



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 305 407**

51 Int. Cl.:
D21H 21/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03252318 .5**

86 Fecha de presentación : **11.04.2003**

87 Número de publicación de la solicitud: **1353010**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **15.10.2003**

54 Título: **Modificador de adhesivo de acresponamiento mejorado y proceso para producir productos de papel.**

30 Prioridad: **12.04.2002 US 372255 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.11.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.11.2008

73 Titular/es: **Georgia-Pacific Consumer Products L.P.**
133 Peachtree Street, N.E.
Atlanta, Georgia 30303, US

72 Inventor/es: **Boettcher, Jeffrey J.;**
Kokko, Bruce J.;
Wendt, Greg A.;
Clungeon, Nancy S.;
Post, Elroy W.;
Luu, Phuong V. y
Worry, Gary L.

74 Agente: **Tomás Gil, Tesifonte Enrique**

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

Modificador de adhesivo de acresponamiento mejorado y proceso para producir productos de papel.

5 La presente invención se refiere al uso de al menos un complejo de amonio cuaternario que comprende al menos una amida no cíclica como modificador para un adhesivo de crespado para producir papel crespado. Más particularmente, un método de uso del modificador para ablandar el adhesivo de crespado dando como resultado un producto crespado que tenga un crepé más uniforme y una operación de crespado que sea estable. Finalmente, la presente invención se refiere a usar un adhesivo de crespado modificado con al menos un complejo de amonio cuaternario complejo que
10 comprende al menos una amida no cíclica para producir un producto de papel mejorado.

EP 052571 A1 expone un nuevo compuesto cuaternario, composiciones de reblandecimiento de tejido basadas en el mismo y proceso para su preparación.

15 La blandura de un producto de papel, tal como un pañuelo de papel o toalla, es un atributo deseable. La blandura, como la resistencia y la absorbencia, desempeña un papel clave en la preferencia del consumidor. La blandura está relacionada tanto con la masa del producto como con las características de la superficie. La blandura es la sensación táctil percibida por un usuario cuando toca y sostiene el producto de papel.

20 El papel es fabricado por lo general por suspensión de fibras celulósicas de longitud apropiada en un medio acuoso y retirando luego la mayor parte del agua de la banda. El papel deriva parte de su integridad estructural de la disposición mecánica de las fibras celulósicas en la banda, pero la mayor parte, con diferencia, de la resistencia del papel es derivada de enlace de hidrógeno, el cual enlaza las fibras celulósicas al otro. El grado de resistencia impartido por este enlace interfibrilar, mientras que sea necesario para la utilidad del producto, resulta en una ausencia de blandura percibida que es perjudicial para la aceptación del consumidor. US 5,373,087 divulga polímeros de poliaminas insaturados y procesos para producirlos y papeles producidos usando polímeros de este tipo incluidos papeles preferiblemente que
25 tengan resistencia en húmedo mejorada.

Un método de aumentar la blandura del papel es cresponándolo. El crespado, por rotura de un número significativo
30 de enlaces interfibrilares, aumenta la blandura percibida del producto resultante. El crespado es un proceso que es muy conocido en la técnica. El crespado es el proceso de reducir mecánicamente una estructura fibrosa en la dirección de la máquina para aumentar la masa, la extensión, y la blandura. El crespado se utiliza para retirar una banda fibrosa de una estructura de secado, tal como un secador Yankee. US 3,640,84' 1 divulga un método para controlar la adhesión del papel sobre el secador Yankee con poliamidas y productos resultantes. La banda fibrosa es adherida al secador y
35 es retirada del secador usando una cuchilla de crespado flexible. La cuchilla de crespado puede estar hecha de metal, cerámica u otros materiales. El grado en que la banda se adhiere al secador es un factor en la determinación de cómo de uniforme será el crespado y, por tanto, la masa, la extensión, y la blandura de la banda crespada.

