcanzable con la actual tecnología.

Además, el presente proceso puede alcanzar la necesidad no satisfecha de permitir a los fabricantes de resinas PAE expedir una resina con alto contenido en sólidos, estable a la gelificación, compatible con REACH, que ahorra costes de envío y medioambientales mientras que mantiene una resina que se bombea fácilmente a alto contenido en sólidos, debido a su viscosidad relativamente baja para una resina de alto contenido en sólidos.

Compendio de la invención

La presente invención está dirigida a un proceso para mejorar el rendimiento de resistencia en húmedo de productos de papel usando una resina de resistencia en húmedo soluble en agua que comprende iones azetidinio y aminoclorhidrina terciaria.
30

En un aspecto de la invención, se proporciona una solución acuosa de al menos 8% en sólidos de una resina de resistencia en húmedo soluble en agua inicial o de partida que tiene una RSV (viscosidad específica reducida, *del inglés Reduced Specific Viscosity*) menor de aproximadamente 0,25 dl/gramo seco y puede ser menor de 0,20 dl/gramo seco y que comprende de aproximadamente 10% molar a aproximadamente 40% molar de iones azetidinio y de aproximadamente 60% molar a aproximadamente 90% molar de aminohalohidrina terciaria. La resina soluble en agua se puede seleccionar de resinas de poliaminopoliamida-epiclorhidrina, resinas de polialquilenpoliamina-epiclorhidrina, y mezclas de las mismas. La solución acuosa de la resina soluble en agua se trata entonces con una base a un pH de aproximadamente 13,0 a aproximadamente 11,0 y una temperatura de aproximadamente 30°C a aproximadamente 60°C durante desde aproximadamente 20 minutos a aproximadamente 4 horas, formando de este modo una solución acuosa de una resina tratada o activada, donde la resina tiene una RSV mayor de aproximadamente 0,35 dl/g, y donde al menos aproximadamente 95% de la aminohalohidrina terciaria presente en la resina de partida se convierte en epóxidos. Los términos “resina soluble en agua inicial” y “resina soluble en agua de partida” se usan indistintamente en toda la memoria descriptiva y se entiende que significan lo mismo. Además, los términos “resina tratada soluble en agua”, “resina final soluble en agua” y “resina activada” también se usan de manera
45 indistinta en toda la memoria descriptiva y se entiende que significan lo mismo.

En algunos aspectos de la presente invención, la resina soluble en agua tratada tiene un 150% o más en el rendimiento de resistencia en húmedo comparado con la resistencia en húmedo de la resina inicial o de partida y se han alcanzado mejoras en el rendimiento de resistencia en húmedo de 200% o más.

Breve descripción de los dibujos

50 La Figura 1, ilustra la resistencia a la tracción en húmedo de muestras de papel que comparan una resina “desactivada” o inicial añadida a una composición de fabricación de pasta papelera frente a una o resina “activada” o tratada que ha sido activada mediante tratamiento con un compuesto cáustico.

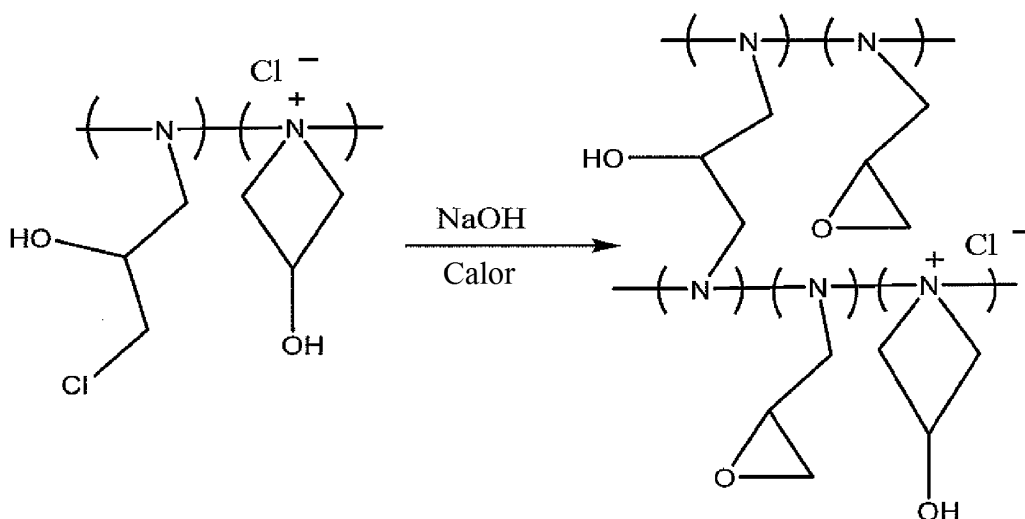
La Figura 2, ilustra la resistencia a la tracción en húmedo de muestras de papel como un porcentaje de resina base que compara una resina “desactivada” o inicial añadida a una composición de fabricación de pasta papelera frente a una o resina “activada” o tratada que ha sido activada mediante tratamiento con un compuesto cáustico.
55

Descripción detallada de la invención

Sorprendentemente, se ha descubierto que el rendimiento de resinas de resistencia en húmedo que contienen ambas funcionalidades azetidinio y aminoclorhidrina puede mejorarse en gran medida mediante una reacción de activación controlada que usa un tratamiento con base para conseguir un peso molecular objetivo, indicado por la viscosidad, y dilución posterior. La resina de resistencia en húmedo "activada" o tratada exhibe un rendimiento superior a las resinas de PAE convencionales actuales usadas a niveles de adición más altos debido a las diferencias en los grupos funcionales reactivos.

En un aspecto de la presente invención, las resinas de resistencia en húmedo solubles en agua de partida o iniciales pueden ser resinas de poliaminopoliamida-epihalohidrina o resinas de polialquilenpoliamina-epihalohidrina y mezclas de las mismas. La resina de resistencia en húmedo de partida o iniciales, que también se denomina resina PAE sin tratar o de partida se refiere a la resina antes del tratamiento con base. Con este proceso, una resina PAE de alto contenido en sólidos puede enviarse a un cliente y activarse en el emplazamiento (en el molino), reduciendo enormemente los costes de transporte proporcionando al mismo tiempo un rendimiento mejorado para el cliente.

En otro aspecto, la conversión de la aminoclorhidrina terciaria (ACH) de las resinas de resistencia en húmedo a epóxido terciario y la reticulación resultante mediante tratamiento con base puede ilustrarse por la siguiente fórmula:



En otro aspecto de la presente invención, la resina PAE con alto contenido en sólidos se diluye con agua, se calienta hasta una temperatura objetivo, se añade una base acuosa y se controla la viscosidad de la mezcla de reacción. A la viscosidad objetivo, la mezcla de reacción se diluye y está lista para su uso por el cliente. La resina activada se usa preferiblemente menos de 24 horas después de la dilución.

En un aspecto de la invención, se proporciona una solución acuosa de al menos 8% en sólidos de una resina de resistencia en húmedo soluble en agua inicial o de partida que tiene una RSV menor de aproximadamente 0,25 dl/gramo seco y puede ser menor de 0,20 dl/gramo seco y que comprende de aproximadamente 10% molar a aproximadamente 40% molar de iones azetidinio y de aproximadamente 60% molar a aproximadamente 90% molar de aminohalohidrina terciaria. La resina soluble en agua puede seleccionarse de resinas de poliaminopoliamida-epiclorhidrina, resinas de polialquilenpoliamina-epiclorhidrina, y mezclas de las mismas.

La solución acuosa de la resina soluble en agua se trata entonces con una base hasta un pH de aproximadamente 13,0 a aproximadamente 11,0 y una temperatura de aproximadamente 30°C a aproximadamente 60°C durante desde aproximadamente 20 minutos a aproximadamente 4 horas, formando de este modo una solución acuosa de una resina tratada o activada, donde la resina tiene una RSV mayor de aproximadamente 0,35 dl/g, y donde al menos aproximadamente 95% de la aminohalohidrina terciaria presente en la resina de partida se convierte en epóxidos. Los términos "resina soluble en agua inicial" y "resina soluble en agua de partida" se usan indistintamente en toda la memoria descriptiva y se entiende que significan lo mismo. Además, los términos "resina tratada soluble en agua", "resina final soluble en agua" y "resina activada" también se usan de manera indistinta en toda la memoria descriptiva y se entiende que significan lo mismo.

Sin pretender quedar limitados por la teoría, el rendimiento de resistencia en húmedo aumenta a medida que aumenta el nivel de funcionalidad reactiva y a medida que aumenta el peso molecular. En una resina PAE convencional, la funcionalidad más reactiva es azetidinio, que es catiónico. El carácter catiónico es importante para permitir que la resina sea retenida en fibras de pasta cuando es aplicada al extremo húmedo de una máquina de papel. A altas dosis, se supera la demanda catiónica de las fibras de pasta, dando lugar a una meseta de eficiencia de la resistencia en húmedo.

En otro aspecto, la presente invención aborda las deficiencias clave de resinas PAE convencionales por tener funcionalidad reactiva no asociada con el carácter catiónico de la resina. Se cree que las actuales resinas PAE tienen un mayor nivel de funcionalidad aminoepóxido terciario más reactiva, que no tiene la carga catiónica "permanente" de una funcionalidad azetidinio, permitiendo que más resina PAE sea retenida en la composición de fabricación de pasta 5 papelera en dosis más altas.

