



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 342 148**

51 Int. Cl.:  
**D21H 21/14** (2006.01)  
**C08G 69/26** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **01962306 .5**  
96 Fecha de presentación : **25.07.2001**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1330574**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.07.2003**

54 Título: **Aditivos de plisado de poliamida-epihalohidrina reticulada.**

30 Prioridad: **26.07.2000 US 625971**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**02.07.2010**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**02.07.2010**

73 Titular/es: **Kemira Chemicals, Inc.**  
**245 Townpark Drive, Suite 200**  
**Kennesaw, Georgia 30144, US**

72 Inventor/es: **Campbell, Clayton**

74 Agente: **Zuazo Araluze, Alexander**

ES 2 342 148 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**

Aditivos de plisado de poliamida-epihalohidrina reticulada.

**5 Campo técnico**

En general, esta invención se refiere a productos y procedimientos de papel tisú plisado. Más específicamente, se refiere a papeles tisú plisados secos en los que se forma una banda de papel embrionaria sobre un fourdrinier o un aparato similar de fabricación de papel, se fija de manera adhesiva mientras que se semi-seca en un tambor de secado cilíndrico con lo cual se completa sustancialmente el secado de la banda y se somete a plisado a partir del tambor por medio de una cuchilla de plisado flexible. La invención también se refiere a novedosos adhesivos de plisado de poliamida-epihalohidrina dispersable en agua complejados con iones metálicos.

**Antecedentes de la invención**

Se usan ampliamente productos sanitarios de papel tisú. Tales artículos se ofrecen comercialmente en formatos adaptados para una variedad de usos tales como papeles tisú faciales, papeles tisú de baño y toallas absorbentes. Los formatos, es decir gramaje, espesor, resistencia, tamaño de hoja, medio de dispensación, etc. de estos productos a menudo difieren ampliamente, pero están relacionados por un procedimiento común mediante el cual se originan, el denominado procedimiento de fabricación de papel plisado.

El plisado es un medio de compactar mecánicamente el papel en la dirección de la máquina. El resultado es un aumento del gramaje (masa por área unitaria) así como cambios drásticos en muchas propiedades físicas, particularmente cuando se miden en la dirección de la máquina. Generalmente, el plisado se logra con una cuchilla flexible, una denominada rasqueta, contra un secador Yankee en un funcionamiento en máquina. A esta cuchilla también se le denomina algunas veces cuchilla de plisado o simplemente plisadora.

Un secador Yankee es un tambor de gran diámetro, generalmente de 2,4-6,1 m (8-20 pies) que se diseña para presurizarse con vapor para proporcionar una superficie caliente para finalizar el secado de bandas de fabricación de papel al final del procedimiento de fabricación de papel. La banda de papel que se forma en primer lugar sobre un transportador de formación poroso, tal como una mesa plana Fourdrinier, en la que se libera del agua abundante necesaria para dispersar la suspensión fibrosa, normalmente se transfiere a un fieltro o tela en una denominada sección de prensa en la que la se continúa la eliminación del agua o bien compactando mecánicamente el papel o bien por algún otro método de eliminación del agua tal como a través del secado con aire caliente, antes de transferirse finalmente en el estado semiseco hacia la superficie del instrumento Yankee para que se complete el secado.

El impacto de la banda adherida con la rasqueta es esencial para impartir a la banda de papel las propiedades que buscan los fabricantes. Son de importancia particular la suavidad, la resistencia y el volumen.

La suavidad es la sensación táctil percibida por el consumidor cuando él/ella sostiene un producto particular, lo frota contra su piel o lo arruga dentro de su mano. Esta sensación táctil se proporciona mediante una combinación de varias propiedades físicas. Los expertos en la técnica consideran generalmente que una de las propiedades físicas más importante relacionada con la suavidad es la rigidez de la banda de papel a partir de la cual se fabrica el producto. La rigidez, a su vez, normalmente se considera que depende directamente de la resistencia de la banda.

La resistencia es la capacidad del producto, y de sus bandas constituyentes, para mantener la integridad física y para resistir el desgarramiento, la rotura y la trituración en condiciones de uso.

El volumen, tal como se usa en el presente documento, se refiere a la inversa de la densidad de una banda de papel tisú. Es otra parte importante del rendimiento real y percibido de las bandas de papel tisú.

Las mejoras en el volumen se añaden generalmente a la percepción absorbente similar a tela. Se imparte una parte del volumen de una banda de papel tisú mediante el plisado.

El nivel de adhesión de la banda de fabricación de papel al secador también es de vital importancia y se relaciona con el control de la banda en su desplazamiento en el espacio entre la cuchilla de plisado y el enrollador en el que está formándose un rollo de papel. Además, diferentes productos plisados requieren diferentes niveles de adhesión, pegajosidad y rehumectabilidad, por ejemplo una banda de papel tisú facial requerirá un nivel diferente de adhesión, pegajosidad y rehumectabilidad en comparación con una banda de toalla de papel. Las bandas que se adhieren insuficientemente tienden a provocar un mal control de la hoja con dificultades consecuentes en la formación de un carrete uniforme de papel. Una hoja suelta entre el plisador y el carrete dará como resultado arrugas, dobleces u ondulado de los bordes de la hoja en el papel enrollado. Los rollos mal formados no sólo afectan la fiabilidad de la operación de fabricación de papel, sino también a las operaciones posteriores de fabricación de papel tisú y toallas en las que los rollos se convierten en productos de papel tisú y toallas.