Medios adyuvantes para el crespado son aplicados a una superficie del secador de crespado para facilitar el proceso
40 de adhesión/crespado. El nivel de adhesión es importante, puesto que se refiere al control de la banda desde la cuchilla de crespado a la bobina sobre una máquina de papel. Las bandas de papel no adheridas suficientemente a una superficie del secador de crespado son difíciles de controlar y pueden provocar arrugas y entretejadura de la banda en el rollo principal. Cuando una banda se entreteje en la bobina, los bordes del rollo principal son irregulares. Las bandas crespadas insuficientemente no sólo afectan la fiabilidad de la operación de fabricación de papel, sino que también
45 pueden provocar que roturas de la hoja y dificultades en la conversión de la hoja base en rollos de producto acabado de toalla o pañuelo de papel.

El nivel de adhesión de una banda a una superficie del secador de crespado es importante, puesto que se refiere a la transferencia de calor desde la superficie del secador a la banda y, en última instancia, afecta a la velocidad de secado.
50 En consecuencia, niveles más elevados de adhesión permiten a una banda secarse más rápidamente, permitiendo así a la máquina de papel funcionar a velocidades más elevadas.

Una banda secada a través de aire tiende a tener una adhesión más escasa a una superficie de secador de crespado que una banda prensada en húmedo de manera convencional. Hay varias razones para este fenómeno. En primer lugar,
55 las bandas secadas a través de aire contactan con la superficie de un secador de crespado a niveles de contacto inferiores, puesto que la banda es transferida a la superficie del secador de crespado con un tejido de área de articulación limitada, mientras que una banda prensada en húmedo de manera convencional es prensada más uniformemente con un fieltro contra la superficie del secador. En segundo lugar, las bandas secadas a través de aire son transferidas a una superficie de secador de crespado a niveles de sequedad más elevados, mientras que las bandas prensadas en húmedo de manera convencional son transferidas a niveles de sequedad inferiores. El nivel de sequedad inferior facilita
60 contacto más íntimo de la banda con la superficie del secador y, por lo tanto, mejor adhesión.

Es importante que el embalaje del adhesivo de crespado tenga la blandura/flexibilidad adecuadas para permitir la adhesión de la hoja para permitir todavía a la cuchilla raspadora mantener una superficie de secador de crespado
65 limpia. Si el adhesivo se vuelve demasiado duro y se produce eliminación incompleta de adhesivo de la superficie de crespado, partes de la banda pueden permanecer adheridas a la superficie de secador de crespado. Cuando partes de la banda permanecen adheridas al secador de crespado, a menudo resultan defectos en la banda, lo cual puede conducir a la larga a productos de mala calidad y roturas en la banda en el paso abierto entre la cuchilla de crespado y la bobina.

ES 2 305 407 T3

La acumulación excesiva de adhesivo de crespado sobre la superficie del secador de crespado es otro problema asociado con el uso de materiales adhesivos de crespado. La acumulación excesiva de materiales adhesivos de crespado sobre una superficie de secador de crespado produce secadores vetados. Las vetas sobre el secador fijan sólidamente el perfil de adhesión en la dirección transversal (CD), dirección de la anchura, de una máquina de papel, resultando a menudo en bobinas con bultos o arrugas. El remedio usual para este tipo de situación sería cambiar cuchillas de crespado, conduciendo a la situación costosa de desperdicios sobre la máquina de papel y la sustitución de cuchillas de crespado costosas. De forma alternativa, las vetas del revestimiento pueden ser controladas a través del uso de una cuchilla limpiadora, la cual está posicionada a la derecha después de la cuchilla de crespado sobre un secador de crespado. La cuchilla limpiadora también ha de ser cambiada frecuentemente para controlar las vetas y la acumulación excesiva de adhesivo.

Para prevenir la acumulación de adhesivo, los adhesivos de crespado han de proporcionar niveles adecuados de pegajosidad, incluso ser suficientemente blandos para ser eliminados por la cuchilla de crespado. La presente invención puede prever un embalaje del adhesivo de crespado modificado que proporcione los niveles adecuados de pegajosidad, incluso que sea suficientemente blando para ser retirado por la cuchilla de crespado. Como resultado, el embalaje del adhesivo de crespado prevé una operación de crespado estable. Asimismo, la presente invención divulga un adhesivo de crespado modificado que forma un producto de papel crespado más uniforme mejorado. El adhesivo de crespado modificado previsto por el uso según la presente invención incluye al menos un complejo de amonio cuaternario que comprenda al menos una amida no cíclica. La presente invención se basa en el descubrimiento de que los modificadores que comprenden un complejo de amonio cuaternario que comprenda al menos una amida no cíclica pueden afectar beneficiosamente las características adhesivas de un adhesivo de crespado y, por lo tanto, afectarán beneficiosamente la estructura del tejido encrespado final y el proceso de fabricación de papel.

