



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 285 037**

51 Int. Cl.:

C08F 8/02 (2006.01)

C08G 69/48 (2006.01)

C08G 73/02 (2006.01)

D21H 21/20 (2006.01)

D21H 17/55 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03075360 .2**

86 Fecha de presentación : **14.11.2000**

87 Número de publicación de la solicitud: **1316565**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **04.06.2003**

54

Título: **Agente de refuerzo en húmedo y método para su producción.**

30

Prioridad: **19.11.1999 EP 99850174**
19.11.1999 US 166564 P

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.11.2007

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.11.2007

73

Titular/es: **Akzo Nobel N.V.**
P.O. Box 9300
6800 SB Arnhem, NL

72

Inventor/es: **Gorzynski, Marek;**
Biermann, Christian;
Macherey, Heribert J. y
Andersson, Arne

74

Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 285 037 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

Agente de refuerzo en húmedo y método para su producción.

5 La invención se refiere a un agente de reforzamiento en húmedo para papel y un método para la producción de tal agente. Esta invención se refiere, además, a la producción de papel, que comprende la adición del agente de reforzamiento en húmedo para papel a una suspensión celulósica acuosa, y a un papel que comprende un agente de reforzamiento en húmedo. Además, la invención se refiere al uso de un agente de reforzamiento en húmedo para papel como aditivo para una suspensión celulósica acuosa.

Antecedentes

15 En la técnica de la fabricación de papel, durante mucho tiempo se han usado para aumentar la resistencia del papel agentes de reforzamiento en húmedo, tales como resinas basadas en epíclorhidrina. Tales resinas se describen en las patentes US 3.700.623 y US 3.772.076. La resistencia en húmedo de un papel se refiere a su capacidad para mantener la integridad física y para resistir el desgarramiento, rotura y desfibración con el uso, especialmente bajo condiciones húmedas. Una propiedad adicional importante del papel reforzado en húmedo es la tersura, especialmente para papel tisú o similar. La tersura se puede describir como la sensación táctil percibida cuando se sostiene o se frota un papel por la piel.

20 La patente US 5.200.036 describe un agente de reforzamiento en húmedo que proporciona papel con una resistencia en húmedo aumentada. Mediante la introducción de un resto hidrocarbonado insaturado polimerizable, se modifica una resina de epíclorhidrina y poliaminoamida catiónica, proporcionándola de ese modo sustituyentes en la cadena secundaria insaturada etilénicamente. Luego la resina se añade a monómeros formadores de látex, con lo que se produce una copolimerización que forma enlaces entre restos hidrocarbonados polimerizables insaturados de la resina y los monómeros formadores de látex. La reacción se puede ayudar mediante la adición de un emulsionante para obtener una suspensión deseable de las partículas de látex formadas. Las resinas de los tipos mencionados antes también se usan como emulsionantes. Normalmente, las resinas no son suficientemente efectivas cuando se usan como emulsionante único y, por eso, éstas se usan en combinación con un compuesto adicional.

30 La patente US 5.314.721 describe un procedimiento para la preparación de dispersiones polímeras vinílicas, que comprenden una resina basada en una poliaminoamida catiónica cuyos grupos terminales se han sustituido con radicales hidrocarbonados alifáticos de cadena larga que tienen al menos 7 átomos de carbono y que se derivan de ácidos monocarboxílicos. El producto obtenido se usa como agente de encolado.

35 La patente US 4.416.729 describe un método para preparar aditivos de reforzamiento en húmedo, que comprende las etapas de poner en contacto una poliamidoamina lineal con un compuesto carboxílico insaturado etilénicamente en posiciones α , β , para formar una poliamidoamina sustituida; y poner en contacto la poliamidoamina sustituida con una poliamina, para formar una poliamidoamina ramificada que lleva un resto de amina colgante, y poner en contacto la poliamidoamina ramificada en contacto con una epíclorhidrina para formar unos restos de amonio curables colgantes en la poliamidoamina ramificada. La patente US 4.416.729 no describe el uso para la producción de papel tisú de los aditivos de reforzamiento en húmedo preparados.

45 La patente US-A-5.955.567 describe un procedimiento para la producción de polímeros catiónicos reticulados para formar cadenas secundarias de un grupo alquilo que contiene hasta 4 átomos de carbono en átomos de nitrógeno de la poliaminoamida. La patente US-A-5.955.567 nada dice sobre la producción de papel tisú usando resinas de reforzamiento en húmedo que comunican tersura al papel.

50 La patente US-A-4.416.729 describe un método para preparar poliamidoaminas de amonio que comprende: (1) poner en contacto una poliamidoamina lineal con un compuesto carboxílico insaturado etilénicamente en posiciones α , β para formar una poliamidoamina sustituida, (2) poner en contacto la poliamidoamina sustituida con una poliamina para formar una poliamidoamina ramificada que lleva un resto de amina colgante, y (3) poner en contacto la poliamidoamina ramificada con una epíhalohidrina para formar restos de amonio curables colgantes en la poliamidoamina ramificada. En la poliamidoamina se forman cadenas secundarias hidrófilas de restos de amonio y amina. La patente US-A-4.416.729 nada dice sobre la producción de papel tisú y el proporcionar resinas de reforzamiento en húmedo para comunicar tersura al papel.

55 La patente US-A-3.922.243 describe un método para proporcionar resinas para comunicar al papel un alto grado de encolado. La patente US-A-3.922.243 nada dice sobre proporcionar resinas de reforzamiento en húmedo y procedimientos para comunicar tersura al papel tisú.

60 La patente WO-A-98/36127 describe un procedimiento de fabricación de papel que usa mezclas de agentes de reforzamiento en húmedo y agentes de reforzamiento en seco, para proporcionar un papel con una resistencia en húmedo disminuida para, así, facilitar el nuevo batido de la pasta del papel sin comprometer excesivamente la resistencia en seco. La patente WO-A-98/36127 nada dice sobre proporcionar resinas de reforzamiento en húmedo que tienen un sustituyente en la cadena secundaria hidrófoba en los polímeros que contienen nitrógeno, y proporcionar resinas de reforzamiento en húmedo para comunicar al papel tisú una tersura mejorada.