La demanda catiónica de una composición de fabricación de pasta papelera o pasta papelera (es decir, la carga aniónica de la composición de fabricación de pasta papelera) es un factor que determina el nivel de PAE convencional que puede retenerse en la composición de fabricación de pasta papelera. En un aspecto de la presente invención, un beneficio de la resina producida por el proceso actual frente a resinas PAE convencionales puede alcanzarse a una 10 dosis de aproximadamente 0,25% (base de peso seco en el peso seco de la composición de fabricación de pasta papelera), 0,5% o mayor, 0,75% o mayor, 1,0% o mayor, 1,25% o mayor, 1,5% o mayor, y puede ser 1,75% o mayor.

En otro aspecto de la presente invención, el carácter catiónico de la resina PAE puede ajustarse variando los niveles de aminoclorhidrina (ACH) y de azetidinio (AZE) para que se adapten mejor a la demanda catiónica de la composición de fabricación de pasta papelera y conseguir la resistencia en húmedo deseada para el producto final. En un aspecto, 15 la relación de ACH:AZE puede ser aproximadamente 30:70, aproximadamente 40:60, aproximadamente 50:50, aproximadamente 60:40, aproximadamente 70:30 y puede ser de aproximadamente 75:25.

Resina PAE inicial

En algunos aspectos, las resinas de poliaminopoliámida-epihalohidrina adecuadas para su uso en la presente invención comprenden el producto de reacción polimérico soluble en agua de epíclorhidrina y poliámida derivada de polialquilenpoliamina y ácido carboxílico dibásico alifático saturado que contiene de aproximadamente 3 a 20 aproximadamente 10 átomos de carbono. Las resinas de este tipo imparten al papel resistencia en húmedo ya sea elaborado en condiciones ácidas, alcalinas o condiciones neutras. Estas resinas son sustantivas a fibras celulósicas para que puedan ser aplicadas económicamente a las mismas, mientras que las fibras están en suspensiones acuosas diluidas de la consistencia usada en fábricas de papel.

En la preparación de las resinas catiónicas que contempladas para su uso en el presente documento, el ácido carboxílico dibásico se hace reaccionar primero con la polialquilenpoliamina, en condiciones tales como para producir una poliámida soluble en agua que contiene los grupos recurrentes



donde n y x son cada uno 2 o más y R es un compuesto hidrocarbonado divalente del ácido carboxílico dibásico. La 30 poliámida soluble en agua resultante se hace reaccionar con epíclorhidrina para formar las resinas termoendurecibles catiónicas solubles en agua.

Los ácidos dicarboxílicos contemplados para su uso en la preparación de las resinas en el presente proceso son ácidos carboxílicos dibásicos alifáticos saturados que contienen de 3 a 10 átomos de carbono, tales como succínico, glutárico, adípico, azelaico y los similares y ácidos dibásicos saturados que tienen de 4 a 8 átomos de carbono en la 35 molécula, tales como ácidos adípico y glutárico. También pueden usarse mezclas de dos o más de los ácidos carboxílicos dibásicos saturados. También puede emplearse una diversidad de polialquilenpoliaminas incluyendo polietilenpoliaminas, polipropilenpoliaminas, polibutilenpoliaminas, polipentilenpoliaminas, polihexilenpoliaminas y así sucesivamente y combinaciones de las mismas, de las cuales las polietilenpoliaminas representan una clase económica.

En otro aspecto de la invención, las polialquilenpoliaminas contempladas para su uso pueden ser representadas como poliámidas en las que los átomos de nitrógeno están unidos entre sí por grupos de la fórmula



donde n es un número entero pequeño mayor que la unidad y el número de tales grupos en la molécula varía de dos hasta aproximadamente ocho. Los átomos de nitrógeno pueden estar unidos a átomos de carbono adyacentes en el 45 grupo $-\text{C}_n\text{H}_{2n}-$ o a átomos de carbono más separados, pero no al mismo átomo de carbono.

La presente invención contempla no sólo el uso de poliámidas como dietilentriammina, trietilentetrammina, tetraetilenpentammina y dipropilentiámida, que pueden obtenerse en forma razonablemente pura, sino también mezclas de diversos materiales y poliámida brutos. El término "polialquilenpoliamina" empleado en las reivindicaciones, se refiere, por tanto a, e incluye cualquiera de las polialquilenpoliaminas antes mencionadas o a mezclas de 50 polialquilenpoliaminas y derivados de las mismas.

En algunos aspectos, es deseable aumentar la separación de los grupos amino secundarios en la molécula de poliámida con el fin de cambiar la reactividad del complejo poliámida-epíclorhidrina. Esto se puede conseguir sustituyendo una diamina tal como etilendiamina, propilendiamina, hexametildiamina y similares, por una parte de la polialquilenpoliamina. Para este propósito, puede reemplazarse hasta aproximadamente 80% de la 55 polialquilenpoliamina con una cantidad molecularmente equivalente de la diamina y puede ser de aproximadamente

50% o menos.

En un aspecto de la invención, una poliaminopoliamida terminada en amina (a.k.a. poliamida) puede usarse como se describe en la patente de Estados Unidos número 5,017,642, patente de Estados Unidos número 6,908,983 y patente de los Estados Unidos número 7,175,740 para fabricar la resina de partida.

- 5 En otro aspecto, una resina PAE para su uso en el proceso de tratamiento con una base que se expone a continuación puede ser una PAE de baja viscosidad de alto contenido en sólidos con bajo contenido en subproductos de epihalohidrina. En este aspecto, se hace reaccionar una poliamida con una epihalohidrina a una temperatura de aproximadamente 10°C a aproximadamente 100°C, o aproximadamente 15°C a aproximadamente 50°C, o aproximadamente 20°C a aproximadamente 45°C, hasta que la viscosidad para una solución al 55% en sólidos a 25°C ha alcanzado una "S" o superior en la escala de Gardner Holdt. Resinas comercialmente disponibles que tienen viscosidades similares que la resina de la presente invención tendrían un equivalente de Gardner-Holdt de "A-2" a un 20% en sólidos. Por tanto, en un aspecto, la resina PAE de la presente invención tiene menor viscosidad y peso molecular y mayor contenido en sólidos que la PAE generalmente usada en la industria del papel en la actualidad.

- 10 En otro aspecto, la poliamida se hace reaccionar con la epiclorhidrina en una solución acuosa para moderar la reacción. En otro aspecto, el pH puede ajustarse para aumentar o disminuir la velocidad de reticulación.

- 15 En un aspecto, cuando se alcanza la viscosidad deseada, puede añadirse ácido para inactivar la reacción reduciendo el pH del producto de reacción y el producto resultante se enfría hasta aproximadamente 25°C. El producto resultante se estabiliza añadiendo ácido suficiente para reducir el pH hasta al menos aproximadamente 6, o aproximadamente 5, o aproximadamente 4, o aproximadamente 3. Cualquier ácido adecuado o combinación de ácidos, tales como ácido clorhídrico, sulfúrico, nítrico, fórmico, fosfórico y acético puede usarse para estabilizar el producto y puede ser ácido clorhídrico y/o ácido sulfúrico.

En un aspecto de la invención, después de inactivar la resina final o resultante con ácido, puede mejorarse la estabilidad a la gelificación calentando la resina resultante y reduciendo aún más el pH con ácido, que disminuye el nivel de AZE y aumenta el nivel de ACH de la resina.

- 25 En otro aspecto de la invención, la resina PAE es estable en cuanto a viscosidad y funcionalmente. Cuando la estabilidad de la viscosidad se define como la viscosidad Brookfield que aumenta o disminuye menos de 50% tras el almacenamiento a 32°C durante 30 días, o menos de un cambio de un 30% o menos de un cambio de un 20%. Funcionalmente estable se define por tener un cambio menor de un 40% en cualquier funcionalidad solo tras el almacenamiento a 32°C después de 30 días, o el cambio menor de un 30% o menos de cambio un 20%.

- 30 En otro aspecto de la invención, la resina resultante tiene un contenido en sólidos de más de 40%, puede ser mayor de 50%, y puede ser mayor de 55%. La viscosidad Brookfield de la resina depende del contenido en sólidos. Para una resina de PAE con 55% a 57% en sólidos, la viscosidad puede ser de aproximadamente 400 centipoises (cP) a aproximadamente 1100 cP, puede ser de aproximadamente 600 cP a aproximadamente 1000 cP, y puede ser de aproximadamente 750 cP a aproximadamente 850 cP cuando se mide con un viscosímetro Brookfield a 25°C. La resina también puede tener una baja concentración de subproductos de epihalohidrina, 1,3-dicloropropanol (1,3-DCP), y 3-cloropropanodiol (3-CPD). La resina puede tener menos de 10000 ppm de 1,3-DCP a 55% en sólidos, puede tener menos de 5000 ppm de 1,3-DCP a 55% en sólidos, y puede ser menor de 1000 ppm de 1,3-DCP a 55 % en sólidos.