La presente invención prevé un adhesivo de crespado mejorado que puede permanecer más blando y más pegajoso a través de la adición de un modificador de crespado, especialmente para tejidos crespados en condiciones de humedad bajas.

Conforme a la presente invención, se prevén usos y métodos tal y como se expone en las reivindicaciones más adelante. Según un aspecto de la invención, se prevé el uso de complejo de amonio cuaternario que comprenda al menos una amida no cíclica en la modificación de una composición adhesiva de crespado.

El adhesivo de crespado puede comprender un aditivo acuoso de alcohol polivinílico y una resina de poliamida hidrosoluble.

Según un segundo aspecto de la invención, se prevé un método de producir un tejido celulósico que comprende los pasos de: modificar una composición adhesiva de crespado por el uso de un complejo de amonio cuaternario que comprenda al menos una amida no cíclica, formar una banda naciente sobre un tejido foraminoso, aplicar a un cilindro de crespado rotatorio dicha composición adhesiva de crespado modificada, y prensar la banda celulósica contra el cilindro de crespado para causar transferencia de la hoja y adhesión de la banda a la superficie del cilindro.

En algunos métodos, el adhesivo de crespado comprende un aditivo acuoso de alcohol polivinílico y una resina de poliamida hidrosoluble.

En algunas formas de realización del segundo aspecto de la presente invención, tras formar la banda creciente sobre el tejido foraminoso, el método comprende además transferir la banda creciente de un tejido foraminoso a otro tejido de secado a través de aire foraminoso, secar parcialmente la banda a un nivel de materias sólidas de desde el 40% de materias sólidas al 98% de materias sólidas sobre dicho tejido de secado a través de aire, aplicar al cilindro de crespado rotatorio la composición adhesiva de crespado modificada y, tras ello, prensar la banda celulósica contra el cilindro de crespado para causar transferencia de la hoja y adhesión de la banda a la superficie del cilindro.

En algunos métodos que materializan la invención, el adhesivo de crespado comprende un aditivo acuoso de alcohol polivinílico y una resina de poliamida hidrosoluble.

En otros métodos que materializan la invención, el adhesivo de crespado puede comprender un aditivo acuoso de alcohol polivinílico y una resina de poliamida hidrosoluble, y el método para cresponear una banda celulósica puede comprender el paso de formar una banda creciente a partir de una pasta de papel de fibra acuosa sobre un tejido foraminoso; transferir la banda creciente desde un tejido foraminoso a otro tejido de secado a través de aire foraminoso a un nivel de crepé del tejido del 0% al 25%; prensar la banda celulósica contra el cilindro de crespado para causar transferencia de la hoja desde el tejido de secado a través de aire foraminoso y adhesión del tejido a la superficie del cilindro; secar la banda celulósica sobre el cilindro de crespado a desde el 92% de materias sólidas hasta el 99% de materias sólidas; retirar la banda de la superficie del cilindro de crespado con una cuchilla rascadora con un nivel de crepé residual de desde el -7% al 30%; y envolver la banda en una bobina.