Aunque, en algunas aplicaciones, las resinas basadas en epiclorhidrina anteriores muestran propiedades adecuadas de reforzamiento en húmedo y emulsionantes, sería deseable poder proporcionar unos agentes de reforzamiento en húmedo para papel y unos métodos para proporcionar tales agentes, adicionales y mejorados. También sería deseable poder proporcionar resinas y agentes de reforzamiento en húmedo que presenten propiedades de tersura mejoradas. Además, sería deseable poder proporcionar resinas adicionales que tengan propiedades emulsionantes mejoradas.

La invención

Según la presente invención, se ha encontrado que se pueden obtener agentes de reforzamiento en húmedo para papel, adicionales y mejorados, mediante una composición que contiene partículas polímeras y grupos hidrocarbonados hidrófobos, que proporcionan sustituyentes en la cadena secundaria en resinas de reforzamiento en húmedo. También se ha encontrado un nuevo método para la producción de tales resinas y agentes de reforzamiento en húmedo. Se ha descubierto, además, que los agentes y resinas de reforzamiento en húmedo producidos mediante el método según la presente invención proporcionan un papel con propiedades de tersura mejoradas, sin afectar negativamente a las propiedades de absorbencia.

Más específicamente, la invención se refiere a resinas de reforzamiento en húmedo que comprenden un polímero catiónico que contiene nitrógeno que tiene sustituyentes en la cadena secundaria hidrófoba. La invención se refiere, además, a un método para la producción de un agente de reforzamiento en húmedo para papel que comprende una primera etapa en la que se hace reaccionar un polímero que contiene nitrógeno con un compuesto hidrófobo, para proporcionar un polímero que contiene nitrógeno con sustituyentes en la cadena secundaria hidrófoba; una segunda etapa en la que se hace reaccionar el producto obtenido con un agente reticulante, para formar una resina catiónica de reforzamiento en húmedo. La invención se refiere, además, a un agente de reforzamiento en húmedo para papel obtenible a partir del método anterior. La invención se refiere, además, a una nueva resina de reforzamiento en húmedo y a un método para preparar una resina de reforzamiento en húmedo según las dos primeras etapas aquí descritas. La invención también se refiere a la producción de papel, que comprende la adición a una suspensión celulósica de una resina o agente de reforzamiento en húmedo para papel, y al uso para la producción de papel de una resina o agente de reforzamiento en húmedo para papel. La invención también se refiere a un papel que comprende resinas y agentes de reforzamiento en húmedo para papel. La invención se define posteriormente en las reivindicaciones anexas.

La presente invención proporciona resinas y agentes que tienen la capacidad de comunicar al papel propiedades de resistencia en húmedo mejoradas. La invención proporciona, además, una ruta sintética sencilla, adecuada y efectiva para la preparación de resinas y agentes de reforzamiento en húmedo. De ese modo, las resinas y agentes de reforzamiento en húmedo de esta invención se pueden preparar con un rendimiento alto.

La presente invención también proporciona resinas y agentes de reforzamiento en húmedo que hacen posible producir papel que tiene propiedades de tersura mejoradas. La tersura de una hoja de papel se puede estimar por medio del valor de la resistencia en húmedo relativa, que se define como la relación entre el índice de tracción en húmedo y el índice de tracción en seco, según la fórmula:

$$RHR \text{ (en \%)} = (HS/SS) \cdot 100$$
donde RHR representa la resistencia en húmedo relativa, HS es el índice de tracción en húmedo y SS es el índice de tracción en seco del papel. RHR es por lo tanto una medida de la tersura del papel; cuanto más alta es RHR, tanto más alta es la tersura del papel. Las presentes resinas y agentes de reforzamiento en húmedo también proporcionan unas propiedades emulsionantes mejoradas y se pueden usar como emulsionantes únicos sin compuestos adicionales que pueden dar lugar a la formación de espuma indeseable.

La expresión “agente de reforzamiento en húmedo”, como se usa aquí, se refiere a un agente capaz de comunicar al papel propiedades de resistencia en húmedo mejores, en comparación con el papel que no contiene tal agente. El agente de reforzamiento en húmedo comprende una resina de reforzamiento en húmedo. La expresión “resina de reforzamiento en húmedo”, como se usa aquí, se refiere a una resina capaz de comunicar al papel propiedades de resistencia en húmedo mejores, en comparación con el papel que no contiene tal resina.

El método para la producción de un agente de reforzamiento en húmedo para papel comprende una primera etapa en la que se hace reaccionar un polímero que contiene nitrógeno con un compuesto hidrófobo, para proporcionar un polímero que contiene nitrógeno con sustituyentes en la cadena secundaria hidrófoba; una segunda etapa en la que se hace reaccionar el producto obtenido con un agente reticulante, para formar una resina de reforzamiento en húmedo; y una tercera etapa que comprende formar partículas mediante polimerización en emulsión de uno o más monómeros insaturados etilénicamente, en presencia de la resina de reforzamiento en húmedo formada. Según una realización preferida, se hace reaccionar una poliamina que tiene al menos 2 restos de amina secundaria y/o primaria, añadidos entre la primera y la segunda etapa, o después de la segunda etapa.

Convenientemente, el polímero que contiene nitrógeno es una poliaminoamida, una poliamina u otro polímero que contiene nitrógeno. Preferiblemente, se usa una poliaminoamida que puede constituir el producto de reacción de un ácido policarboxílico, convenientemente un ácido dicarboxílico, y una poliamina. Mediante la expresión “ácido carboxílico” se entiende que incluye derivados carboxílicos tales como anhídridos y ésteres. Los ácidos carboxílicos adecuados incluyen ácidos dicarboxílicos alifáticos o aromáticos, saturados o insaturados. Preferiblemente, los ácidos policarboxílicos contienen menos que 10 átomos de carbono. Los ácidos policarboxílicos adecuados incluyen ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico y sus deri-

ES 2 285 037 T3

Convenientemente, la reacción se lleva cabo en una solución acuosa, pura o mediante el uso de un disolvente distinto del agua, por ejemplo etanol, propanol o similar, o sus mezclas. Convenientemente, el disolvente no puede reaccionar con los reactivos bajo las condiciones de reacción usadas. Preferiblemente, la reacción se lleva a cabo en agua. La temperatura de reacción puede variar de aproximadamente 0°C a aproximadamente 150°C, preferiblemente entre aproximadamente 4°C y aproximadamente 80°C. En la composición de reacción, la relación molar del polímero que contiene nitrógeno hidrofobizado (basada en amino-moles) a agente reticulante puede ser 10:1 a 1:10, preferiblemente 2:1 a 1:2.