- 35 En un aspecto de la presente invención, se debe usar suficiente epihalohidrina en la reacción de poliamida-epihalohidrina, para convertir la mayoría de los grupos amina secundaria a grupos de amina terciaria. Sin embargo, puede añadirse más o menos para moderar o aumentar las velocidades de reacción. En general, cuando se usa epiclorhidrina, pueden obtenerse resultados satisfactorios para conseguir concentraciones de 1,3-DCP <1000 ppm usando de aproximadamente 0,70 moles a aproximadamente 0,9 moles de epiclorhidrina por cada mol de grupos amina en la poliamida (tal como se determina por el índice de amina) pueden ser de aproximadamente 0,78 mol a aproximadamente 0,85 moles de epiclorhidrina por cada mol de grupos amina en la poliamida y pueden ser de aproximadamente 0,82 a aproximadamente 0,84 moles de epiclorhidrina por cada mol de grupos amina en la poliamida. Para resinas con concentraciones de 1,3-DCP >1000 ppm el intervalo aceptable puede variar de aproximadamente 0,85 moles a aproximadamente 1,0 moles de epiclorhidrina por cada mol de grupos amina en la poliamida aunque pueden usarse mayores niveles de epiclorhidrina.

- 40 Para producir una resina PAE de baja viscosidad, con alto contenido en sólidos, compatible con REACH, la epihalohidrina puede hacerse reaccionar con una poliaminopoliamida terminada en amina (prepolímero), como se describe en la patente de Estados Unidos número 5,017,642 y la patente de Estados Unidos número 6,908,983, cedida a Hercules Incorporated y la patente de Estados Unidos número 7,175,740, cedida a Hercules Incorporated.

- 45 En algunos aspectos de la presente invención, el índice de amina para el prepolímero es mayor de aproximadamente 5,5 miliequivalentes por gramo seco de prepolímero, puede ser mayor de aproximadamente 6,0 miliequivalentes por gramo seco de prepolímero, y puede ser mayor de aproximadamente 6,25 miliequivalentes por gramo seco de prepolímero.

En otros aspectos, la resina inicial tiene una RSV menor de aproximadamente 0,25 dl/gramo seco, puede ser menor que aproximadamente 0,20 dl/gramo seco, puede ser menor de aproximadamente 0,15 dl/gramo seco, puede ser menor de aproximadamente 0,13 dl/gramo seco, puede ser menor de aproximadamente 0,12 dl/gramo seco, y puede ser menor de aproximadamente 0,11 dl/gramo seco.

- 5 Para las resinas PAE de la presente invención, el índice de amina se determina disolviendo la muestra en una mezcla de etilenglicol-isopropanol 1:1. La solución resultante se valorará potenciométricamente con ácido clorhídrico 1N (también en EG-IPA 1:1) usando un electrodo combinado de pH.

- 10 La epiclohidrina puede ser la epihalohidrina para su uso en el presente proceso. Aunque las presentes enseñanzas se refieren a epiclohidrina específicamente en ciertos casos, el experto en la técnica reconocerá que estas enseñanzas se aplican a epihalohidrina en general.

- 15 En un aspecto de la presente invención, la alquilación de la poliamida se produce procediendo rápidamente para formar aminas secundarias y terciarias, dependiendo de las cantidades relativas de epihalohidrina y poliamida. Los niveles de epihalohidrina y poliamida son tales que entre aproximadamente 50% y 100% de los sitios de nitrógeno de amina disponibles son alquilados a aminas terciarias y los niveles pueden ser de entre aproximadamente 50% y aproximadamente 95%, o entre aproximadamente 60% y aproximadamente 90%, o entre aproximadamente 70% y aproximadamente 85% de alquilación de los sitios de nitrógeno de amina. El exceso de epihalohidrina más allá de la necesaria para alquilar por completo todos los sitios de amina en la amina terciaria es innecesario ya que esto puede dar lugar a una mayor producción de subproductos de epihalohidrina.

- 20 Después de la alquilación, las resinas PAE de viscosidad estable, con alto contenido en sólidos, compatibles con REACH pueden tener más de un 10% molar de amina secundaria, o más de 15% molar de amina secundaria y una funcionalidad amina secundaria mayor de 20% molar.

- 25 En un aspecto de la invención, al menos aproximadamente 80% de la aminoclorhidrina presente en la resina inicial o de partida se ha convertido en una resina que tiene funcionalidad aminoepóxido terciario, puede ser al menos aproximadamente 90% y puede ser al menos aproximadamente 95%. Sin embargo, en algunos casos hasta aproximadamente 100% de la aminoclorhidrina presente en la resina inicial o de partida pueden convertirse en una resina que tiene funcionalidad aminoepóxido terciario.

Debe entenderse que la expresión "aminohalohidrina" tal como se usa en la presente solicitud puede referirse a aminohalohidrina secundaria, aminohalohidrina terciaria y halohidrina de amonio cuaternario a menos que se indique de otro modo.

- 30 Debe entenderse también que la expresión "epóxido" y "aminoepóxido" se usan indistintamente en toda la presente solicitud y pueden referirse a aminoepóxido secundario, aminoepóxido terciario y epóxido de amonio cuaternario a menos que se indique de otro modo.

Tratamiento con base

- 35 Pueden usarse tanto bases orgánicas como inorgánicas en el presente documento en la presente invención. Una base se define como cualquier aceptor de protones (véase *Advanced Organic Chemistry*, Tercera Ed.; Jerry March, John Wiley & Sons: Nueva York, 1985, páginas 218-236). Bases típicas incluyen hidróxidos de metales alcalinos, carbonatos y bicarbonatos, hidróxidos de metales alcalinotérreos, trialkilaminas, hidróxidos de tetraalkilamonio, amoníaco, aminas orgánicas, sulfuros de metales alcalinos, sulfuros de metales alcalinotérreos, alcóxidos de metales alcalinos y alcóxidos de metales alcalinotérreos. La base puede ser hidróxidos de metales alcalinos (hidróxido de litio, hidróxido de sodio e hidróxido de potasio) o carbonatos de metales alcalinos (carbonato de sodio y carbonato de potasio) y puede ser hidróxido de sodio o hidróxido de potasio.

- 40 La cantidad de base usada en el tratamiento depende de un número de factores que incluyen, por ejemplo, los niveles de azetidinio (AZE) y aminoclorhidrina (ACH) y el pH de la resina PAE de partida. Se usa generalmente más base con niveles más altos de ACH y/o un menor pH con respecto a una resina con los niveles menores de ACH y/o un mayor pH.

- 45 En algunos aspectos de la presente invención, la cantidad de base usada en el tratamiento de la PAE inicial puede ser de aproximadamente 2,0 milimol por gramo seco (mmol/g seco) a 10 mmol/gramo seco, o de aproximadamente 3,0 mmol por gramo seco a 8 mmol/gramo seco, o de aproximadamente 4,0 mmol por gramo seco a aproximadamente 6 mmol gramo/seco de resina.

- 50 En algunos aspectos de la presente invención, el pH puede ser de aproximadamente 12,5 a aproximadamente 11,0, o de aproximadamente 12,5 a aproximadamente 11,5.

- 55 En algunos aspectos de la presente invención, la temperatura de la solución acuosa de la resina de partida puede ser al menos 0°C, o al menos aproximadamente 15°C o al menos aproximadamente 25°C, o al menos aproximadamente 30°C, o al menos aproximadamente 35°C, o al menos aproximadamente 40°C, o al menos aproximadamente 45°C, o al menos aproximadamente 60°C. Las condiciones de tratamiento pueden variar dependiendo de las propiedades de

la resina de partida, tales como la viscosidad y el contenido en aminohalohidrina y los sólidos de las resinas durante el proceso de tratamiento.

Los solicitantes han observado que las resinas PAE de alta viscosidad pueden ser activadas por bases, pero el producto resultante tiene una viscosidad que es demasiado alta para bombearlas y enviarlas convenientemente en altos contenidos en sólidos. Por tanto, en algunos aspectos de la presente invención, la viscosidad específica reducida (RSV) de la resina de partida debe ser menor de 0,25 dl/gramo seco, o menor de 0,20 dl/gramo seco, o menor de 0,15 dl/gramo seco, o menor de 0,12 dl/gramo seco. Aun en otros aspectos de la invención, el peso molecular de las resinas de partida PAE puede ser menor de aproximadamente 50000 Dalton, o menor de aproximadamente 40000 Dalton, o menor de aproximadamente 30000 Dalton, o menor de aproximadamente 20000 Dalton, o menor de aproximadamente 10000 Dalton.

Una ventaja adicional de RSV baja especificada y el bajo peso molecular para la resina de partida es que los bajos niveles de subproductos del proceso de activación con base (epiclorhidrina y glicidol) se reducen a niveles mucho menores que cuando se usa una resina de partida de alto VRS y alto peso molecular. Sin pretender quedar limitado por la teoría, el proceso de activación para construir el peso molecular proporciona las condiciones necesarias para reducir aún más estos subproductos.

En otro aspecto de la presente invención, una resina PAE de alta viscosidad es activada con base, aunque el producto resultante tendría una viscosidad que sería demasiado alta para bombear y enviar convenientemente a altos contenidos en sólidos.