Algunos métodos para cresponear una banda celulósica comprenden formar una banda creciente a partir de una pasta de papel de fibra acuosa sobre un tejido foraminoso; transferir la banda creciente desde un tejido foraminoso a otro tejido de secado a través de aire foraminoso a un nivel de crepé del tejido del 0% al 25%; secar parcialmente la banda a un nivel de materias sólidas del 40% de materias sólidas al 98% de materias sólidas sobre dicho tejido de secado a través de aire; aplicar a un cilindro de crespado rotatorio un adhesivo de crespado que comprenda una mezcla

ES 2 305 407 T3

acuosa de alcohol polivinílico, una resina de poliamida hidrosoluble, al menos una sal de circonio y un modificador de complejo de amonio cuaternario que comprenda al menos una amida no cíclica; prensar la banda celulósica contra el cilindro de crespado para causar transferencia de la hoja desde el tejido de secado a través de aire foraminoso y adhesión de la banda a la superficie del cilindro; secar la banda celulósica sobre el cilindro de crespado a del 92% de materias sólidas al 99% de materias sólidas; retirar la banda de la superficie del cilindro de crespado con una cuchilla rascadora con un nivel de crepé residual de desde el -7% al 30%; y envolver la banda en una bobina.

Según un tercer aspecto de la invención, se prevé un método de producir papel que comprende los pasos de: modificar una composición adhesiva de crespado mediante el uso de un complejo de amonio cuaternario que comprenda al menos una amida no cíclica; aplicar a un cilindro de crespado dicha composición adhesiva de crespado modificada; crespado una banda fibrosa desde el cilindro de crespado; y producir un producto de papel a partir de dicha banda fibrosa.

El adhesivo de crespado comprende un aditivo acuoso de alcohol polivinílico y una resina de poliamida hidrosoluble.

Debe entenderse que tanto la descripción general precedente como la siguiente descripción detallada son sólo ejemplares y explicativas y no son restrictivas de la invención, tal y como se reivindica.

Los dibujos anexos, que están incorporados y constituyen una parte de esta memoria, ilustran formas de realización de la invención, y junto con la descripción sirven para explicar los principios de la invención.

En los dibujos:

La figura 1 es una ilustración de un proceso de prensado en húmedo convencional; y

La figura 2 es una ilustración de un proceso de secado a través de aire convencional.

Descripción detallada

La presente invención proporciona propiedades de la banda de papel absorbentes y operabilidad de la máquina de papel a través del uso de un modificador de adhesivo de crespado. Una banda de papel absorbente como se define aquí incluye papel higiénico, toallas de papel, servilletas de papel, escobillas, y pañuelo de papel facial. El peso base de tales productos y sus hojas base están en el intervalo de 13 g/m² (8 libras/3.000 pies²) a 81 g/m² (50 libras/3.000 pies²).

El papel absorbente puede ser producido por un método que materializa la invención, el cual usa cualquier método conocido de secado. Los métodos de secar más comunes son (I) prensado en húmedo convencional (CWP) y (II) secado a través de aire (TAD). En un proceso y aparato de prensado en húmedo convencionales (10), tal y como está ejemplificado en la figura 1, una pasta de papel es suministrada desde una caja de género (no mostrada) en conductos (40, 41) a cámaras de caja de cabeza (20, 20'). Una banda (W) es formada sobre un formador de cable convencional (12), soportado por rodillos (18, 19), a partir de lechada o pasta líquida, agua y otros productos químicos. Los materiales retirados de la banda a través de tejido (12) en la zona de formación son devueltos al silo (50), desde el recogedor (22) a través del conducto (24). La banda es entonces transferida a un fieltro o tejido en movimiento (14), soportada por un rodillo (11) para secar y prensar. Los materiales eliminados de la banda durante el prensado o de la caja Uhle (29) son recogidos en el recogedor (44) y suministrados al conducto de aguas de vertido (45). La banda es entonces prensada por el rodillo de prensa de succión (16) contra la superficie de un cilindro secador Yankee (26), la cual es calentada para provocar que el papel se seque sustancialmente sobre la superficie del cilindro. Aunque no se muestra en la figura 1, podría usarse una prensa de zapata en lugar del rodillo de prensa de succión para prensar el papel contra la superficie de un cilindro secador Yankee rotatorio (26). La humedad dentro de la banda cuando es colocada sobre la superficie del Yankee provoca que la banda se transfiera a la superficie. Los niveles de sequedad de la hoja inmediatamente después del rodillo de prensa de succión están en el intervalo del 30% al 50% de sequedad. El adhesivo líquido, al que a menudo se hace referencia como adhesivo de crespado, puede ser aplicado a la superficie del secador para proporcionar adherencia considerable de la banda a la superficie de crespado. La banda es entonces crespada desde la superficie con una cuchilla de crespado (27) o un rodillo equipado con un tejido. Los detalles del crespado por rodillo son descritos de manera general en las patentes estadounidenses n° 5,223,092 y 5,314,584. La banda crespada es entonces pasada opcionalmente entre rodillos de calandria (no mostrados) y enrollada sobre el rodillo (28) antes de operaciones de conversión posteriores, por ejemplo, estampado.