La invención se refiere además a un método para preparar una resina de reforzamiento en húmedo que comprende las etapas primera y segunda del método descrito antes.

El polímero catiónico que contiene nitrógeno tiene sustituyentes en la cadena secundaria hidrófoba saturada y derivados de un agente reticulante unidos a los átomos de nitrógeno del polímero.

Ejemplos de polímeros que contienen nitrógeno adecuados incluyen productos comerciales disponibles bien conocidos, que se pueden preparar como se describió antes o según métodos convencionales conocidos en la técnica. Ejemplos de polímeros que contienen nitrógeno adecuados incluyen poliaminoamidas, poliaminas de alquilo, poliiminas y polivinilaminas.

Los sustituyentes de la cadena secundaria saturada hidrófoba se unen a los átomos de nitrógeno del polímero que contiene nitrógeno. Aquí, la expresión "sustituyentes de la cadena secundaria hidrófoba" se entiende que incluyen grupos hidrófobos que contienen, por ejemplo, cadenas hidrocarbonadas lineales o ramificadas hidrófobas que se pueden unir a un átomo de nitrógeno del polímero que contiene nitrógeno, por ejemplo por medio de un heteroátomo mediante un enlace covalente. Los grupos hidrófobos también pueden incluir cadenas cerradas, incluidos los hidrocarburos cíclicos. También se incluyen en el concepto de grupos hidrófobos las combinaciones de hidrocarburos lineales, ramificados y cíclicos.

El grupo hidrófobo de la cadena secundaria hidrófoba puede contener hasta 40 átomos de carbono, preferiblemente 6-40 átomos de carbono, y lo más preferiblemente 8-40 átomos de carbono.

Los sustituyentes de la cadena secundaria hidrófoba pueden derivar de, por ejemplo, (met)acrilatos de alquilo, alquil(met)acrilamidas, ésteres, éteres, diazocompuestos, ácidos carboxílicos, anhídridos ácidos, epóxidos, alquil-sulfonatos o alquil-sulfatos, o sus mezclas, que contienen un grupo hidrófobo, preferiblemente de (met)acrilatos de alquilo, alquil(met)acrilamidas, alquil-sulfonatos, alquil-sulfatos, diazocompuestos, éteres o epóxidos, o sus mezclas, y lo más preferiblemente de (met)acrilatos de alquilo, alquil(met)acrilamidas o sus mezclas.

Ejemplos específicos incluyen sustituyentes derivados de ésteres o amidas insaturados en posiciones α , β , como acrilato de laurilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de dodecilo, N-alquil(met)acrilamidas, N-alquilaminoalquil(met)acrilamidas, N,N-dialquilaminoalquil(met)acrilamidas, (met)acrilatos de N-alquilaminoalquilo, (met)acrilatos de N,N-dialquilaminoalquilo, alquil-sulfonato, alquil-sulfatos, cloruro de hexilo, cloruro de 2-etilhexilo, cloruro de octilo, cloruro de decilo, cloruro de dodecilo, cloruro de hexadecilo, cloruro de octadecilo, epóxido de etilo, epóxido de propilo, epóxidos de (n-, t-, l-)butilo, epóxido de pentilo, epóxido de hexilo, epóxido de 2-etilhexilo, epóxido de octilo, epóxido de decilo, epóxido de dodecilo, epóxido de hexadecilo, epóxido de octadecilo, hexeno, 2-etil-hexileno, octeno, deceno, dodeceno, hexadeceno y octadeceno.

Otros sustituyentes adecuados pueden derivar de anhídridos succínicos sustituidos que contienen un grupo seleccionado de dímeros o multímeros de alquilo, alquenilo, aralquilo o aralquenilo, y dímeros o multímeros de ceteno. Ejemplos adicionales de sustituyentes adecuados pueden derivar de los compuestos descritos en la patente WO 98/39376.

Un derivado de un agente reticulante se puede unir al polímero que contiene nitrógeno, lo que hace posible crear enlaces con polímeros que contienen nitrógeno y/o fibras celulósicas. Los derivados de un agente reticulante pueden derivar de epihalohidrinatas, por ejemplo se pueden usar epiclorhidrina, diepóxidos, diacrilatos, dimetacrilatos, diacrilamidas y dimetacrilamidas, o sus mezclas o derivados. Preferiblemente el agente reticulante se deriva de epiclorhidrina.

Según una realización preferida, el polímero catiónico que contiene nitrógeno es o bien una resina de poliaminoamida-epiclorhidrina o bien una resina de poliamina-epiclorhidrina que tiene cadenas secundarias hidrófobas saturadas. Convenientemente, al menos 10% y preferiblemente hasta aproximadamente 100% de los átomos de nitrógeno de la resina catiónica comprenden grupos catiónicos. Convenientemente, hasta 100% de los átomos de nitrógeno de la resina comprenden grupos hidrófobos, preferiblemente hasta 50%, y lo más preferiblemente 5-30%. Convenientemente, la composición acuosa tiene un contenido de sólidos de 5-50 por ciento en peso.

La invención se refiere, además, a una resina de reforzamiento en húmedo como se describió antes.