En otro aspecto de la presente invención, el peso molecular de las resinas de partida PAE puede ser mayor de aproximadamente 50000 Dalton, o mayor de aproximadamente 100000 Dalton, o mayor de aproximadamente 150000 Dalton, o ser mayor de aproximadamente 200000 Dalton.

El tratamiento con resina debe continuar hasta que la viscosidad específica reducida (RSV) se mide que es mayor de aproximadamente 0,30 dl/gramo activo, puede ser mayor de aproximadamente 0,35 dl/gramo activo, y puede ser mayor de aproximadamente 0,4 dl/gramo activo. El peso molecular de las resinas PAE tratadas puede ser al menos aproximadamente 80000 Dalton, puede ser al menos aproximadamente 100000 Dalton, puede ser al menos aproximadamente 120000 Dalton, puede ser al menos aproximadamente 140000 Dalton, puede ser al menos aproximadamente 160000 Dalton, puede ser al menos aproximadamente 180000 Dalton, y puede ser al menos aproximadamente 200000 Dalton.

Para las resinas PAE de la presente invención, el peso molecular medio (M_w) se determinó por cromatografía de exclusión de tamaño (SEC, *del inglés Size Exclusion Chromatography*). La muestra se preparó en la fase móvil a una concentración de 2 miligramo/mililitro (mg/ml) (base seca de resina) y se agitó durante 1-2 horas y se filtró con un filtro de jeringa de PVDF de 0,45 micrómetros (μm). La fase móvil fue una solución acuosa de ácido oxálico 0,22 molar (M). El caudal fue 0,8 ml/minuto. Se usaron las siguientes columnas en serie: columna de protección Novema + 1 Novema 10000 Å + 1 Novema 1000 Å + 1 Novema 30 Å; 8,0 mm x 300 mm. La temperatura de la columna fue de 40°C y la temperatura del detector DRI fue 40°C. La calibración fue relativa a patrones de polivinilpiridina con una estrecha distribución del peso molecular.

En algunos aspectos de la presente invención, la resina soluble en agua inicial puede tratarse con una base durante aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 8 horas, o de aproximadamente 20 minutos a 4 horas, o de aproximadamente 60 minutos a aproximadamente 4 horas, o de aproximadamente 90 min a aproximadamente 3 horas, o de aproximadamente 120 minutos a aproximadamente 3 horas.

La resina puede añadirse a una composición de fabricación de pasta papelera aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 24 horas después de la finalización del tratamiento con base, puede ser de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 8 horas, puede ser de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 6 horas, y puede ser de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 4 horas. Aunque la resina activada puede almacenarse durante más de 24 horas, el rendimiento será menor que cuando se almacena durante 8 horas, por ejemplo,

En un aspecto de la presente invención, los sólidos activos para el tratamiento con base pueden ser al menos aproximadamente 7%, puede ser al menos 8%, puede ser al menos aproximadamente 10%, y puede ser al menos aproximadamente 11% basado en el peso de la composición. En el contexto de la presente invención la expresión "sólidos activos" significa la poliaminopoliamida-epi y/o polialquilenpoliamina-epi activas de la composición. En otro aspecto de la presente invención, los sólidos activos para el tratamiento con base pueden ser hasta aproximadamente 20 %, puede ser hasta aproximadamente 18%, y puede ser hasta aproximadamente 15%.

Una vez que se alcanza la viscosidad objetivo durante el tratamiento con base, la reacción puede inactivarse mediante dilución con agua para evitar la gelificación del material. La concentración de sustancias activas puede ser diluida a menos de un 7%, puede ser menor de un 6%, y puede ser menor de un 5%. Se ha descubierto de forma sorprendente que la resina activada no creará viscosidad a 6% o menos de sólidos activos, por ejemplo, permitiendo el almacenamiento temporal (por ejemplo, menos de 24 horas) sin necesidad de un gran recipiente de almacenamiento en relación con el almacenamiento a un 2% o menos en sólidos activos, por ejemplo.

El proceso actual es útil en una amplia gama de aplicaciones de papel incluyendo las calidades de papel tisú, toallas, empaquetado y publicación y laminación. La presente invención es especialmente útil en las calidades para contacto con alimentos que necesitan un alto nivel de resistencia en húmedo, incluyendo, pero sin limitarse a toallas, envases de cartón para leche y zumo, bolsitas de té y filtros de café. La presente invención es especialmente útil para proporcionar productos de papel que son compatibles con BfR para el contacto con alimentos. La presente invención es especialmente útil para proporcionar productos de papel que tienen bajos niveles de AOX y puede definirse como totalmente exentos de cloro (TCF).

Fabricación de papel

El proceso para la fabricación de papel que usa las composiciones de resina tratadas por la invención comprende: (a) proporcionar una suspensión de pasta acuosa; (b) añadir a la suspensión de pasta acuosa de la resina y (c) laminar y secar la suspensión de pasta acuosa producida en (b) para obtener papel.

La suspensión de pasta acuosa de la etapa (a) del proceso se obtiene por medios bien conocidos en la técnica, tal como tratamientos mecánicos, químicos y semiquímicos conocidos, etc. Normalmente, después de la etapa de trituración mecánica y/o de reducción a pasta química, la pasta se lava para eliminar los productos químicos de reducción a pasta residuales y componentes de madera solubilizados. Se puede usar cualquier fibra de pasta blanqueada o sin blanquear en el proceso de esta invención. Las fibras de pasta reciclada también son adecuadas para su uso.

En un aspecto de la presente invención, la resina tratada se puede añadir a la suspensión de pasta en una cantidad mínima de aproximadamente 0,05 por ciento en peso basado en el peso seco de la pasta, puede ser de aproximadamente 0,1 por ciento en peso basado en el peso seco de la pasta, puede ser de aproximadamente 0,2 por ciento en peso, puede ser de aproximadamente 3 por ciento en peso o mayor y puede ser de aproximadamente 5 por ciento en peso o mayor basado en el peso seco de la pasta.

En otros aspectos de la invención, una cantidad máxima de resina tratada que se puede añadir a la suspensión de pasta es de aproximadamente 3 por ciento en peso, y puede ser de aproximadamente 1,5 por ciento en peso. La composición de resina se añade generalmente en forma de una solución acuosa. Además de la resina, pueden añadirse también otros materiales usados normalmente en papel. Estos incluyen, por ejemplo, agentes de encolado, pigmentos, alumbre, agentes abrillantadores, colorantes y agentes de resistencia en seco, añadidos en cantidades bien conocidas en la técnica.

Productos

Las resinas de poliamina-epihalohidrina, y composiciones de las mismas, preparadas de acuerdo con los procesos de la presente invención, pueden usarse para preparar composiciones tales como agentes de resistencia en húmedo, agentes de resistencia en seco, adhesivos de plisado, y otras composiciones adhesivas. Estas composiciones pueden usarse para preparar diversos productos de papel. Como tal, la presente invención se refiere además a composiciones, tales como agentes de resistencia en húmedo, agentes de resistencia en seco, adhesivos de plisado, y otras composiciones adhesivas que comprenden las resinas de poliamina-epihalohidrina, y composiciones de las mismas, preparadas de acuerdo con los procesos de la presente invención. La presente invención también se refiere a productos de papel que comprenden resinas de poliamina-epihalohidrina, y composiciones de las mismas, preparadas de acuerdo con los procesos de la presente invención.

Para tener una resina altamente eficaz, el % molar de hidrólisis de la funcionalidad reactiva total (azetidinio, epóxido y/o aminoclorhidrina) al glicol puede ser de 0% hasta aproximadamente 30%, puede ser de hasta aproximadamente 20%, puede ser de hasta aproximadamente 10% y puede ser de hasta aproximadamente 2%. Para construir el peso molecular, se consume típicamente 2 a 10% molar de la funcionalidad reactiva total.

En algún aspecto del presente método, la eficacia de resistencia en húmedo de la resina tratada de la presente invención puede aumentarse sustancialmente mediante el tratamiento con base en relación con la resina de resistencia en húmedo soluble en agua inicial. En el contexto del presente método, esto significa que la resina tratada tendrá al menos aproximadamente 150% de la eficacia de la resina de resistencia en húmedo soluble en agua inicial, puede tener al menos aproximadamente 175% y puede tener una mejora de al menos aproximadamente 200% sobre la resina de resistencia en húmedo soluble en agua inicial.

Las condiciones de tratamiento para cada resina pueden optimizarse para un conjunto dado de condiciones, sin embargo, un experto en la técnica reconocerá que también darán buenos resultados otras condiciones. Por ejemplo, si se desea un tiempo de reacción más corto, entonces podría usarse con buenos resultados una temperatura más alta.

La funcionalidad de la resina se determinó mediante análisis de RMN de ¹H. La solución de resina PAE se prepara para el análisis mezclando una pequeña cantidad de resina en D₂O tamponado con ácido fosfórico (por ejemplo, 0,050 gramos de resina PAE en la concentración de 20% en 1 gramo con D₂O tamponado con ácido fosfórico). Para este análisis se requiere de un espectrómetro RMN-FT, equipado con una sonda BBI inversa de 5 mm, una frecuencia de funcionamiento de ¹H de 400 MHz, o campo superior. La integración electrónica de las señales apropiadas proporciona

ES 2 718 044 T3

concentraciones molares de los siguientes componentes de alquilación; ACH EPX, GLY y AZE, donde:

ACH = aminoclorhidrinas poliméricas

EPX = epóxidos poliméricos

GLY = glicoles poliméricos

5 AZE = iones azetidinio

En el caso de resinas PAE basadas en ácido adípico, las concentraciones molares son relativas a las señales de $-CH_2-$ con base adípica. Este método se ha optimizado para la exactitud de AZE.