Una banda puede estar sometida de forma alternativa a deformación al vacío sobre un tejido de impresión, sola o junto con otros procesos de deformación física, y una etapa de secado, la cual seque la banda a un contenido en materias sólidas de al menos el 30% sin la necesidad de compresión física global. A este tipo de proceso se le hace referencia convencionalmente como proceso de secado a través de aire o proceso TAD. Este proceso se describe de manera general en las patentes estadounidenses n° 3,301,746, de Sanford *et al.* y 3,905,863, de Ayers.

Como ejemplo, en la figura 2 está ilustrado un proceso TAD convencional. En este proceso, las fibras son suministradas desde una caja de cabeza (10) a un conjunto de convergencia de alambres de formación (20, 30). En esta disposición de formación de alambres gemelos se elimina agua de la banda por fuerzas centrífugas y por medios de vacío. La banda naciente húmeda es transferida limpiamente al alambre de formación (30) a través de la caja Uhle

(40). La banda puede ser procesada opcionalmente para eliminar agua mediante caja de vacío (50) y carcasa de vapor (60). La banda es arrastrada formando el tejido (30) hasta que es transferida a un tejido TAD (70) en la confluencia (80) mediante una zapata de recogida en vacío (90). La banda es desecada a continuación en la caja de desecación (100) para aumentar las materias sólidas de la banda. Además, la eliminación de agua de la banda, la zapata de recogida en vacío (90) y la caja de desecación (100) inundan la banda en el tejido TAD (70) causando características de masa y de absorbencia.

Otras mejoras en la masa y la absorbencia pueden obtenerse poniendo en funcionamiento la velocidad de la sección de formación (es decir, las velocidades de los tejidos de formación 20 y 30) más rápida que la velocidad del tejido TAD (70). A esto se hace referencia como crespado del tejido. El crespado del tejido es definido matemáticamente como la diferencia en velocidad entre el formador y el secador a través de aire dividida por la velocidad del secador a través de aire expresada como porcentaje. De esta manera, la banda es inundada y formada en húmedo en el tejido creando masa y absorbencia. La cantidad de crepé de tejido puede ser del 0% al 25%. El grosor creado conformando en seco es más efectivo en la generación de absorbencia (es decir, menos colapso estructural) que el grosor creado en el estado seco, por ejemplo, mediante estampado convencional.

La banda es entonces llevada sobre el tejido TAD (70) a una unidad de secado (110), donde aire calentado es pasado tanto a través de la banda como del tejido para aumentar el contenido en materias sólidas de la banda. Por lo general, la banda está seca del 30 al 95% tras salir de la unidad de secado (110). En un proceso, la banda puede ser retirada directamente del tejido TAD (70) en un proceso no crespado. En la forma de realización mostrada en la Figura 2, la banda es transferida desde el tejido TAD (70) al cilindro secador Yankee (130) y es crespada desde el cilindro del secador (130) a través de la cuchilla de crespado (150), produciendo así un producto crespado.

Con referencia a la Fig. 2, el adhesivo de crespado es aplicado a la superficie del secador Yankee para proporcionar adhesión notable de la banda a la superficie de crespado. La banda es entonces crespada desde la superficie con una cuchilla de crespado (150). La banda crespada es entonces pasada opcionalmente entre rodillos de calandria (160) y enrollada sobre el rodillo (170) antes de posteriores operaciones de conversión (por ejemplo, estampado). La velocidad de la bobina puede ser más rápida o más lenta que la velocidad del secador Yankee. El nivel de crespado es definido como la diferencia de velocidad entre el Yankee y la bobina dividida por la velocidad del Yankee expresada como porcentaje. Es conocido que la acción de la cuchilla de crespado sobre el papel provoca que una parte de los enlaces interfibrilares dentro del papel sean separados por la acción de aplastamiento mecánico de la cuchilla contra la banda mientras que está siendo conducida a la cuchilla. No obstante, se forman enlaces interfibrilares bastante fuertes interfibrilares de pasta de madera durante el secado de humedad de la banda.