La invención se refiere también al uso para la producción de papel, preferiblemente papel tisú, de la resina y el agente de reforzamiento en húmedo para papel, como se describió antes. El uso comprende la adición de la resina o agente a una suspensión acuosa que contiene fibras celulósicas. La cantidad de resina añadida a las fibras celulósicas secas puede ser en proporciones cualquiera, convenientemente 1-70, preferiblemente 5-50, más preferiblemente

15-50, y lo más preferiblemente 25-50 kg/tonelada de fibras celulósicas secas. Convenientemente, el gramaje del papel producido es menor que aproximadamente 70 g/m², preferiblemente menor que aproximadamente 60 g/m², y lo más preferiblemente menor que 40 g/m². Preferiblemente, la resina y el agente de reforzamiento en húmedo para papel se producen como dispersiones acuosas que comprenden la resina, agua y partículas emulsionadas. Luego, la dispersión se puede añadir a una suspensión celulósica acuosa para tratar las fibras celulósicas formadoras de papel. La resina y el agente de reforzamiento en húmedo para papel también se pueden añadir al papel producido y, de ese modo, proporcionar un tratamiento superficial del papel. Además, la adición de la resina o agente de reforzamiento en húmedo se puede hacer junto con cualquier otro producto químico conocido en la técnica convencionalmente usado en la producción de papel, por ejemplo agentes de encolado, ablandadores, ayudas de retención, agentes deshidratantes, agentes de reforzamiento en seco, agentes de control de carga u otros productos químicos convencionales cualquiera, por ejemplo guares, carboximetilcelulosa, poliacrilamida, poliestireno. Además, a ello se pueden añadir materiales de carga convencionales, por ejemplo arcilla, carbonato cálcico, dióxido de titanio, talco, silicato de aluminio, sulfato cálcico, silicato cálcico u otros descritos en la patente WO 97/37080. Además, el agente de reforzamiento en húmedo se puede añadir a la suspensión que contiene fibra celulósica en cualquier proporción. Antes de que se añada la resina o agente de reforzamiento en húmedo a una suspensión celulósica acuosa, la dispersión acuosa que contiene la resina o agente se puede someter a separación de subproductos tóxicos por medio de intercambio iónico, electrodiálisis, tratamiento enzimático, filtración, separación por vapor de agua o similar, con el fin de no añadir a la suspensión celulósica ningún producto tóxico, por ejemplo cloropropanodiol, dicloropropanol. Estos métodos se describen además, por ejemplo, en las patentes EP-666242 A1, EP-510987 A1 y WO 92/22601.

La invención se refiere además a un procedimiento para la producción de papel, preferiblemente papel tisú, que comprende la adición a una suspensión celulósica acuosa de una resina y/o un agente de reforzamiento en húmedo para papel como aquí se describe y ejemplifica. La invención también se refiere a un papel, preferiblemente papel tisú, que comprende una resina y/o un agente de reforzamiento en húmedo como aquí se describe y ejemplifica. Generalmente, por papel tisú se entiende artículos tales como tisúes faciales, manuales y de tocador usados como productos de cuidado personal, que comprenden dos elementos clave: un substrato formado por un material planar comúnmente conocido como papel tisú y un emoliente que se soporta mediante el substrato. En este contexto, el papel tisú también comprende aplicaciones para uso doméstico e industrial, tales como limpieza de objetos por medio de rollos de cocina o similares. Generalmente, el papel tisú se produce a partir de una suspensión acuosa de fibras celulósicas, suspensión a la que se han añadido agentes de reforzamiento en húmedo. Después de eso, la suspensión acuosa que contiene fibra celulósica se deshidrata convenientemente hasta una consistencia entre aproximadamente 7 y 25% de agua, convenientemente por medio de deshidratación por vacío y operaciones de prensado tales como las que usan miembros mecánicos antagonísticos, por ejemplo rodillos cilíndricos, para obtener una red que contiene fibra celulósica húmeda. La red deshidratada se prensa después durante la transferencia y se seca convenientemente mediante un aparato de tambor de chorro, conocido en la técnica como secador Yankee. También se puede aplicar vacío a la red, así como múltiples tambores de secado Yankee, con lo que se incurre opcionalmente en un prensado adicional entre los tambores, formando de ese modo estructuras de papel tisú. El substrato, o bien puede consistir en una capa única de papel tisú, o bien puede comprender una estratificación de dos o más capas de papel tisú. En ambos casos, puesto que el substrato se forma de papel tisú, se observa que es relativamente delgado en comparación con sus dimensiones en su plano principal. Como material planar relativamente delgado, el substrato tendrá dos superficies principales. Cuatro importantes atributos físicos de papeles tisú son su resistencia, su tersura, su absorbencia, particularmente para sistemas acuosos, y su resistencia reticular, particularmente su resistencia reticular cuando están húmedos, como se describe además en la patente WO 95/01478. Los métodos de producción para producir papel tisú se describen además en la patente WO 95/01478. Aplicaciones o usos más específicos de papel tisú incluyen recibir y contener descargas procedentes del cuerpo humano, que se pueden usar para limpiar porciones del cuerpo humano para separar sustancias de allí, y que se pueden usar para depositar materiales acto seguido. Convenientemente, la resina o agente de reforzamiento en húmedo para papel de la invención tiene cadenas secundarias hidrófobas que contienen 6-40 átomos de carbono, preferiblemente 8-40 átomos de carbono. Las cadenas secundarias hidrófobas pueden derivar de (met)acrilatos, (met)acrilato de alqueno, alquil(met)acrilamidas, ésteres, éteres, diazocompuestos, ácidos carboxílicos, anhídridos ácidos, epóxidos, alquil-sulfonatos, alquil-sulfatos, y sus mezclas o derivados, que contienen un grupo hidrófobo, preferiblemente de (met)acrilatos de alquilo, alquil(met)acrilamidas, alquil-sulfonatos, alquil-sulfatos, diazocompuestos, éteres o epóxidos, o sus mezclas, y lo más preferiblemente de (met)acrilatos de alquilo, alquil(met)acrilamidas o sus mezclas. Otras cadenas secundarias hidrófobas adecuadas pueden derivar de anhídridos succínicos sustituidos que contienen un grupo seleccionado de dímeros o multímeros de alquilo, alqueno, aralquilo o aralqueno, y ceteno. Ejemplos adicionales de cadenas secundarias hidrófobas adecuadas pueden derivar de los compuestos hidrófobos descritos, por ejemplo, en las patentes WO 98/39376 y US 9.922.243. Convenientemente, el gramaje del papel tisú producido es menor que aproximadamente 70 g/m², preferiblemente menor que aproximadamente 60 g/m², y lo más preferiblemente menor que 40 g/m². La cantidad de resina o agente añadida a una cierta cantidad de fibras celulósicas secas puede ser en proporciones cualquiera, convenientemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 70 kg/tonelada de fibras celulósicas secas, preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 50, más preferiblemente de aproximadamente 15 a aproximadamente 50, y lo más preferiblemente de aproximadamente 25 a aproximadamente 50 kg/tonelada de fibras celulósicas secas. Según una realización preferida, en combinación con la resina o agente de reforzamiento en húmedo para papel de la invención se añade un agente de reforzamiento en seco adicional, por ejemplo almidón, guar, carboximetilcelulosa (CMC), o un agente de reforzamiento en seco sintético tal como una poliacrilamida aniónica o anfótera, incluso aunque el nivel de adición de la resina o agente de reforzamiento en húmedo para papel de la invención, a la suspensión celulósica acuosa, sea de aproximadamente 5 a aproximadamente 50 kg/tonelada de fibras celulósicas secas. Con el fin de ajustar una adecuada resistencia en seco del papel tisú producido, una persona experta en la técnica puede seleccionar una resina o agente de reforzamiento en húmedo hidrófobo adecuados para obtener un papel tisú