Los siguientes parámetros espectrales son condiciones experimentales normalizadas para el análisis de RMN de 1H de las resinas Kymene tratadas con base.

Temperatura	51°C
Frecuencia de resonancia	400 MHz
# Puntos de datos adquiridos	64K
Tiempo de adquisición	4 segundos
Anchura de barrido	8278 Hz
Número de escaneos	16
Retardo de relajamiento	8 segundos
Angulo del extremo del pulso	90
Programa de pulsos*	zgcppr (pulsos mixtos preestablecidos a baja potencia)
Tamaño espectral procesado	32K
Función de apodización	exponencial
Ampliación de línea	0,3 Hz

10

Preparación detallada de muestra de resina PAE para el análisis de RMN:

- (1) Preparar solución ~1,5% de ácido fosfórico en D_2O .
- (2) Añadir el ácido fosfórico diluido de (1) a 100 g de D_2O hasta que se alcanza un pH de 3,0-3,5 aproximadamente 10-20 gotas) para proporcionar D_2O tamponado con ácido fosfórico.
- 15 (3) Pesar ~50 mg de la resina de PAE tal como se recibe en un vial de 5 cm^3 .
- (4) Añadir 1 cm^3 de D_2O tamponado con ácido fosfórico [Solución (2)] en el mismo vial.
- (5) Mezclar el contenido del vial usando un mezclador vorticial.
- (6) Transferir el contenido del vial a un tubo de RMN de 5 mm usando una pipeta de vidrio.

20

El papel para la prueba se produjo en el sistema de fabricación de papel continuo Hercules a pH 7,0 con pasta plegada en seco Kraft de madera dura blanqueada con Kraft blanqueada con Rayonier:James River 50:50 refinada hasta un grado de refinado según la norma canadiense (CSF) de 500 ml. Se prepararon hojas con un gramaje de 65,2 g/m^2 (40 $lb/3000\ pie^2$) de 0,5% a 3,0% de resina tratada (basada en los sólidos de la resina de resistencia en húmedo soluble en agua inicial). El envejecimiento natural se refiere a papel acondicionado acuerdo con el Método TAPPI T402. Todo el papel probado tuvo un envejecimiento superior a dos semanas naturales a 50% \pm 2% de humedad relativa y a 23°C \pm 1°C.

25

La resistencia a la tracción en seco se determinó usando el método TAPPI T494. La resistencia a la tracción en húmedo se determinó usando el método TAPPI T456 con un tiempo de remojo de 2 horas.

En el presente documento, el peso molecular puede expresarse en términos de la viscosidad específica reducida de un material ("RSV") de 1% de un material en cloruro de amonio acuoso 1M a 25°C.

Para las resinas PAE de la presente invención, la RSV se determinó usando el método siguiente. La RSV de una solución al 1% de la resina PAE en cloruro de amonio acuoso 1M se determinó a 25°C por medio de un viscosímetro Ubbelohde y un instrumento de viscosidad del polímero Cannon Polyvisc. Se miden los tiempos de flujo de la solución de material al 1% y el disolvente puro y se calcula la viscosidad relativa (Nrel). La viscosidad específica reducida se calcula a partir de la viscosidad relativa. Este método se basa en la norma ASTM D446.

EJEMPLOS

Ejemplo 1 - Síntesis de resina de poliaminopoliamida-epiclorhidrina (Tabla 1, Muestras A-E)

Se equipó un recipiente de reacción con camisa de 1 litro con un condensador, medidor de pH y agitador mecánico. Se añadieron al matraz 457,5 g (231 g de sólidos) de poli(adípico-co-dietilentriamina) acuosa al 50,5% (Polymer 973, disponible de Solenis LLC) y agua desionizada 79,68 g (para dar 43,0% en sólidos). La solución se enfrió hasta 20°C y después se añadieron 118,23 g de epiclorhidrina durante 10 minutos. Se dejó que la temperatura se elevara hasta 40°C y se mantuvo en ella todo el transcurso de la reacción. Después de 3,5 horas a 40°C, se añadieron aproximadamente 44,59 g de ácido sulfúrico concentrado para ajustar el pH a 3,0 (sólidos totales iguales a 58,10%).

Los datos en la Tabla 1, muestran que las muestras replicadas del Ejemplo 1 tienen niveles similares de azetidinio y el peso molecular medido por SEC y viscosidad reducida.

Ejemplo 2 - activación con base de la resina de poliaminopoliamida-epi (Tabla 2)

Se equipó un matraz de 2 litros, de 4 bocas con un condensador, un medidor de pH y agitador mecánico, y se colocó en un baño de agua circulante ajustado para mantenerse a 40°C. Se añadieron al matraz 282,66 g (base húmeda) del Ejemplo 1 y agua desionizada 553,02 g. La agitación mecánica se inició y la solución se calentó hasta 40°C. A esto se añadieron 658,09 g de hidróxido de sodio acuoso al 5% (peso/peso) (5 meq/g de resina seca). El pH máximo fue 11,81. Se dejó proceder la reacción hasta que el dispositivo de medición de viscosidad indicaba que se había alcanzado una viscosidad objetivo mayor de 0,35 dl/g. En este momento se añadió agua de dilución a la mezcla para ajustar los sólidos a 5%.

Ejemplo 3 – Tratamiento con base de resina de resistencia en húmedo Kymene® 920A (Tabla 2)

Se usó una configuración de equipo similar a la del Ejemplo 2 para el tratamiento con base de resina de resistencia en seco Kymene® 920A (disponible de Solenis LLC). A 500,97 g (base húmeda) de resina Kymene® 920A (20% en sólidos de resina) se añadió agua desionizada 388,03 g. La solución se calentó hasta 55°C con un baño de agua. A la solución se inyectaron 112,51 g de 10% (peso/peso) de hidróxido de sodio acuoso (2,8 meq/g de resina seca). El pH fue 9,90 después de 5 minutos, momento en el cual se enfrió rápidamente la resina hasta a temperatura ambiente.

Fabricación de papel

El papel para la prueba se produjo en el sistema de fabricación de papel continuo Hercules a pH 7,0-7,5 con pasta plegada en seco Kraft de madera dura blanqueada con Kraft blanqueada con Rayonier:James River 50:50 refinada hasta un grado de refinado según la norma canadiense (CSF) de 500 ml. Se prepararon hojas con un gramaje nominal de 65,2 g/m² (40 lb/3000 pie²) que contenía de 0,5%-3,0% de resina tratada (basada en los sólidos de la resina de resistencia en húmedo soluble en agua inicial). El envejecimiento natural se refiere a papel acondicionado acuerdo con el Método TAPPI T402. Todo el papel probado tuvo un envejecimiento superior a dos semanas naturales a 50% ± 2% de humedad relativa y a 23°C ± 1°C.

La resistencia a la tracción en seco se determinó usando el método TAPPI T494. La resistencia a la tracción en húmedo se determinó usando el método TAPPI T456 con un tiempo de remojo de 2 horas.

Propiedades de las resinas

Kymene® 920 A (Ejemplo Comparativo 1)

66,3% AZE

14,1% ACH

11,7% Aminas secundarias

45

ES 2 718 044 T3

Tabla 1 - Resina de poliaminopoliamida epiclohidrina (Ejemplo 1, Muestras A-E)

Muestra	1,3-DCP (ppm)	3-CPD (ppm)	Sólidos (% peso)	AZE (% mol)	ACH (% mol)	2° Amina (% mol)	RSV (dl/g)	Brookfield (cP)	Mn (Dalton)	Mw (Dalton)
Muestra A	1108	353	58,05%	19,7	63,9	23	0,104	-	-	-
Muestra B	1009	328	59,66%	19,9	66,2	22,2	0,105	-	2710	13660
Muestra C	908	269	58,56%	21,5	70,4	19,7	0,098	757	2636	12093
Muestra D	1156	323	57,27%	21,5	56,8	20,2	0,108	807	2733	15646
Muestra E	1094	315	58,10%	21,4	61,6	16,3	0,102	763	2586	12759

Tabla 2. Evaluación de máquina de papel piloto de resina tratada con base (El papel fue envejecido naturalmente)