Una banda de papel absorbente puede ser producida por dispersión de fibras en lechada acuosa y depósito de la lechada acuosa sobre el alambre de formación de una máquina de fabricación de papel. Se puede usar cualquier esquema de formación reconocido por la técnica. Por ejemplo, una lista extensa pero no exhaustiva incluye un formador ajustable, un formador de alambres gemelos de arrollamiento en C, un formador de alambres gemelos de arrollamiento en S, un formador con rodillos de pared de succión, un formador Fourdrinier, o cualquier otra configuración de formación reconocida por la técnica. El aparato de formación particular no es decisivo para el éxito de la presente invención. La banda puede ser formada o estratificada homogéneamente. Cuando se forma una banda homogéneamente, las reservas en las diversas cámaras de caja de cabeza son de composición diferente. El tejido de formación puede ser cualquier elemento foraminoso reconocido por la técnica, incluidos los tejidos de capa única, los tejidos de doble capa, los tejidos de triple capa, los tejidos de fotopolímeros, y similares. Una lista no exhaustiva de tejidos de formación para uso en formas de realización de la presente invención incluyen las patentes estadounidenses n° 4,157,276, 4,605,585, 4,161,195, 3,545,705, 3,549,742, 3,858,623, 4,041,989, 4,071,050, 4,112,982, 4: 149,571, 4,182,381, 4,184,519, 4,314,589, 4,359,069, 4,376,455, 4,379,735, 4,453,573, 4,564,052, 4,592,395, 4,611,639, 4,640,741, 4,709,732, 4,759,391, 4,759,976, 4,942,077, 4,967,085, 4,998,568, 5,016,678, 5,054,525, 5,066,532, 5,098,519, 5,103,874, 5,114,777, 5,167,261, 5,199,467, 5,211,815, 5,219,004, 5,245,025, 5,277,761, 5,328,565; y 5,379,808. El tejido de formación particular no es decisiva para el éxito de la presente invención. Un tejido de formación considerado especialmente útil con formas de realización de la presente invención es Voith realizado por Voith Fabric Corporation, Florencia, MS.

Las fibras de fabricación de papel usadas para formar la banda incluyen fibras celulósicas a las que comúnmente se hace referencia como fibras de pasta de madera, liberadas en un proceso de reducción a pasta químico o mecánico a partir de madera de coníferas (gimnospermas o árboles coníferos) y madera noble (angiospermas o árboles caducifolios). El árbol y proceso de reducción a pasta particulares usados para liberar la traqueida no son decisivos para el éxito de la presente invención.

Las fibras celulósicas de orígenes de material diversos pueden ser usadas para formar la banda de la presente invención, incluidas fibras no leñosas liberadas a partir de hierba sabai, paja de arroz, hojas de plátano, morera de papel (es decir, fibra blanda), hojas de abacá, hojas de piña, hojas de hierba de esparto, y fibras del género Hesperaloe en la familia Agavaceae. También se pueden usar en la presente invención fibras recicladas y fibras refinadas, las cuales pueden contener cualquiera de las fuentes de fibra de arriba en porcentajes diferentes. Otras fibras naturales y sintéticas, tales como fibras de algodón, fibras de lana y fibras bicomponentes pueden ser usadas en formas de realización de la presente invención. La fibra particular usada no es decisiva para el éxito de la presente invención.