ES 2 285 037 T3

deseable, mientras que la resistencia en húmedo del papel tisú se puede controlar mediante la adición a la suspensión acuosa de un cantidad apropiada de resina o agente. De ese modo, se puede conseguir fácilmente un papel tisú que tiene una resistencia en húmedo relativa alta.

5 Ejemplo 1

(Comparativo)

10 Reacción de una poliaminoamida (de aquí en adelante también llamada PAIM) (producida a partir de ácido adípico y dietilentriamina) con un compuesto hidrófobo (adición vinílica): 240 g (0,60 amino-equivalentes molares) de PAIM (solución en agua al 53%) y 27,3 g (0,15 moles) de acrilato de 2-etilhexilo (2-EHAc) se calentaron a 80°C durante 6 horas y 30 minutos. Posteriormente, se añadieron 176 g de agua y se enfrió la solución a la temperatura ambiente. La conversión de acrilato fue: 99,7%.

15 307 g de la solución de PAIM hidrofobizada anterior se hicieron reaccionar con 30 ml de epiclorhidrina (ECH), a 6°C durante 6 minutos. Posteriormente, la temperatura se aumentó hasta alcanzar 20°C. Luego, la temperatura se aumentó hasta 50°C y se alcanzó una viscosidad de 120 mPa·s, después de lo cual se añadieron 155 ml de agua y se ajustó la temperatura a 65°C para permitir que la viscosidad alcanzara 120 mPa·s. La reacción se finalizó mediante la adición de 11 ml de ácido sulfúrico (50%), ajustando el pH a 3,5.

20 Polimerización en emulsión: La relación de resina a estireno fue 1:2. Se purgó con nitrógeno una solución de 47 g de la resina de reforzamiento en húmedo producida antes, 104 g de agua y 1,5 ml de desespumante (solución en agua al 10%). Luego, la temperatura se aumentó a 50°C, después de lo cual se añadieron a la solución 0,5 g de Wako VA 044 y 1 ml de estireno. 10 minutos después, se añadió estireno adicional (cantidad total: 25 g). Después de 5 horas a 50°C, la temperatura se aumentó a 70°C, temperatura a la que se mantuvo la solución durante una hora.

Ejemplo 2

(Comparativo)

30 Reacción de una poliaminoamida (PAIM) con un acrilato de 2-etilhexilo (2-EHAc) (adición vinílica): 82 g (0,20 amino-equivalentes molares) de PAIM (solución en agua al 52%), 1,84 g (0,01 moles) de acrilato de 2-etilhexilo (2-EHAc) y 43 g de agua se calentaron a 80°C durante 2 horas. Conversión de acrilato: 98,9%.

35 Se añadieron 15,4 ml de epiclorhidrina (ECH) a 125 g de la solución de PAIM hidrofobizada anterior, a 6°C durante 6 minutos. Posteriormente, la temperatura se aumentó hasta que se alcanzaron 20°C. Luego, la temperatura se aumentó hasta 65°C y se alcanzó una viscosidad de 120 mPa·s, después de lo cual se añadieron 86 ml de agua. La temperatura se elevó a 65°C y se mantuvo en 65°C hasta que la viscosidad alcanzó 120 mPa·s. La reacción se finalizó mediante la adición de 11 ml de ácido sulfúrico (50%), ajustando el pH a 3,5.

40 Polimerización en emulsión: La relación de resina/estireno fue 1:0,5. Se purgó con nitrógeno una solución de 88,5 g de la resina de reforzamiento en húmedo anterior, 92 g de agua y 1,5 ml de desespumante (solución en agua al 10%). La temperatura se aumentó a 45°C. Se añadieron 0,04 g de Wako VA 044 y 2 ml de estireno, después de lo cual la temperatura se elevó a 50°C. Después de 10 minutos, se añadió estireno adicional (cantidad total: 12 g). Después de 3 45 horas a 50°C, la mezcla de reacción se enfrió a la temperatura ambiente.

Ejemplo 3

(Comparativo)

50 260 g (0,65 amino-equivalentes molares) de PAIM (solución en agua al 53%) (poliaminoamida, PAIM) y 25%, 41,0 g (0,16 moles) de acrilato de dodecilo (adición vinílica) se calentaron a 80°C durante 4 horas y 30 minutos. Posteriormente, se añadieron 211 g de agua, después de lo cual la mezcla se enfrió a la temperatura ambiente.