El nivel de adhesión de la banda de fabricación de papel en el secador también es de vital importancia ya que se relaciona con el secado de la banda. Niveles superiores de adhesión reducen la impedancia de la transferencia de calor y provocan que la banda se seque más rápido, permitiendo un funcionamiento a mayor velocidad, con mayor rendimiento energético.

Sin embargo, el nivel de adhesión no es el único factor que determina la calidad del producto y la fiabilidad de fabricación. Por ejemplo, se ha encontrado que algunos adhesivos forman una unión entre la banda y la rasqueta en el punto de plisado tal que la banda no se desaloja apropiadamente de tal manera que partes de la banda permanecen adheridas al secador y se desplazan más allá del borde de la cuchilla. Esto provoca un defecto en la banda y a menudo provoca que la banda se rompa.

Además, mientras que alguna cantidad de acumulación del adhesivo en el secador es esencial, pueden formarse acumulaciones excesivas o franjas con algunos tipos de adhesivos. Las franjas pueden provocar diferencias en el perfil de adhesión a través de la anchura del secador. Esto puede dar como resultado protuberancias o arrugas en el rollo de papel terminado. Una segunda rasqueta a menudo está situada tras la cuchilla de plisado con el fin de eliminar cualquier exceso de adhesivo de plisado y otro residuo dejado atrás. Esta cuchilla se denomina cuchilla de limpieza. Cuchillas de limpieza y cuchillas de plisado deben cambiarse con alguna frecuencia para impedir el recubrimiento de las franjas y la pérdida del control de la hoja.

El término “capacidad de rasqueteo” tal como se usa en el presente documento se refiere a la relativa facilidad con que se desaloja la banda del secador sin producir defectos o requerir cambios frecuentes de cuchillas para impedir la acumulación excesiva.

Una característica importante de un adhesivo de plisado es que es rehumectable. “Rehumectabilidad”, tal como se usa en el presente documento, se refiere a la capacidad de la película adhesiva que permanece sobre la superficie de secado caliente para activarse por la humedad contenida en la banda procedente semiseca cuando la banda se pone en contacto con la superficie de secado caliente. Un aumento marcado en la pegajosidad es indicativo de una alta rehumectabilidad. La rehumectabilidad es importante porque normalmente sólo una parte de la superficie de secado se cubre con adhesivo en una rotación dada del secador Yankee. La mayoría de la adhesión de la hoja al secador se produce por medio del adhesivo de plisado depositado en pases anteriores.

Existe una tendencia natural de la banda de fabricación de papel a adherirse al secador cilíndrico debido a la acumulación de depósitos de componentes tanto orgánicos como inorgánicos de la banda de papel. Estos componentes (partículas finas, cargas y aditivos químicos de fabricación de papel) pueden formar depósitos que pueden afectar a la eficiencia del procedimiento de plisado en el punto de transferencia de la banda al tambor cilíndrico. Sin embargo, las necesidades de nivel y tipo de adhesión específicos han inducido una actividad considerable entre investigadores en el campo. Consecuentemente, se conocen una amplia variedad de adhesivos de plisado en la técnica. Por ejemplo, hace mucho tiempo que se conoce el uso de goma animal.

Para mantener un nivel específico y constante de adhesión para proporcionar un producto plisado con las propiedades físicas deseadas, algunas veces es necesario añadir un agente de desprendimiento con el adhesivo para controlar o ajustar el nivel de adhesión sobre la superficie del secador Yankee.

Soerens, en la patente estadounidense n.º 4.501.640, da a conocer un adhesivo que comprende una mezcla acuosa de poli(alcohol vinílico) y una resina de poliamida-epiclorhidrina catiónica, termoendurecible, soluble en agua.

Hollenberg *et al*, en la patente estadounidense n.º 5.246.544, da a conocer un adhesivo que comprende un polímero u oligómero hidroxilado soluble en agua y un catión metálico reticulado.

Vinson *et al*, en la patente estadounidense n.º 5.944.954, da a conocer un adhesivo de plisado soluble en agua que comprende un almidón catiónico y opcionalmente un poli(alcohol vinílico) y una resina de poliamida-epiclorhidrina catiónica, termoendurecible, soluble en agua.

En otro ejemplo, Allen, en la publicación internacional n.º WO 00/09806, da a conocer una composición adecuada como adhesivo de plisado que comprende al menos un polímero soluble en agua, tal como resina de poliamidoamina-epiclorhidrina, resina de poliamina-epiclorhidrina, poli(alcohol vinílico), etc., y al menos un estabilizador ácido.

Aunque se han dado a conocer varios adhesivos incluyendo estos ejemplos y están disponibles, ningún adhesivo solo o combinación de adhesivos ha proporcionado una combinación satisfactoria de capacidad de rasqueteo, rehumectabilidad y nivel de adhesión.