Ejemplo	% de Resina añadida	Gramaje, gramos/m ² (lb/3000 pie ²)	Calibre, mm (mil)	Resistencia a la tracción en seco, KN/m (lb/pulg) ⁽¹⁾	Resistencia a la tracción en húmedo, KN/m (lb/pulg) ⁽¹⁾	Resistencia en Húmedo/Seco, %	Resistencia en húmedo, % ⁽²⁾
Blanco	0	76,28 (46,8)	0,108 (4,25)	2,965 (16,93)	0,042 (0,24)	1%	---
Ejemplo 1	0,5	68,79 (42,2)	0,100 (3,92)	3,058 (17,46)	0,240 (1,37)	8%	---
Ejemplo 1	1,0	69,11 (42,4)	0,101 (3,98)	3,222 (18,40)	0,308 (1,76)	10%	---
Ejemplo 1	1,5	69,28 (42,5)	0,101 (3,99)	3,152 (18,00)	0,373 (2,13)	12%	---
Ejemplo 1	2,0	69,28 (42,5)	0,098 (3,84)	3,114 (17,78)	0,427 (2,44)	14%	---
Ejemplo 1	2,5	69,60 (42,7)	0,098 (3,84)	3,242 (18,51)	0,464 (2,65)	14%	---
Ejemplo 1	3,0	69,60 (42,7)	0,100 (3,93)	3,194 (18,24)	0,462 (2,64)	14%	---
Ej. comparativo 1	0,5	78,73 (48,3)	0,109 (4,29)	3,338 (19,06)	0,545 (3,11)	16%	---
Ej. comparativo 1	1,0	71,56 (43,9)	0,101 (3,99)	3,392 (19,37)	0,676 (3,86)	20%	---
Ej. comparativo 1	1,5	67,81 (41,6)	0,094 (3,71)	3,448 (19,69)	0,729 (4,16)	21%	---
Ej. comparativo 1	2,0	68,13 (41,8)	0,095 (3,75)	3,480 (19,87)	0,734 (4,19)	21%	---
Ej. comparativo 1	2,5	68,79 (42,2)	0,096 (3,79)	3,427 (19,57)	0,762 (4,35)	22%	---
Ej. comparativo 1	3,0	69,11 (42,4)	0,098 (3,84)	3,482 (19,88)	0,799 (4,56)	23%	---
Ejemplo 2	0,5	68,30 (41,9)	0,092 (3,64)	3,305 (18,87)	0,506 (2,89)	15%	211%
Ejemplo 2	1,0	68,13 (41,8)	0,092 (3,63)	3,597 (20,54)	0,674 (3,85)	19%	219%
Ejemplo 2	1,5	68,46 (42,0)	0,092 (3,64)	3,767 (21,51)	0,795 (4,54)	21%	213%
Ejemplo 2	2,0	68,30 (41,9)	0,093 (3,65)	3,763 (21,49)	0,881 (5,03)	23%	207%
Ejemplo 2	2,5	68,62 (42,1)	0,093 (3,65)	3,988 (22,77)	0,956 (5,46)	24%	206%
Ejemplo 2	3,0	69,11 (42,4)	0,098 (3,84)	3,954 (22,58)	0,981 (5,60)	25%	212%
Ejemplo 3	0,5	69,11 (42,4)	0,099 (3,91)	3,331 (19,02)	0,546 (3,12)	16%	100%
Ejemplo 3	1,0	69,60 (42,7)	0,099 (3,89)	3,548 (20,26)	0,725 (4,14)	20%	107%
Ejemplo 3	1,5	70,42 (43,2)	0,101 (3,96)	3,560 (20,33)	0,816 (4,66)	23%	112%
Ejemplo 3	2,0	69,28 (42,5)	0,099 (3,90)	3,613 (20,63)	0,821 (4,69)	23%	112%
Ejemplo 3	2,5	69,11 (42,4)	0,099 (3,91)	3,497 (19,97)	0,844 (4,82)	24%	111%
Ejemplo 3	3,0	69,44 (42,6)	0,102 (4,03)	3,611 (20,62)	0,893 (5,10)	25%	112%

5 ⁽¹⁾La resistencia a la tracción en húmedo y seco se expresan como medias geométricas linealmente normalizadas a un gramaje de 65,2 g/m² (40 lb/3000 pie²).

⁽²⁾Resistencia en húmedo del papel elaborado con resina tratada con base expresado como porcentaje de la resistencia en húmedo del papel elaborado con resina de resistencia en húmedo soluble en agua inicial al mismo % de resina añadido.

10 Estos resultados indican que en un método presente, la resina tratada puede impartir una resistencia en húmedo de al menos 150% tan grande como la de la resina de partida. Para comparación, resina de resistencia en húmedo Kymene® 920A (Ejemplo 3) tratada proporcionó 100-112% de la resistencia en húmedo de la resina de partida.

Ejemplo 4 - Síntesis de resina de poliaminopoliamida-epiclohidrina (Tablas 3 y 4)

15 Se equipó un matraz de fondo redondo de 1 l con un condensador, medidor de pH y agitador mecánico. Al matraz se añadieron 757,84 g (sólidos 377,02 g) de poli(adípico-co-dietilentriamina) acuosa al 49,75% (Polymer 973, disponible de Solenis LLC) y agua desionizada 118,92 g (para dar 43,0% de sólidos). A esa mezcla se añadieron 192,96 g de epiclohidrina de una vez. Se dejó elevar la temperatura hasta 40°C y se mantuvo durante el transcurso de la reacción

usando un baño de agua. Después de 3,5 horas a 40°C, se añadieron aproximadamente 74,16 g de ácido sulfúrico concentrado para ajustar el pH a 3,0 (total de sólidos = 54,62%). La viscosidad tal como se preparó fue 575 cP. A continuación, se envejeció la resina a 25°C y 32°C. Se midió la estabilidad de la viscosidad usando un viscosímetro Brookfield usando un Brookfield LVDE a 60 rpm. La estabilidad funcional se midió por RMN como se ha descrito antes (véanse las Tablas 3 y 4). Como puede apreciarse por los datos en las Tablas 3-5, la resina tiene una buena estabilidad funcional y viscosimétrica incluso cuando se almacena hasta 12 semanas a temperatura elevada.

Tabla 3 - Funcionalidad del Ejemplo 4 tras envejecimiento a 25°C

Envejecimiento a 25°C				
Semana	AZE	ACH	Glicol	Amina secundaria
0	20,6	49,2	10	21
2	23,2	49,4	10,7	20,4
4	23	52	10,9	20,8
6	22	53,8	11,1	21,4
8	21,1	55,8	11,5	21,6
10	20,5	56,9	12,1	21,6
12	19,6	57,5	-	-

Tabla 4 - Funcionalidad del Ejemplo 4 tras envejecimiento a 32°C

Envejecimiento a 32°C				
Semana	AZE	ACH	Glicol	Amina secundaria
0	20,6	49,2	10	21
2	22,8	52,1	10,7	20,6
4	21,2	55,4	11,7	20,6
6	19,6	57,3	13,2	21,7
8	18	58,9	14,7	21,8
10	16,7	60	15,9	21,6
12	15,5	61	-	-

10

Tabla 5 - Estabilidad de viscosidad, en centipoise, del Ejemplo 4 tras envejecimiento a 25°C y 32°C

T	Viscosidad inicial	1 semana	2 semanas	3 semanas	4 semanas	5 semanas	6 semanas	8 semanas	10 semanas	11 semanas	12 semanas
25°C	575	628	632	638	693	723	750	762	763	765	755
32°C	575	481	579	593	628	633	639	643	635	640	638

Ejemplo 5 - Síntesis de resina de poliaminopoliamida-epiclorhidrina (Tablas 6 y 7)

Se equipó un matraz de fondo redondo de 500 ml con un condensador, medidor de pH y agitador mecánico. Al matraz se añadieron 293,6 g (sólidos 147,39 g) de poli(adípico-co-dietilentriamina) acuosa al 50,2% (Polymer 973, disponible de Solenis LLC) y agua desionizada 153,93 g (para dar 43,0% de sólidos después de la epiclorhidrina). A la solución a temperatura ambiente se añadieron 75,57 g de epiclorhidrina (Aldrich, 99%) durante 10 minutos. Se dejó elevar la temperatura hasta 40°C y se mantuvo durante 3 horas. En ese momento la reacción se calentó hasta 60°C en el transcurso de 45 minutos. La reacción se mantuvo a 60°C durante 10 minutos y después se inactivó con 19,43 g de ácido sulfúrico concentrado para ajustar el pH a 2,73. (Total de sólidos = 46,6%, 167 cps, RSV = 0,1227 dl/g).

20

Ejemplo 6 - Activación con base de resina de poliaminopoliamida-epi

Se equipó un matraz de 1 litro y 4 bocas con un condensador, un medidor de pH y agitador mecánico, y se colocó en un baño de agua circulante ajustado a 40°C. Se añadieron al matraz 28,80 g (base húmeda) de material similar al del Ejemplo 1 y 4 anteriores, con una RSV inicial = 0,1227 y agua desionizada 55,75 g. Se inició la agitación mecánica y la solución se calentó hasta 40°C. A esto se añadieron 66,39 g de hidróxido de sodio acuoso al 5% (peso/peso) (5 meq/g de resina seca). La reacción se dejó proceder hasta que el dispositivo de medición de viscosidad indicó que se había alcanzado una viscosidad objetivo de 0,4356 dl/g. En este momento se añadió agua de dilución a la mezcla para ajustar los sólidos hasta 1%.