55 Luego, se hicieron reaccionar 302 g de la PAIM hidrofobizada anterior con 30 ml (0,20 moles) de epiclorhidrina (ECH), a 6°C durante 4 minutos. Posteriormente, la temperatura se aumentó hasta que se alcanzaron 20°C. Luego, la temperatura se aumentó hasta 50°C y se alcanzó una viscosidad de 120 mPa·s. Luego, se añadieron 185 ml de agua y la temperatura se elevó a 65°C, y se mantuvo a esa temperatura hasta que la viscosidad alcanzó 120 mPa·s. La reacción se finalizó mediante la adición de 10 ml de ácido sulfúrico (50%), ajustando el pH a 3,5.

60 Polimerización en emulsión: La relación de resina/estireno fue 1:1. Se purgó con nitrógeno una solución de 75,0 g de la resina de reforzamiento en húmedo anterior, 100 ml de agua y 1 ml de desespumante (solución en agua al 10%). La temperatura se aumentó a 50°C, después de lo cual se añadieron 30 mg de Wako VA 044 y 1 ml de estireno. Después de 10 minutos, se añadió estireno adicional (cantidad total: 20,5 g). Después de 5 horas a 50°C, la temperatura se aumentó a 70°C y se mantuvo a esa temperatura durante una hora.

ES 2 285 037 T3

Ejemplo 4

(Comparativo)

5 En la polimerización en emulsión, se usó acrilato de butilo en lugar de estireno. Se purgó con nitrógeno una solución de 75,0 g de la resina de reforzamiento en húmedo del ejemplo 3 (13% de sólidos), y 1,5 g de desespumante (solución en agua al 10%). La temperatura se aumentó a 45°C. Luego, se añadieron 0,03 g de Wako VA 044 y 2 ml de acrilato de butilo, después de lo cual la temperatura se aumentó a 50°C. Después de diez minutos, se añadió estireno (cantidad total: 14,2 ml). Después de 2 horas y 50 minutos a 50°C, la temperatura se aumentó a 70°C y se mantuvo a esa temperatura durante una hora.

Ejemplo 5

(Comparativo)

15 Para hidrofobizar PAIM se usó 25% de acrilato de 2-etilhexilo.

Polimerización en emulsión: Se purgó con nitrógeno una solución de 121 g de la resina de reforzamiento en húmedo del ejemplo 1 (28% de sólidos), 131 g de agua y 1 ml de desespumante (solución en agua al 10%). La temperatura se aumentó a 45°C. Se añadieron 0,04 g de Wako VA 044 y 2 ml de una mezcla monómera (estireno:acrilato de 1,6-hexanodiol = 0,375:0,125), después de lo cual la temperatura se aumentó a 50°C en 10 minutos. Posteriormente, se añadió la mezcla monómera (cantidad total: 17 g). Después de 3 horas a 50°C, la mezcla de reacción se enfrió a la temperatura ambiente.

Ejemplo 6

(Comparativo)

30 Para hidrofobizar PAIM se usó 25% de acrilato de 2-etilhexilo. Se usó una mezcla monómera de estireno con acrilato de t-butilo (0,45:0,05).

35 Polimerización en emulsión: Se purgó con nitrógeno una solución de 121 g de la resina de reforzamiento en húmedo del ejemplo 1 (28% de sólidos), 131 g de agua y 1 ml de desespumante (solución en agua al 10%). La temperatura se aumentó a 45°C. Luego, se añadieron 0,04 g de Wako VA 044 y 2 ml de una mezcla monómera (estireno:acrilato de t-butilo = 0,45:0,05), y la temperatura se elevó a 50°C en 10 minutos. Posteriormente, se añadió la mezcla monómera (cantidad total: 17,0 g). Después de 3 horas a 50°C, la mezcla de reacción se enfrió a la temperatura ambiente.

Ejemplo 7

40 Se calentaron 630 g (1,67 amino-equivalentes molares) de PAIM (solución en agua al 56%) y 12% (0,2 moles) de acrilato de dodecilo (adición vinílica), durante 6 h a 80°C. Posteriormente, se añadieron 326 g de agua mientras que la mezcla se enfriaba a la temperatura ambiente. La conversión del acrilato fue: >99%.

45 Luego, 1.005 g de la PAIM hidrofobizada anterior se hicieron reaccionar con 155 g (1,68 moles) de epiclorhidrina (ECH) a 6°C durante 4 min. Posteriormente, la temperatura se aumentó hasta alcanzar 20°C. Luego, la temperatura se aumentó hasta 50°C y se alcanzó una viscosidad de 120 mPa·s. Luego, se añadieron 287 ml de agua y la temperatura se elevó a 65°C, y se mantuvo a esa temperatura hasta que la viscosidad alcanzó 100 mPa·s. La reacción se finalizó mediante la adición de 50 ml de ácido sulfúrico (50%) y 513 ml de agua, ajustando el pH a 3,5.

Ejemplo 8

50 Se calentaron 309,5 g (0,81 amino-equivalentes molares) de PAIM (solución en agua al 55%) y 15% (0,12 moles) de cloruro de bencilo (reacción de alquilación), durante 6 h a 60°C. Posteriormente, la mezcla se enfrió a la temperatura ambiente.

55 Luego, 125,5 g de la PAIM hidrofobizada anterior se hicieron reaccionar con 17,7 g (0,19 moles) de epiclorhidrina (ECH) a 6°C durante 4 min. Posteriormente, la temperatura se aumentó hasta alcanzar 20°C. Luego, la temperatura se aumentó hasta 50°C y se alcanzó una viscosidad de 120 mPa·s. Luego, se añadieron 33 ml de agua y la temperatura se elevó a 65°C, y se mantuvo a esa temperatura hasta que la viscosidad alcanzó 100 mPa·s. La reacción se finalizó mediante la adición de 6 ml de ácido sulfúrico (50%), ajustando el pH a 3,5.

Ejemplo 9

65 Se calentaron 350 g (0,91 amino-equivalentes molares) de PAIM (solución en agua al 55%) y 15% (0,14 moles) de 2-etihexil-glicidil éter (reacción de alquilación), durante 7,5 h a 60°C. Posteriormente, la mezcla se enfrió a la temperatura ambiente.