Además, un problema grave con las resinas de poliamida-epiclorhidrina catiónicas termoendurecibles, solubles en agua es que las propiedades físicas de la resina tales como la capacidad de rasqueteo, la rehumectabilidad y el nivel de adhesión se controlan en gran medida por el grado de reticulación mediante la epiclorhidrina de tal manera que es muy difícil variar estas propiedades para una máquina de plisado dada. Los fabricantes de papel han reconocido que las diferentes máquinas de plisado y las diferentes pastas de madera tienen diferentes propiedades con la necesidad simultánea de cambiar las propiedades del adhesivo de plisado para optimizar el procedimiento de plisado. Los fabricantes de papel han deseado desde hace mucho poder controlar y cambiar la cantidad de reticulación para lograr la cantidad precisa de capacidad de rasqueteo, humectabilidad y nivel de adhesión deseado para una línea de fabricación de papel dada para optimizar el procedimiento de plisado. Con las resinas de poliamida-epiclorhidrina catiónicas termoendurecibles, solubles en agua de la técnica anterior ese grado de control no ha sido posible porque la reticulación del adhesivo se produce durante el procedimiento de fabricación y no resulta práctico tener varias resinas de poliamida-epiclorhidrina catiónicas termoendurecibles, solubles en agua con diferentes grados de reticulación en un intento de adaptar el adhesivo de plisado al procedimiento de plisado.

## ES 2 342 148 T3

Por tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un adhesivo para el plisado del papel tisú y un procedimiento para aplicarlo que superan estas limitaciones ofreciendo un adhesivo de plisado que puede variarse fácilmente de una manera controlada de tal manera que la capacidad de rasqueteo, rehumectabilidad y nivel de adhesión deseado para una línea de fabricación de papel dada pueden optimizarse por un procedimiento de plisado dado.

Otro objeto de la invención es proporcionar un adhesivo cuyas propiedades pueden variarse fácilmente y ajustarse variando el porcentaje del ión metálico en la composición del adhesivo.

Otro objeto adicional de la invención es proporcionar un procedimiento de plisado mejorado para la producción de un producto de papel plisado.

Estos y otros objetos se obtienen usando la presente invención tal como se enseñará en la siguiente descripción.

### Sumario de la invención

La invención es una dispersión acuosa útil tal como un adhesivo de plisado que comprende una resina de poliamida-epihalohidrina reticulada térmicamente dispersable en agua complejada con al menos un ión metálico multivalente. El porcentaje en peso del ión metálico con respecto al porcentaje en peso de poliamida-epihalohidrina puede variar desde el 0,05 hasta el 12,0 por ciento en peso, preferiblemente del 0,50 al 10,0 por ciento en peso e incluso más preferiblemente del 0,75 al 8,0 por ciento en peso.

La dispersión contiene desde el 90% hasta el 99,9% de agua y más preferiblemente, desde el 95 hasta el 99,9% de agua.

Preferiblemente, las resinas de poliamida-epihalohidrina comprenden el producto de reacción de una epihalohidrina y una poliamida que contiene grupos amina secundaria o terciaria. La epihalohidrina es preferiblemente epiclorhidrina y los grupos amina de poliamida son preferiblemente grupos amina secundaria derivados de una polialquilenpoliamida y un ácido carboxílico dibásico alifático saturado. Preferiblemente, el ácido carboxílico dibásico contiene desde 3 hasta 10 átomos de carbono.

La razón molar de epihalohidrina con respecto a grupos amina secundaria en la poliamida es preferiblemente de 0,5 con respecto a 1 a 2 con respecto a 1.

El ión metálico multivalente se selecciona de calcio, estroncio, bario, titanio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, zinc, molibdeno, estaño, antimonio, niobio, vanadio, tungsteno, hafnio y circonio. También pueden usarse mezclas de iones metálicos. Los aniones preferidos incluyen acetato, formiato, hidróxido, oxo, carbonato, cloruro, bromuro y yoduro.

En una formulación preferida se reticula la poliamida-epihalohidrina con la epihalohidrina a un determinado grado de reticulación. Después se selecciona un ión metálico dado o una combinación de iones metálicos y después se añade el ión metálico para coordinarse con ligandos ubicados en la resina de poliamida-epihalohidrina. El ión metálico seleccionado y la concentración del ión metálico pueden ajustarse para variar las propiedades de la resina tales como insolubilidad, rehumectabilidad, densidad, reticulación, fragilidad y para reducir o aumentar las propiedades de pegajosidad o adhesión de la mezcla. De esta manera las propiedades del adhesivo de plisado pueden ajustarse fácilmente de tal manera que el adhesivo de plisado se optimiza para un secador y una composición de pasta de madera dados. En general, para un grado constante de reticulación mediante la epihalohidrina, a medida que aumenta la concentración del ión metálico, aumentan la insolubilidad, la rehumectabilidad, la densidad y la fragilidad y disminuye el grado de adhesión y pegajosidad.

Además, la invención proporciona un procedimiento para plisar papel tisú. El procedimiento comprende:

a. aplicar a un cilindro de plisado giratorio una dispersión acuosa que comprende desde el 90% hasta el 99,9% de agua y desde el 10% hasta el 0,1% de sólidos, en el que dichos sólidos comprenden una poliamida-epihalohidrina reticulada dispersable en agua complejada con al menos un ión metálico multivalente;

b. prensar una banda de papel tisú contra el cilindro de plisado para efectuar la adhesión de la banda a la superficie del cilindro; y

c. desalojar la banda del cilindro de plisado plisando la banda, por ejemplo, mediante contacto con una rasqueta.