Ejemplo 7 - Activación con base de resina de poliaminopoliamida-epi

Se equipó un matraz de 1 litro y 4 bocas con un condensador, un medidor de pH y agitador mecánico, y se colocó en un baño de agua circulante ajustado a 40°C. Se añadieron al matraz 35,58 g (base húmeda) de material similar al del Ejemplo 5 anterior y 49,25 g de agua desionizada. Se inició la agitación mecánica y la solución se calentó hasta 40°C. A esto se añadieron 66,42 g de hidróxido de sodio acuoso al 5% (peso/peso) (5 meq/g de resina seca). La reacción se dejó proceder hasta que el dispositivo de medición de viscosidad indicó que se había alcanzado una viscosidad objetivo de 0,3544 dl/g. En este momento se añadió agua de dilución a la mezcla para ajustar los sólidos hasta 1%.

15 Fabricación de papel

El papel para la prueba se produjo en el formador de hojas manual dinámico (TechPap) con pasta plegada en seco Kraft de madera dura blanqueada con Kraft blanqueada con Rayonier:James River 50:50 refinada hasta un grado de refinado según la norma canadiense (CSF) de 500 ml. Se prepararon hojas con un gramaje de 32,6 g/m² (20 lb/3000 pie²) que contenía 0,5% o 1,0% de resina tratada (basada en los sólidos de la resina de resistencia en húmedo soluble en agua inicial). La resina se añadió a la materia prima concentrada (aproximadamente 1%) y se mezcló durante 100 segundos seguido de la adición, si se aplica, de carboximetilcelulosa (CMC 7MCT, disponible de Ashland Inc.) y se mezcló durante 100 segundos más. Se añadió CMS en una relación de resina a CMC de 3 a 1. El formador de hojas manual dinámico se operó a 900 m/min y presión de bomba de pasta de 1,6 bar. Las hojas se secaron en el secador de tambor a 115°C durante 10-15 minutos. El envejecimiento natural se refiere a papel acondicionado acuerdo con el Método TAPPI T402. Todo el papel probado tuvo un envejecimiento superior a dos semanas naturales a 50% ± 2% de humedad relativa y a 23°C ± 1°C.

La resistencia a la tracción en seco se determinó usando el método TAPPI T494. La resistencia a la tracción en húmedo se determinó usando el método TAPPI T456 con un tiempo de remojo de 2 horas. Los resultados para el Ejemplo 6 y el Ejemplo 7 se pueden encontrarse en la Tabla 6 y Tabla 7, respectivamente.

30 Tabla 6 - Evaluación de formador de hojas manual dinámico de resina tratada con base (Ejemplo 6 comparado con el Ejemplo 4)

Ejemplo	% de Resina Añadida	Gramaje, gramos/m ² (lb/3000 pie ²)	Resistencia a la tracción en seco, KN/m (lb/pulg) ⁽¹⁾	Resistencia a la tracción en húmedo, KN/m (lb/pulg) ⁽¹⁾	Resistencia Húmedo/Seco, %	% de Mejora de la Resistencia en Húmedo ⁽²⁾
Blanco	0,00%	30,89 (18,95)	0,0245 (0,14)	0,5376 (3,07)	5%	-
Ejemplo 4 con CMC	0,50%	30,02 (18,42)	0,0911 (0,52)	0,5289 (3,02)	18%	-
Ejemplo 4 con CMC	1,00%	30,30 (18,59)	0,1419 (0,81)	0,7530 (4,30)	19%	-
Ejemplo 6 con CMC	0,50%	31,64 (19,41)	0,1086 (0,62)	0,7110 (4,06)	15%	118%
Ejemplo 6 con CMC	1,00%	29,47 (18,08)	0,1436 (0,82)	0,7811 (4,46)	18%	102%
Ejemplo 4	0,50%	31,52 (19,34)	0,0718 (0,41)	0,6129 (3,50)	12%	-
Ejemplo 4	1,00%	32,00 (19,63)	0,1103 (0,63)	0,6602 (3,77)	17%	-
Ejemplo 6	0,50%	32,39 (19,87)	0,1243 (0,71)	0,7040 (4,02)	18%	172%
Ejemplo 6	1,00%	31,96 (19,61)	0,1506 (0,86)	0,7408 (4,23)	20%	138%

⁽¹⁾La resistencia a la tracción en húmedo y seco se expresan como medias geométricas linealmente normalizadas a un gramaje de 32,6 g/m² (20 lb/3000 pie²).

35 ⁽²⁾Resistencia en húmedo del papel elaborado con resina tratada con base expresado como porcentaje de la resistencia en húmedo del papel elaborado con resina de resistencia en húmedo soluble en agua inicial al mismo % de resina añadido.

Tabla 7 - Evaluación de formador de hojas manual dinámico de resina tratada con base (Ejemplo 7 comparado con Ejemplo 5)

ES 2 718 044 T3

Ejemplo	% de Resina Añadida	Gramaje, gramos/m ² (lb/3000 pie ²)	Resistencia a la tracción en seco, KN/m (lb/pulg) ⁽¹⁾	Resistencia a la tracción en húmedo, KN/m (lb/pulg) ⁽¹⁾	Resistencia Húmedo/Seco, %	% de Mejora de la Resistencia en Húmedo ⁽²⁾
Blanco	0,00%	24,55 (15,06)	0,3590 (2,05)	0,0368 (0,21)	10%	-
Ejemplo 5 con CMC	0,50%	24,16 (14,82)	0,5026 (2,87)	0,0963 (0,55)	19%	-
Ejemplo 5 con CMC	1,00%	25,18 (15,45)	0,6042 (3,45)	0,1419 (0,81)	24%	-
Ejemplo 7 con CMC	0,50%	25,51 (15,65)	0,5604 (3,20)	0,1068 (0,61)	19%	112%
Ejemplo 7 con CMC	1,00%	25,23 (15,48)	0,6287 (3,59)	0,1454 (0,83)	23%	135%
Ejemplo 5	0,50%	25,02 (15,35)	0,4571 (2,61)	0,0683 (0,39)	15%	-
Ejemplo 5	1,00%	28,04 (17,20)	0,4921 (2,81)	0,0893 (0,51)	18%	-
Ejemplo 7	0,50%	26,65 (16,35)	0,5306 (3,03)	0,1051 (0,60)	20%	152%
Ejemplo 7	1,00%	27,01 (16,57)	0,5534 (3,16)	0,1261 (0,72)	23%	142%

⁽¹⁾La resistencia a la tracción en húmedo y seco se expresan como medias geométricas linealmente normalizadas a un gramaje de 24,45 g/m² (15 lb/3000 pie²).

⁽²⁾Resistencia en húmedo del papel elaborado con resina tratada con base expresado como porcentaje de la resistencia en húmedo del papel elaborado con resina de resistencia en húmedo soluble en agua inicial al mismo % de resina añadido.

5

Aunque la presente invención se ha descrito con respecto a formas de realización particulares de la misma, es evidente que para los expertos en la técnica serán evidentes numerosas otras formas y modificaciones de la presente invención. Las reivindicaciones anexas y la presente invención se interpretarán generalmente para que cubran todas las citadas formas y modificaciones obvias que están dentro del verdadero espíritu y ámbito de la presente invención.