ES 2 285 037 T3

Luego, 130,4 g de la PAIM hidrofobizada anterior se hicieron reaccionar con 17,7 g (0,19 moles) de epiclorhidrina (ECH) a 6°C durante 4 min. Posteriormente, la temperatura se aumentó hasta alcanzar 20°C. Luego, la temperatura se aumentó hasta 50°C y se alcanzó una viscosidad de 120 mPa·s. Luego, se añadieron 33 ml de agua y la temperatura se elevó a 65°C, y se mantuvo a esa temperatura hasta que la viscosidad alcanzó 100 mPa·s. La reacción se finalizó mediante la adición de 5,7 ml de ácido sulfúrico (50%), ajustando el pH a 3,5.

Ejemplo 10

Se calentaron 274 g (0,71 amino-equivalentes molares) de PAIM (solución en agua al 55%) y 3,8% (0,027 moles) de un dímero de alquilceteno (cadenas de C₁₈), durante 6 h a 60°C. Posteriormente, la mezcla se enfrió a la temperatura ambiente.

Luego, 127,2 g de la PAIM hidrofobizada anterior se hicieron reaccionar con 17,7 g (0,19 moles) de epiclorhidrina (ECH) a 6°C durante 4 min. Posteriormente, la temperatura se aumentó hasta alcanzar 20°C. Luego, la temperatura se aumentó hasta 50°C y se alcanzó una viscosidad de 120 mPa·s. Luego, se añadieron 33 ml de agua y la temperatura se elevó a 65°C, y se mantuvo a esa temperatura hasta que la viscosidad alcanzó 100 mPa·s. La reacción se finalizó mediante la adición de 5,7 ml de ácido sulfúrico (50%), ajustando el pH a 3,5.

Ejemplo 11

Se calentaron 274 g (0,71 amino-equivalentes molares) de PAIM (solución en agua al 55%) y 5% (0,036 moles) de un anhídrido alquencil-succínico (cadenas de C₁₈), durante 6 h a 60°C. Posteriormente, la mezcla se enfrió a la temperatura ambiente.

Luego, 124,3 g de la PAIM hidrofobizada anterior se hicieron reaccionar con 17,7 g (0,19 moles) de epiclorhidrina (ECH) a 6°C durante 4 min. Posteriormente, la temperatura se aumentó hasta alcanzar 20°C. Luego, la temperatura se aumentó hasta 50°C y se alcanzó una viscosidad de 120 mPa·s. Luego, se añadieron 33 ml de agua y la temperatura se elevó a 65°C, y se mantuvo a esa temperatura hasta que la viscosidad alcanzó 100 mPa·s. La reacción se finalizó mediante la adición de 5,7 ml de ácido sulfúrico (50%), ajustando el pH a 3,5.

Ejemplo 12

Se calentaron 185,4 g (0,48 amino-equivalentes molares) de PAIM (solución en agua al 54%) y 10% (0,048 moles) de diacrilato de hexanodiol (90%), durante 4,5 h a 80°C. Posteriormente, la mezcla se enfrió a la temperatura ambiente. Conversión del acrilato: >99%.

Luego, 124,0 g de la PAIM hidrofobizada anterior se hicieron reaccionar con 17,7 g (0,19 moles) de epiclorhidrina (ECH) a 6°C durante 4 min. Posteriormente, la temperatura se aumentó hasta alcanzar 20°C. Luego, la temperatura se aumentó hasta 50°C y se alcanzó una viscosidad de 120 mPa·s. Luego, se añadieron 33 ml de agua y la temperatura se elevó a 65°C, y se mantuvo a esa temperatura hasta que la viscosidad alcanzó 100 mPa·s. La reacción se finalizó mediante la adición de 5,7 ml de ácido sulfúrico (50%), ajustando el pH a 3,5.

Ensayo de la solitud

Se prepararon hojas de papel en el conformador de hojas dinámico "Formette". Las materias primas consistieron en 35% de CTPM y 65% de TCF refinado a 25° SR. El papel se curó artificialmente 10 minutos a 105°C, antes de acondicionar el papel según DIN 5312. Se hizo el ensayo de tracción como se describe en DIN 53112. Para el ensayo de tracción en húmedo, el papel se remojó durante 60 minutos a temperatura ambiente. Por razones de comparación, también se proporcionan los datos del papel preparado usando una resina de epiclorhidrina y poliaminoamida convencional. Se ha de destacar que las hojas de papel que se presentan en las Tablas 1-4 siguientes se han ensayado en tres ocasiones diferentes, usando diferentes niveles de adición del agente de reforzamiento en húmedo usado. En los ejemplos 1-6, se añadieron 20 kg de agente de reforzamiento/tonelada de fibras celulósicas. El gramaje fue 55 g/m². En los ejemplos 7-12, el gramaje fue 30 g/m² y los niveles de adición de la resina de reforzamiento en húmedo fueron 15, 20 y 30 kg/tonelada de fibras celulósicas. Como consecuencia de ello, los valores observados de la resistencia relativa varían entre cada ocasión. En cada ocasión se ha medido una resina de referencia, es decir una resina convencional, como se presenta en las Tablas 1-4 siguientes. Como se puede observar en los ejemplos, con los mismos niveles de adición, las resinas y agentes de reforzamiento en húmedo muestran un efecto superior en comparación con la resina convencional usada como referencia.