La cantidad total del adhesivo de plisado aplicado es preferiblemente de desde 0,05 g/kg hasta 5 g/kg (de 0,1 libras/tonelada a 10 libras/tonelada) basándose en el peso seco del adhesivo de plisado y el peso seco de la banda de papel. La unidad g/kg (libra/tonelada), tal como se usa en el presente documento, se refiere a la cantidad seca del adhesivo de plisado medida en g (libras) en relación con la cantidad seca del papel medida en kg (toneladas).

La banda de papel tisú puede estar compuesta por diversos tipos de fibras naturales y recicladas incluyendo pastas de madera de tipos químico y mecánico. Las fibras pueden comprender madera dura, madera blanda y fibras de algodón. La banda de papel tisú también puede contener cargas particuladas, partículas finas, ceniza, contaminantes

## ES 2 342 148 T3

orgánicos tales como el celofán de ventanas de sobres, adhesivos tales como PVA-estireno-butadieno y adhesivos de desprendimiento de notas Post-it y tintas así como productos químicos de procesamiento usados en el procedimiento de fabricación de papel tales como aditivos de resistencia, suavizantes, tensioactivos y polímeros orgánicos.

5 En su realización preferida, se usa el método para preparar papel tisú con un gramaje de entre 10 g/m<sup>2</sup> y 50 g/m<sup>2</sup> y, más preferiblemente, entre 10 g/m<sup>2</sup> y 30 g/m<sup>2</sup>. La densidad preferida está entre 0,03 g/cm<sup>3</sup> y 0,6 g/cm<sup>3</sup>, y más preferiblemente, entre 0,05 g/cm<sup>3</sup> y 0,2 g/cm<sup>3</sup>.

10 Todos los porcentajes, razones y proporciones en el presente documento son en peso a menos que se especifique de otra manera.

### Breve descripción del dibujo

15 La figura 1 es una representación esquemática del procedimiento de fabricación de papel que incorpora la realización preferida de la presente invención que comprende el adhesivo novedoso para el papel tisú plisado seco.

### Descripción detallada de las realizaciones preferidas

20 La descripción detallada de la invención se proporciona como una ayuda para el entendimiento de la invención; pero no se pretende que limite la invención, que se define por las reivindicaciones que indican particularmente y reivindican distintivamente el objeto considerado como la invención.

25 Tal como se usa en el presente documento, la expresión “que comprende” significa que los diversos componentes, constituyentes o etapas, pueden emplearse conjuntamente en la práctica de la presente invención. Por consiguiente, la expresión “que comprende” abarca las expresiones más restrictivas “que consiste esencialmente en” y “que consiste en”.

30 Tal como se usa en el presente documento, la expresión “soluble en agua” se refiere a materiales que son solubles en agua en al menos el 3%, en peso, a 25°C.

35 Tal como se usan en el presente documento, las expresiones “banda de papel tisú, banda de papel, banda, hoja de papel y producto de papel” se refieren todas a hojas de papel fabricadas mediante un procedimiento que comprende las etapas de formar una composición de fabricación acuosa para la fabricación de papel, depositar esta composición de fabricación en una superficie porosa, tal como una mesa plana Fourdrinier, y eliminar el agua de la composición de fabricación por gravedad o drenaje asistido a vacío, con o sin prensado, o por evaporación, que comprende las etapas finales de adherir la hoja en un estado semiseco a la superficie de un secador Yankee, completando la eliminación de agua por evaporación hasta un estado esencialmente seco, retirar la banda del secador Yankee por medio de una cuchilla de plisado flexible, y enrollar la hoja resultante en un carrete.

40 Las expresiones “banda de papel tisú de láminas múltiples, banda de papel de láminas múltiples, banda de láminas múltiples, hoja de papel de láminas múltiples y producto de papel de láminas múltiples” se usan todas indistintamente en la técnica para referirse a hojas de papel preparadas a partir de dos o más láminas de composición de fabricación acuosa para la fabricación de papel que están compuestas preferiblemente por diferentes tipos de fibra, siendo las fibras normalmente fibras de madera blanda relativamente y de de madera dura relativamente cortas tal como se usan en la fabricación de papel tisú. Las láminas se forman preferiblemente a partir de la deposición de flujos separados de suspensiones de fibras diluidas sobre una o más superficies porosas continuas. Si las láminas individuales se forman inicialmente en superficies porosas separadas, posteriormente las láminas pueden combinarse cuando están húmedas para formar una banda de papel tisú de láminas múltiples.

50 Tal como se usa en el presente documento, la expresión “producto tisú de una sola capa” significa que está compuesto por una capa de tisú plisado, la capa puede ser de naturaleza sustancialmente homogénea o puede ser una banda de papel tisú de láminas múltiples. Tal como se usa en el presente documento, la expresión “producto tisú de varias capas” significa que está compuesto por más de una capa de tisú plisado. Las capas de un producto tisú de varias capas pueden ser de naturaleza sustancialmente homogénea o pueden ser bandas de papel tisú de capas láminas.

55 En su forma más general, la invención es una dispersión acuosa útil como un adhesivo de plisado que comprende una poliamida-epihalohidrina reticulada con un ión metálico multivalente. El ión metálico multivalente tiene al menos una valencia de 2 y preferiblemente una valencia de 3 o más. El ión metálico multivalente también debe tener un número de coordinación de al menos dos y preferiblemente un número de coordinación de cuatro o mayor.