Las fibras de fabricación de papel pueden ser liberadas de su material fuente por cualquiera del número de procesos de reducción a pasta químicos familiares para el experto en la materia, incluidos el sulfato, el sulfito, el polisulfito, la reducción a pasta con soda, etc. Además, las fibras de fabricación de papel pueden ser liberadas de material a partir del material fuente mediante cualquiera de un número de procesos de reducción a pasta mecánicos/químicos familiares para cualquier experto en la materia, incluidas la reducción a pasta mecánica, la reducción a pasta termomecánica, y la reducción a pasta químico-termomecánica. La pasta puede ser blanqueada, si se desea, mediante medios químicos, incluidos el uso de cloro, dióxido de cloro, oxígeno, etc. Estas pastas también pueden ser blanqueadas mediante un número de esquemas de blanqueamiento familiares, incluidos el blanqueamiento por peróxido alcalino y por ozono.

La lechada de fibras puede contener agentes de tratamiento adicional o aditivos para alterar las propiedades físicas del producto de papel producido. Estos aditivos y agentes son muy conocidos para el experto en la materia y pueden ser usados en cualquier combinación conocida. Debido a que la resistencia y la blandura son propiedades especialmente importantes para servilletas de papel, papel higiénico, y toallas de papel, la pasta puede ser mezclada con agentes de ajuste de la resistencia, tales como agentes de resistencia en húmedo, agentes de resistencia en húmedo temporales, agentes de resistencia en seco y separadores/suavizantes.

Los agentes de resistencia en húmedo adecuados serán evidentes fácilmente para el experto en la materia. Una lista extensa pero no exhaustiva de materiales auxiliares para la resistencia en húmedo útiles incluye los aldehídos alifáticos y aromáticos, las resinas de urea-formaldehído, las resinas de melamina formaldehído, las resinas de poliamida-epiclorhidrina, y similares. De particular utilidad son las resinas de poliamida-epiclorhidrina, ejemplos de las cuales son vendidos con los nombres comerciales KYMENE 557LX y KYMENE 557H, de Hercules Incorporated de Wilmington, Delaware. Estas resinas y el proceso para producirlas son descritos en la patente estadounidense n° 3,700,623 y la patente estadounidense n° 3,772,076. Un extensa descripción de las resinas polimérico-epihalohidrinadas se proporciona en el capítulo 2: *Alkaline-Curing Polymeric Amine-Epichlorohydrin Resins by Espy in Wet-Strength Resins and Their Application* (L. Chan, Editor, 1.994), incorporado aquí por referencia en su totalidad. Una lista no exhaustiva de resinas de resistencia en húmedo es descrita por Westfelt en *Cellulose Chemistry and Technology*, volumen 13, p. 813, 1.979. Según una forma de realización, la pasta puede contener hasta 15kg/tonelada (30 libras/tonelada) de agente de resistencia en húmedo. Según otra forma de realización de la invención, la pasta puede contener de 10 a 15 kg/tonelada (20 a 30 libras/tonelada) de un agente de resistencia en húmedo.

Los agentes de resistencia en húmedo temporal adecuados serán evidentes fácilmente para el experto en la materia. Una lista extensa pero no exhaustiva de agentes de resistencia en húmedo temporal útiles incluye los aldehídos alifáticos y aromáticos, incluidos el glioxal, el dialdehído malónico, el dialdehído succínico, los almidones de glutaraldehído y de dialdehído, así como almidones sustituidos o reaccionados, disacáridos, polisacáridos, quitosano, u otros productos de reacción poliméricos reaccionados de monómeros o polímeros que tengan grupos aldehído, y opcionalmente, grupos nitrógeno. Los polímeros con contenido en nitrógeno representativos, los cuales pueden ser reaccionados adecuadamente con los monómeros o polímeros con contenido en aldehído, incluyen las vinilamidas, las acrilamidas, y polímeros con contenido en nitrógeno relacionados. Estos polímeros pueden impartir una carga positiva al producto de reacción con contenido en aldehído. Asimismo, se pueden usar otros agentes de resistencia en húmedo temporal disponibles comercialmente, tales como PAREZ 745, fabricado por Cytec, junto con los divulgados, por ejemplo, en la patente estadounidense n° 4,605,702.