ES 2 285 037 T3

TABLA 1

Muestra	Índice de tracción en seco, en Nm/g	Índice de tracción en húmedo, en Nm/g	Resistencia en húmedo relativa, en %
Resina convencional	49	13	27
Ejemplo 1 Emulsión de refor- zamiento en húmedo	37	14	37
Ejemplo 2 Emulsión de refor- zamiento en húmedo	51	15	30
Ejemplo 3 Resina de reforza- miento en húmedo	37	12	32
Ejemplo 3 Emulsión de refor- zamiento en húmedo	37	13	34
Ejemplo 4 Emulsión de refor- zamiento en húmedo	33	12	36
Ejemplo 5 Emulsión de refor- zamiento en húmedo	35	11	31
Ejemplo 6 Emulsión de refor- zamiento en húmedo	37	12	33

ES 2 285 037 T3

TABLA 2

Muestra 15 kg/tonelada de papel	Índice de tracción en seco, en Nm/g	Índice de tracción en húmedo, en Nm/g	Resistencia en húmedo relativa, en %
Resina convencional	40,3	9,7	23,9
Ejemplo 7 Resina de reforza- miento en húmedo	31,6	9,3	29,5
Ejemplo 8 Resina de reforza- miento en húmedo	38,3	11,0	28,7
Ejemplo 9 Resina de reforza- miento en húmedo	33,6	9,0	26,7
Ejemplo 10 Resina de reforza- miento en húmedo	40,3	10,7	26,6
Ejemplo 11 Resina de reforza- miento en húmedo	35,3	10,7	30,2
Ejemplo 12 Resina de reforza- miento en húmedo	38,6	10,3	26,7

ES 2 285 037 T3

TABLA 3

Muestra 20 kg/tonelada de papel	Índice de tracción en seco, en Nm/g	Índice de tracción en húmedo, en Nm/g	Resistencia en húmedo relativa, en %
Resina convencional	41,6	10,3	24,8
Ejemplo 7 Resina de reforza- miento en húmedo	31,6	9,3	29,5
Ejemplo 8 Resina de reforza- miento en húmedo	38,0	10,8	28,5
Ejemplo 9 Resina de reforza- miento en húmedo	35,0	10,0	28,6
Ejemplo 10 Resina de reforza- miento en húmedo	39,3	11,0	28,0
Ejemplo 11 Resina de reforza- miento en húmedo	35,0	11	31,4
Ejemplo 12 Resina de reforza- miento en húmedo	37,3	10,7	28,6

ES 2 285 037 T3

TABLA 4

Muestra 30 kg/tonelada de papel	Índice de tracción en seco, en Nm/g	Índice de tracción en húmedo, en Nm/g	Resistencia en húmedo relativa, en %
Resina convencional	40,0	10,7	26,7
Ejemplo 7 Resina de reforza- miento en húmedo	31,6	10,0	31,6
Ejemplo 8 Resina de reforza- miento en húmedo	39,3	11,7	29,7
Ejemplo 9 Resina de reforza- miento en húmedo	34,0	11,0	32,4
Ejemplo 10 Resina de reforza- miento en húmedo	38,3	11,3	29,6
Ejemplo 11 Resina de reforza- miento en húmedo	34,3	11,3	33,0

REIVINDICACIONES

5 1. Un método para preparar un agente de reforzamiento en húmedo, **caracterizado** porque comprende una primera
etapa en la que se hace reaccionar un polímero que contiene nitrógeno con un compuesto hidrófobo que contiene 6-40
átomos de carbono seleccionado de (met)acrilatos de alquilo, alquil(met)acrilamidas, alquil-sulfonatos, alquil-sulfatos,
diazocompuestos, éteres o epóxidos, o sus mezclas, para formar sustituyentes en la cadena secundaria hidrófoba que
contienen 6-40 átomos de carbono, y una segunda etapa en la que se hace reaccionar el polímero que contiene nitrógeno
hidrofobizado obtenido con un agente reticulante para formar una resina catiónica que contiene nitrógeno.

10 2. Un método según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el compuesto hidrófobo es un compuesto saturado,
o un compuesto insaturado, que da lugar a un polímero que contiene nitrógeno que tiene sustituyentes en la cadena
secundaria saturada.

15 3. Una resina de reforzamiento en húmedo para papel, obtenible mediante un método según se define en cualquiera
de las reivindicaciones 1-2.

20 4. Una resina de reforzamiento en húmedo, **caracterizada** porque la resina comprende polímeros catiónicos que
contienen nitrógeno que tienen sustituyentes en la cadena secundaria hidrófoba saturada que contienen 6-40 átomos de
carbono seleccionados de los compuestos derivados de (met)acrilatos de alquilo, alquil(met)acrilamidas, alquil-sulfo-
natos, alquil-sulfatos, diazocompuestos, éteres o epóxidos, o sus mezclas; y grupos derivados de un agente reticulante.

25 5. Un procedimiento para la producción de papel tisú, que comprende la adición a una suspensión celulósica acuosa
de una resina o agente de reforzamiento en húmedo para papel que comprende un polímero catiónico que contiene
nitrógeno que tiene sustituyentes en la cadena secundaria hidrófoba que contienen 6-40 átomos de carbono.

6. Un procedimiento según la reivindicación 5, en el que la resina de reforzamiento en húmedo se añade en una
cantidad de aproximadamente 5 a aproximadamente 50 kg/tonelada de fibras celulósicas secas.

30 7. Un procedimiento según la reivindicación 5, en el que la resina de reforzamiento en húmedo para papel se añade
en una cantidad de aproximadamente 15 a aproximadamente 50 kg/tonelada de fibras celulósicas secas.

8. Un procedimiento según la reivindicación 5, en el que la resina de reforzamiento en húmedo para papel se añade
en una cantidad de aproximadamente 25 a aproximadamente 50 kg/tonelada de fibras celulósicas secas.

35 9. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5-8, en el que se añade un agente de reforzamiento
en seco en combinación con la resina o agente de reforzamiento en húmedo para papel.

40 10. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5-9, en el que el papel tisú producido tiene un
gramaje inferior a aproximadamente 70 g/m².

45 11. Un papel tisú, que comprende una resina o agente de reforzamiento en húmedo para papel que comprende un
polímero catiónico que contiene nitrógeno que tiene sustituyentes en la cadena secundaria hidrófoba que contienen 6-
40 átomos de carbono.

12. Un papel tisú según la reivindicación 11, en el que el papel tisú comprende una resina o agente de reforzamiento
en húmedo para papel en una cantidad de aproximadamente 5 a aproximadamente 50 kg/tonelada de fibras celulósicas
secas.

50 13. Un papel tisú, que comprende una resina o agente de reforzamiento en húmedo para papel obtenible mediante
un método según cualquiera de las reivindicaciones 5-10.

55 14. El uso para la producción de papel de una resina de reforzamiento en húmedo para papel obtenible mediante
un método según cualquiera de las reivindicaciones 1-2.

60

65