60 Tal como se usa en el presente documento, la expresión “dispersión acuosa” se refiere a composiciones que consisten predominantemente de agua y que contienen al menos un componente adicional distribuido homogéneamente en toda la composición. El elemento esencial es la homogeneidad de la composición. No es necesario que todos los componentes se disuelvan a nivel molecular. Por tanto, la expresión “dispersiones acuosas” abarca la expresión más restrictiva “disolución acuosa”.

65 La resina de poliamida-epihalohidrina catiónica, termoendurecible, soluble en agua comprende el producto de reacción de una epihalohidrina y una poliamida que contiene grupos amina secundaria o grupos amina terciaria.

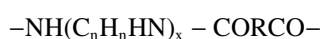
## ES 2 342 148 T3

Los proveedores comerciales de resinas de poliamida-epihalohidrina incluyen Hercules Inc. de Wilmington, Delaware, Vulcan Chemicals de Birmingham, Alabama y Georgia-Pacific Corp. de Atlanta, Georgia. Estas resinas se suministran como una disolución concentrada en agua y sólo necesitan diluirse con el fin de pulverizarse fácilmente para su aplicación a un secador Yankee o a una banda de papel tisú semiseca.

La química básica de la preparación de la resina de poliamida-epihalohidrina catiónica, termoendurecible, soluble en agua se describe por Keim en las patentes estadounidenses n.º 2.926.116; 3.058.873 y 3.772.076.

Preferiblemente, la resina de poliamida-epiclorhidrina comprende un producto de reacción polimérico soluble en agua de epiclorhidrina, y una poliamida soluble en agua que tiene grupos amina secundaria.

En la preparación de una resina particularmente preferida, se hace reaccionar en primer lugar un ácido carboxílico dibásico con la polialquilenpoliamina, preferiblemente en disolución acuosa, en condiciones adecuadas para producir una poliamida soluble en agua con las unidades de repetición



en las que n y x son cada uno 2 o más y R es el radical hidrocarburo divalente del ácido carboxílico dibásico que contiene desde 3-10 átomos de carbono.

Después se completa la preparación de la resina por hacer reaccionar la poliamida soluble en agua con una epihalohidrina, particularmente epiclorhidrina, para formar la resina termoendurecible de poliamida-epihalohidrina catiónica soluble en agua.

Los grupos amina secundaria de poliamida se derivan preferiblemente de una polialquilenpoliamina por ejemplo, polietilenpoliamidas, polipropilenpoliaminas o polibutilenpoliaminas y similares, prefiriéndose dietilentriamina.

El ácido dicarboxílico es uno de los ácidos carboxílicos dibásicos alifáticos saturados que contienen desde 3 hasta 10 átomos de carbono tales como succínico, adípico, azelaico, y similares, y mezclas de los mismos. Se prefieren los ácidos dicarboxílicos que contienen desde 4 hasta 8 átomos de carbono, siendo el más preferido el ácido adípico.

Preferiblemente, la razón molar de polialquileno con respecto a ácido carboxílico dibásico es de desde 0,8 con respecto a 1 hasta 1,5 con respecto a 1.

La razón molar de epihalohidrina con respecto a grupos amina secundaria en la poliamida es preferiblemente de desde 0,5 con respecto a 1 hasta 2 con respecto a 1.

El ión metálico multivalente se selecciona de aluminio, calcio, estroncio, bario, titanio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, zinc, molibdeno, estaño, antimonio, niobio, vanadio, tungsteno, hafnio y circonio. También pueden usarse mezclas de iones metálicos. Los aniones preferidos incluyen acetato, formiato, hidróxido, oxo, carbonato, sulfato, cloruro, bromuro y yoduro.

En una formulación preferida se reticula la poliamida-epihalohidrina con la epihalohidrina hasta un determinado grado de reticulación. Después se selecciona un ión metálico dado o una combinación de iones metálicos y después se añade el ión metálico para coordinarse con ligandos ubicados en la resina de poliamida-epihalohidrina. El ión metálico y la concentración del ión metálico pueden ajustarse para variar las propiedades de la resina tales como insolubilidad, rehumectabilidad, densidad, reticulación, fragilidad y para reducir o aumentar las propiedades de pegajosidad o adhesión de la mezcla. En general, para un determinado grado de reticulación a medida que aumenta la concentración del ión metálico, aumenta la insolubilidad, la rehumectabilidad, la densidad y la fragilidad y disminuyen el grado de adhesión y pegajosidad. La capacidad de controlar estas propiedades físicas le permite al operario controlar con precisión las propiedades deseadas del adhesivo de plisado, en efecto, el operario puede "ajustar" las propiedades del adhesivo de plisado deseadas variando la concentración del ión metálico.

La invención proporciona además un procedimiento para plisar papel tisú. El procedimiento comprende:

a. aplicar a un cilindro de plisado giratorio una dispersión acuosa que comprende desde el 90% hasta el 99,9% de agua y desde el 10% hasta el 0,1% de sólidos, en el que dichos sólidos comprenden una poliamida-epihalohidrina reticulada dispersable en agua complejada con al menos un ión metálico multivalente;

b. prensar una banda de papel tisú contra el cilindro de plisado para efectuar la adhesión de la banda a la superficie del cilindro; y

c. desalojar la banda del cilindro de plisado plisando la banda, por ejemplo, mediante contacto con una rasqueta.