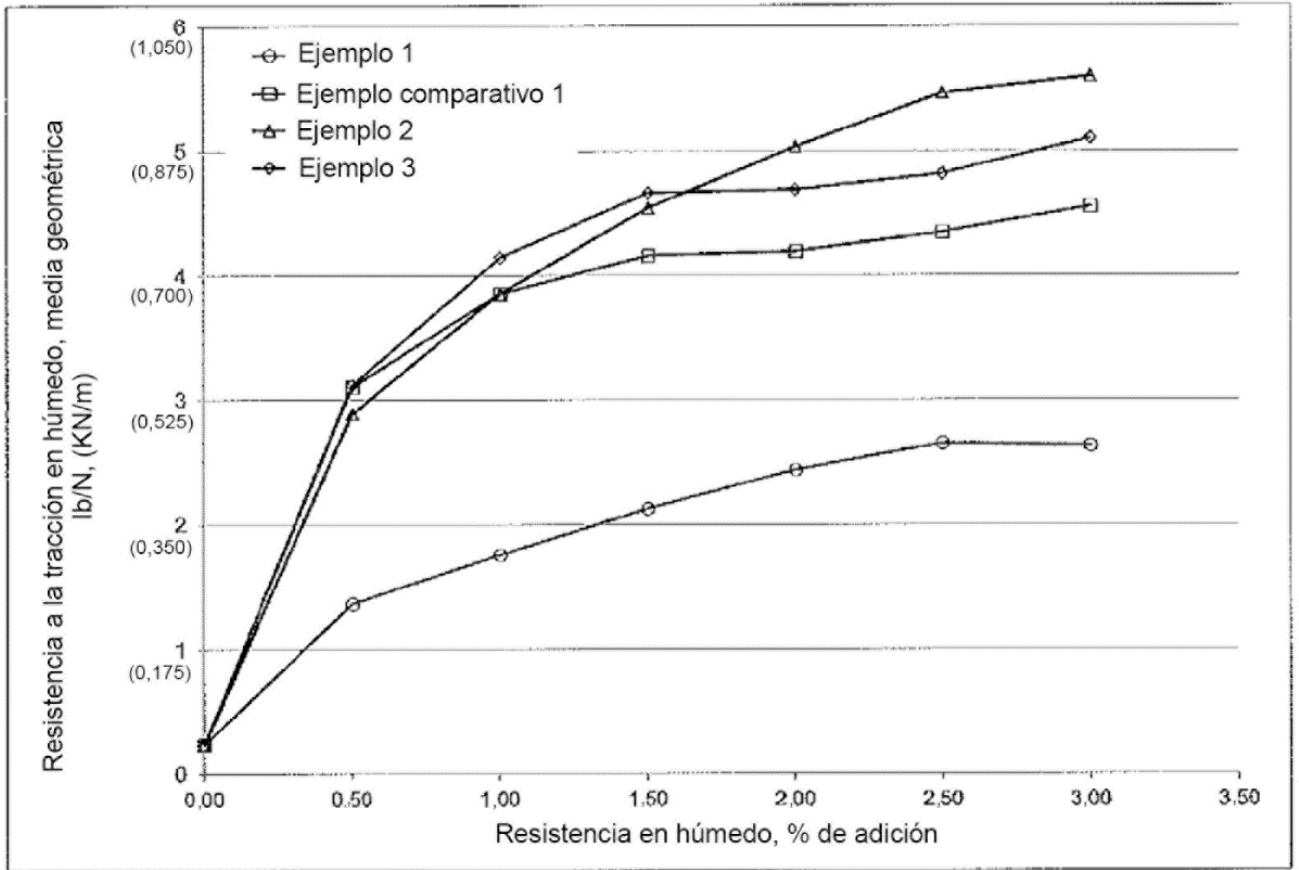
10

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de fabricación de papel que tiene mayor resistencia en húmedo que comprende:
 - 5 proporcionar una solución acuosa de al menos 8% en sólidos de una resina de resistencia en húmedo soluble en agua inicial que tiene una RSV menor de 0,25 dl/gramo seco y puede ser menor de 0,15 dl/gramo seco seleccionada del grupo que consiste en resinas de poliaminopoliámida-epihalohidrina, resinas de polialquilenpoliamina-epihalohidrina, y mezclas de las mismas,
 - 10 tratar la solución acuosa con una base a un pH de 13,0 a 11,0, a una temperatura de 30°C a 60°C durante 20 minutos a 4 horas, formando de este modo una solución acuosa de una resina tratada, donde la resina tiene una RSV mayor de 0,35 dl/g, y donde al menos 95% de la aminohalohidrina terciaria presente en la resina de partida se convierte en epóxidos; y
 - añadir la resina tratada con una composición de fabricación de pasta papelera,
 - donde la RSV es la viscosidad específica reducida de una solución al 1% de la resina en cloruro de amonio acuoso 1M determinada a 25°C.
- 15 2. El proceso de la reivindicación 1, donde la resina soluble en agua inicial es una resina de poliaminopoliámida-epiclorhidrina o resina de polialquilenpoliamina-epiclorhidrina.
3. El proceso de la reivindicación 1 o 2, donde la resina soluble en agua inicial es una resina de poliaminopoliámida-epiclorhidrina.
4. El proceso de una cualquiera de una de las reivindicaciones 1-3, donde la resina de resistencia en húmedo comprende de 10% molar a 40% molar de iones azetidinio y de 60% molar a 90% molar aminohalohidrina terciaria.
- 20 5. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, donde la resina de partida tiene un nivel de 1,3-dicloropropanol menor de 1000 ppm.
6. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, donde el tratamiento de la solución acuosa de PAE inicial con base es de 2,0 milimol por gramo seco (mmol/g seco) a 10 mmol/gramo seco, o de 3,0 mmol por gramo seco a 8 mmol/gramo seco, o de 4,0 mmol por gramo seco a 6 mmol por gramo/seco de resina.
- 25 7. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, donde la resina tratada puede añadirse a la suspensión de pasta en una cantidad de 0,05 por ciento en peso basado en el peso seco de la pasta a 5 por ciento en peso, puede ser de 0,1 peso por ciento a 3 por ciento en peso basado en el peso seco de la pasta, y puede ser 0,2 por ciento en peso y puede ser 2 por ciento en peso basado en el peso seco de la pasta.
8. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, donde la resina PAE inicial tiene un contenido en sólidos mayor de 40%, o mayor de 45%, o mayor de 50%, o mayor de 55%.
- 30 9. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, donde la relación de ACH:AZE puede ser al menos 30:70, puede ser al menos 40:60, puede ser al menos 50:50, pueden ser al menos 60:40, puede ser al menos 70:30, y puede ser al menos 75:25.
10. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, donde la resina tratada se añade a la composición de fabricación de pasta papelera 1 minuto a 24 horas después de completarse el tratamiento con base, o de 1 minuto a 8 horas, o de 1 minuto a 6 horas, o de 1 minuto a 4 horas.
11. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, donde la resina inicial tiene una RSV menor de 0,25 dl/gramo seco, o menor de 0,20 dl/gramo seco, o menor de 0,15 dl/gramo seco, o menor de 0,12 dl/gramo seco.
- 40 12. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-11, donde la cantidad de resina tratada añadida a la composición de fabricación de pasta papelera es de 0,25% (base de peso seco en el peso seco de la composición de fabricación de pasta papelera), 0,5% o mayor, 0,75% o mayor, 1,0% o mayor, 1,25% o mayor, 1,5% o mayor, y puede ser 1,75% o mayor.
- 45 13. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-12, donde la resina tratada tiene al menos 150% de la eficacia de la resina de resistencia en húmedo soluble en agua inicial, puede tener al menos 175% y puede tener al menos 200% de eficacia sobre la resina de resistencia en húmedo soluble en agua inicial.
14. El proceso de una cualquiera de una de las reivindicaciones 1-13, donde la resina activada no construirá viscosidad a un 6% o inferior de sólidos activos.

15. El proceso de una cualquiera de una de las reivindicaciones 1-14, donde la epihalohidrina se hace reaccionar con una poliaminopoliámida terminada en amina que tiene un índice de amina mayor de 5,5 miliequivalentes por gramo seco de poliaminopoliámida terminada en amina, puede ser mayor de 6,0 miliequivalentes por gramo seco, y puede ser mayor de 6,25 miliequivalentes por gramo seco de poliaminopoliámida terminada en amina.

5



(1)La resistencia a la tracción en húmedo y seco se expresan como medias geométricas linealmente normalizadas a un gramaje de 65,2 g/m² (40 lb/3000 pie²).

FIGURA 1

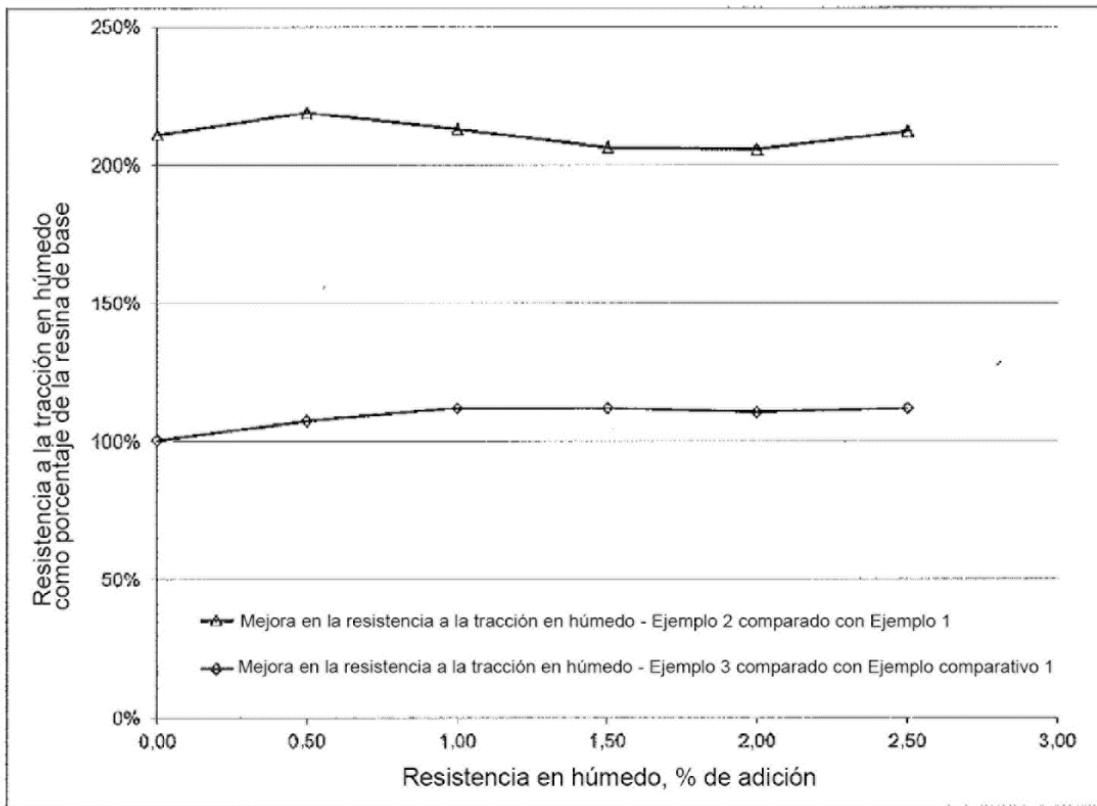


FIGURA 2