La cantidad total del adhesivo de plisado aplicado es preferiblemente de desde 0,05 g/kg hasta 5 g/kg (de 0,1 libras/tonelada a 10 libras/tonelada) basándose en el peso seco del adhesivo de plisado y el peso seco de la banda de papel. La unidad g/kg (libra/tonelada), tal como se usa en el presente documento, se refiere a la cantidad seca del adhesivo de plisado medida en g (libras) en relación con la cantidad seca del papel medida en kg (toneladas).

## ES 2 342 148 T3

La banda de papel tisú puede estar compuesta por diversos tipos de fibras naturales y recicladas incluyendo pastas de madera de tipos químico y mecánico. Las fibras pueden comprender madera dura, madera blanda y fibras de algodón. La banda de papel tisú también puede contener cargas particuladas, partículas finas, ceniza, contaminantes orgánicos tales como el celofán de ventanas de sobres, adhesivos tales como PVA-estireno-butadieno y tintas así como compuestos químicos de procesamiento usados en el procedimiento de fabricación de papel tales como aditivos de resistencia, suavizantes, tensioactivos y polímeros orgánicos.

La figura dibujada ilustra las etapas convencionales en la formación de una banda de papel tisú. Este procedimiento convencional incluye las etapas de preformar una banda fibrosa, aplicar un adhesivo de plisado a la superficie de un secador Yankee, aplicar la banda fibrosa a la superficie del secador Yankee que tiene el adhesivo de plisado sobre la superficie externa del mismo, retirar la banda fibrosa del secador Yankee mediante el uso de una cuchilla de plisado y enrollar la banda fibrosa seca en un rollo. Alternativamente, puede aplicarse el adhesivo de plisado a la superficie de la banda fibrosa que se pondrá en contacto con el secador, antes que se exponga la banda fibrosa al secador.

Refiriéndose a la figura dibujada, representa una de varias configuraciones posibles usadas en el procesamiento de productos tisú. En esta disposición particular, la tela de transferencia e impresión designada como 1 lleva la banda 2 formada, de la que se ha eliminado el agua alrededor de un rollo 3 que gira en el punto de sujeción entre el rollo 4 de prensa y el secador 5 Yankee. La tela, la banda y el secador se mueven en las direcciones indicadas por las flechas. La entrada de la banda al secador es alrededor del rollo desde la cuchilla 6 de plisado que, tal como se indica esquemáticamente, plisa la banda que se desplaza desde el secador como se indica en 7. La banda 7 plisada que sale del secador se enrolla en un rollo 8 de tisú plisado blando. Para adherir la banda 2 naciente a la superficie del secador, se aplica un pulverizado 9 del adhesivo a la superficie antes del punto de sujeción entre el rollo 4 de prensa y el instrumento 5 Yankee. Alternativamente, puede aplicarse directamente el pulverizado a la banda 2 que se desplaza como se muestra en 9'. El aparato adecuado para su uso con la presente invención se da a conocer en las patentes estadounidenses n.º 4.304.625 y 4.064.213.

Esta ilustración no incorpora todas las posibles configuraciones usadas en exponer una banda naciente a un secador Yankee. Sólo se usa para describir como puede usarse el adhesivo de la presente invención para promover la adhesión e influir de ese modo sobre el plisado del producto. La presente invención puede usarse con todos los demás procedimientos conocidos que se basan en plisar la banda desde una superficie de secador. De la misma manera, el método de aplicación del adhesivo a la superficie del secador o la banda no se restringe a aplicaciones de pulverización, aunque éstas son generalmente los métodos más sencillos para la aplicación del adhesivo.

### Ejemplos

En los siguientes ejemplos, se prepara el adhesivo suspendiendo la poliamida-epiclorhidrina indicada en agua y después añadiendo el acetato de circonio.

La película se prepara determinando los sólidos y después se ajusta hasta un porcentaje que se mantiene constante en toda la prueba. Los sólidos se determinaron colando treinta gramos de adhesivo con un contenido en sólidos del 12 al 15% en una placa de colada. Después se coloca la placa en un horno de aire forzado a 38°C (100°F) durante 16 horas para eliminar la mayor parte del agua y las burbujas de aire. Después se aumenta la temperatura hasta 121°C (250°C) durante 30 minutos para curar y deshidratar completamente la película. Se dejaron enfriar las placas y después se retiraron las películas de las placas.

La insolubilidad de la película se determinó como sigue:

Se pesó un cuadrado de 2,5 cm por 2,5 cm (una pulgada por una pulgada) de película y después se colocó en un vaso de precipitados de 250 ml que contenía 100 ml de agua del grifo a temperatura ambiente y en una barra de agitación magnética de 5 cm (dos pulgadas) de largo. Se coloca el vaso de precipitados sobre un agitador magnético y se ajusta la velocidad del agitador de tal manera que el vórtice está justo tocando la barra de agitación. Se mezcló la muestra durante cinco minutos y después se decanta tanto líquido como sea posible. El líquido restante y la película no disuelta se transfieren cuantitativamente a un platillo de balanza tarado y secado en horno a 105°C durante dos horas antes de dejarse enfriar y pesar.

La rehumectación de la película se determinó como sigue:

Se colocó una muestra previamente pesada de la película seca, de aproximadamente 2,5 cm x 2,5 cm (1" x 1"), sobre un filtro de malla fina de 5 cm x 5 cm (2" x 2") y se sumergió en un envase que contenía 50 ml de agua a temperatura ambiente durante 5, 10 y 20 minutos. Se retiró el filtro y se secó con material absorbente el exceso de agua por debajo. Después se pesó la muestra húmeda.

La adhesión de la película se determinó como sigue:

Tras el procedimiento de secado de la película, se dejaron enfriar las placas durante una hora, después se retiraron las películas de las placas secas.

## ES 2 342 148 T3

Se colocó una muestra redonda de 6,4 cm (dos pulgadas y media) de diámetro de la película seca entre dos placas de metal cuadradas de 11,4 cm (cuatro pulgadas y media). La placa inferior estaba fijada y estacionaria y la placa superior tenía un mango en un lado. Se colocó la película en el medio de la placa estacionaria inferior con la superficie superior de la película seca hacia abajo. Se ejercieron uniformemente 4,5 kg (diez libras) de fuerza durante dos minutos en la placa superior. Un medidor de fuerza de tensión Exttech sacó la placa superior de la placa inferior en un ángulo de 90° permitiendo que la película se desprendiera uniformemente de la placa. Se registro la fuerza máxima (gramos) requerida para separar las dos placas.

|  | Poliamida-epiclorhidrina                     | Insolubilidad*    | Rehumectación-captación de agua (gramos de H <sub>2</sub> O/gramos de adhesivo)** |                  |                  | Desprendimiento (gramos) |
|--|--|-------------------|---|------------------|------------------|--------------------------|
|  |  |                   | 5 min.  | 10 min.          | 15 min.          |                          |
|  | Muestra control de Omnicrepe A1 <sup>1</sup> | 25,0%             | Se disuelve la película   |                  |                  | 3,760                    |
|  | Omicrepe A1 + ZrAc 1,6%                      | 42,9%             | 1,4   | 1,65             | 2,0              | 2,555                    |
|  | Omicrepe A1 + ZrAc 3,3%                      | 85,7%             | 0,93  | 0,93             | 1,71             | 1,496                    |
|  | Omicrepe A1 + ZrAc 4,9%                      | 84,6%             | 0,4   | 1,31             | 2,27             | 965                      |
|  | Omicrepe A1 + ZrAc 6,6%                      | 100%              | 0,69  | 1,91             | 2,4              | 869                      |
|  | Omicrepe A1 + ZrAc 8,2%                      | 100%              | 0,7   | 2,17             | 2,25             | ---                      |
|  | Muestra típica de Omnicrepe A2 <sup>1</sup>  | 95,7 <sup>2</sup> | 1,9 <sup>2</sup>  | 2,7 <sup>2</sup> | 1,2 <sup>2</sup> | 2,391 <sup>2</sup>       |
|  | Omicrepe A2 + ZrAc 3,3%                      | 95,2 <sup>2</sup> | 1,9 <sup>2</sup>  | 2,7 <sup>2</sup> | 4,3 <sup>2</sup> | 270 <sup>2</sup>         |
|  | Calgon ECC DP                                | 94,4              | 0,6   | 1,14             | 1,09             | 412                      |
|  | Hercules 805                                 | 40,0%             | Se disuelve la película   |                  |                  | 5,500                    |
|  | Hercules 803                                 | 83,3%             | 1,0   | 1,33             | 2,33             | 270                      |

\* % de insolubilidad es igual al peso de la película no disuelta (según se mide mediante la prueba de insolubilidad anterior) dividido entre el peso inicial de la película multiplicado por 100.

## ES 2 342 148 T3

\*\* La rehumectación o la captación de agua se define por

$(\text{g de agua/g de adhesivo}) = (\text{peso de la película húmeda} - \text{peso de la película seca}) / \text{peso de la película seca}$

5 1. Omnicrepe A1 tiene la misma formulación química que Omnicrepe A2, pero Omnicrepe A1 tiene un grado inferior de reticulación mediante epiclorhidrina que Omnicrepe A2. Omnicrepe A2 tiene propiedades típicas de un adhesivo de plisado poliamida-epiclorhidrina.

10 2. Cuando la insolubilidad y la rehumectabilidad de la muestra ya es alta, la adición de ZrAc no cambiará necesariamente estos valores, sin embargo, como se observa a partir de los datos de adhesión, la pegajosidad cambia significativamente.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

# ES 2 342 148 T3

## REIVINDICACIONES

1. Método para la fabricación de papel tisú que comprende,

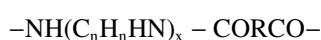
5 a. aplicar a un cilindro de plisado giratorio una dispersión acuosa que comprende desde el 90% hasta el 99,9% de agua y desde el 10% hasta el 0,1% de sólidos;

10 b. prensar una banda de papel tisú contra el cilindro de plisado para efectuar la adhesión de la banda a la superficie del cilindro; y

c. desalojar la banda del cilindro de plisado plisando la banda;

15 **caracterizado** porque dichos sólidos comprenden una poliamida-epihalohidrina reticulada dispersable en agua complejada con al menos un ión metálico multivalente.

2. Método según la reivindicación 1, en el que la poliamida-epihalohidrina comprende una poliamida soluble en agua con las unidades de repetición



25 donde n y x son cada uno 2 o más y R es el radical hidrocarburo divalente de un ácido carboxílico dibásico que contiene desde 3-10 átomos de carbono.

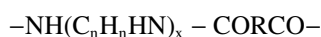
3. Método según la reivindicación 2, en el que el ácido dicarboxílico dibásico se selecciona del grupo que consiste en ácido succínico, ácido adípico, ácido azelaico y mezclas de los mismos.

30 4. Método según la reivindicación 1, en el que el ión metálico se selecciona del grupo que consiste en aluminio, calcio, estroncio, bario, titanio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, zinc, molibdeno, estaño, antimonio, niobio, vanadio, tungsteno, hafnio, y circonio y mezclas de los mismos.

5. Método según la reivindicación 4, en el que el ión metálico es circonio.

35 6. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el plisado de la banda se lleva a cabo mediante contacto con una rasqueta.

40 7. Adhesivo de plisado que comprende un adhesivo poliamida-epihalohidrina reticulada dispersable en agua complejado con al menos un ión metálico multivalente, comprendiendo dicha poliamida una poliamida soluble en agua con las unidades de repetición



45 donde n y x son cada uno 2 o más y R es el radical hidrocarburo divalente de un ácido carboxílico dibásico que contiene desde 3-10 átomos de carbono.

50 8. Adhesivo de plisado según la reivindicación 7, en el que dichos iones metálicos se seleccionan del grupo que consiste en aluminio, calcio, estroncio, bario, titanio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, zinc, molibdeno, estaño, antimonio, niobio, vanadio, tungsteno, hafnio, circonio y mezclas de los mismos.

9. Adhesivo de plisado según la reivindicación 8, en el que dicho ión metálico es circonio.

55 10. Adhesivo de plisado según la reivindicación 7, en el que el ácido dicarboxílico dibásico se selecciona del grupo que consiste en ácido succínico, ácido adípico, ácido azelaico y mezclas de los mismos.

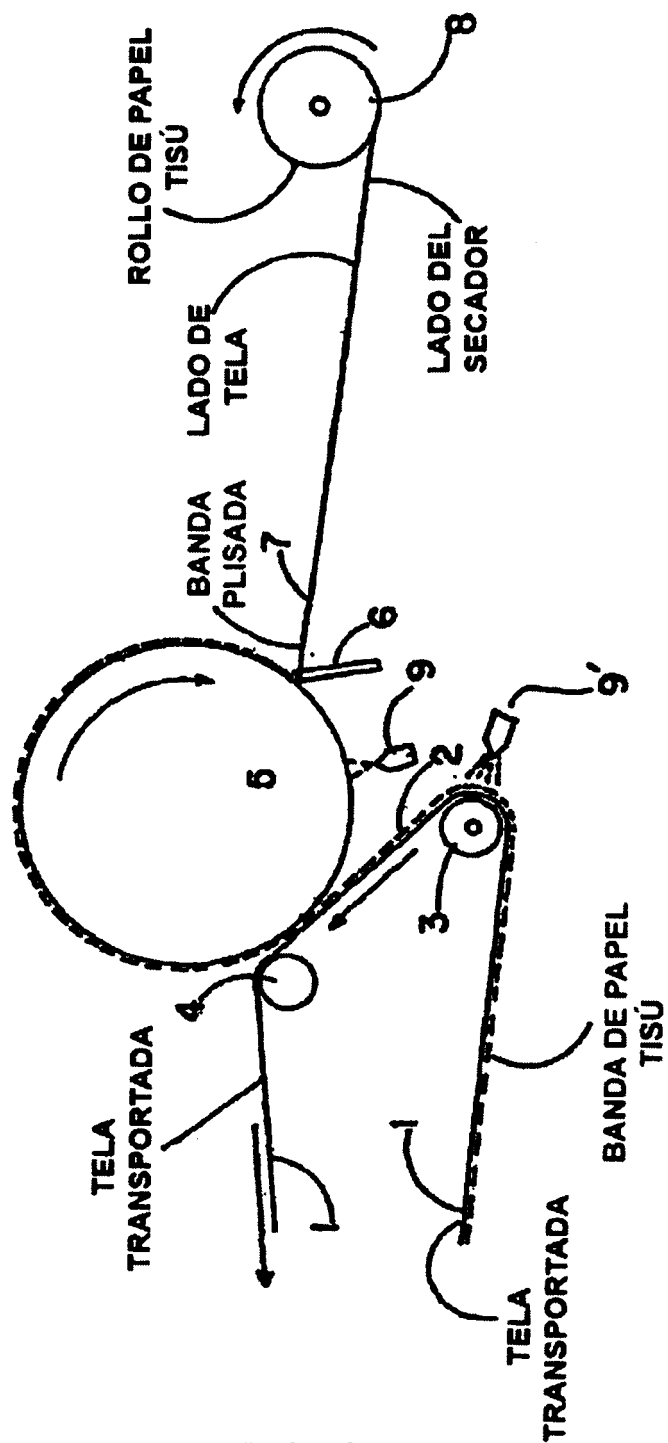


FIG. 1