La resina de resistencia en húmedo temporal puede ser cualquiera de una variedad de polímeros orgánicos hidrosolubles que comprendan unidades aldehídicas y unidades catiónicas usadas para aumentar la resistencia a la tracción en seco y en húmedo de un producto de papel. Tales resinas son descritas en las patentes estadounidenses n° 4,675,394; 5,240,562; 5,138,002; 5,085,736; 4,981,557; 5,008,344; 4,603,176; 4,983,748; 4,866,151; 4,804,769 y 5,217,576. Se pueden usar almidones modificados vendidos bajo las marcas registradas CO-BOND TM 1000 y CO-BOND TM 1000 Plus, de National Starch and Chemical Company de Bridgewater, N.J. Antes del uso, el polímero soluble en agua aldehídico catiónico puede ser preparado por precalentamiento de una lechada acuosa de aproximadamente el 5% de materias sólidas mantenido a una temperatura de aproximadamente 240 grados Fahrenheit y un pH de 2.7 durante aproximadamente 3'5 minutos. Finalmente, la lechada puede ser enfriada y diluida añadiendo agua para producir una mezcla de aproximadamente el 1'0% de materias sólidas a menos de 130 grados Fahrenheit.

Otros agentes de resistencia en húmedo temporal, también disponibles de la National Starch and Chemical Company son vendidas bajo las marcas registradas CO-BOND TM 1600 y CO-BOND TM 2300. Estos almidones son suministrados como dispersiones coloidales acuosas y no requieren precalentamiento antes del uso.

Se pueden usar agentes de resistencia en húmedo temporal tales como la poliacrilamida glioxilada. Agentes de resistencia en húmedo temporal tales como resinas de poliacrilamida glioxilada son producidos mediante la reacción de acrilamida con cloruro de dialdimetilamonio (DADMAC) para producir un copolímero de poliacrilamida catiónica, el cual es reaccionado finalmente con glioxal para producir una resina de resistencia en húmedo semipermanente o temporal de curado catiónica, poliacrilamida glioxilada. Estos materiales son descritos de manera general en la patente estadounidense n° 3,556,932 de Coscia *et al.* y la patente estadounidense n° 3,556,933 de Williams *et al.* Resinas de este tipo están disponibles comercialmente bajo el nombre comercial de PAREZ 631 NC, de Cytec Industries. Se pueden usar diferentes fracciones molares de acrilamida/DADMAC/glioxal para producir resinas de curado, las cuales son útiles como agentes de resistencia en húmedo. Asimismo, otros dialdehídos pueden ser sustituidos por glioxal para producir características de resistencia en húmedo.

Según una forma de realización, la pasta puede contener hasta 15 kg/tonelada (30 libras/tonelada) de un agente de resistencia en humedad temporal. Según otra forma de realización, la pasta puede contener de 0 a 5 kg/tonelada (10 libras/tonelada) de un agente de resistencia en húmedo temporal.

Los agentes de resistencia en seco adecuados serán evidentes fácilmente para el experto en la materia. Una lista extensa pero no exhaustiva de agentes de resistencia en seco útiles incluyen el almidón, la goma guar, las poliacrilamidas, la carboximetilcelulosa y similares. De particular utilidad es la carboximetilcelulosa, un ejemplo de la cual es vendido bajo el nombre comercial Hercules CMC, de Hercules Incorporated de Wilmington, Delaware. Según una forma de realización, la pasta puede contener de 0 a 7 kg/tonelada (15 libras/tonelada) de agente de resistencia en seco. Según otra forma de realización, la pasta puede contener de 0'5 a 2'5 (kg/tonelada (1 a 5 libras/tonelada) de agente de resistencia en seco.

Separadores y suavizantes adecuados también serán evidentes fácilmente para el experto en la materia. Estos separadores y suavizantes pueden ser incorporados en la pasta o pulverizados sobre la banda después de su formación. 15 Según una forma de realización de la invención, los agentes de reblandecimiento y de separación son añadidos en una cantidad no mayor que el 2'0%, en peso. Según otra forma de realización, los agentes de reblandecimiento y de separación son añadidos en una cantidad no mayor que el 1'0%. Según aún otra forma de realización, los agentes de reblandecimiento y de separación son añadidos en una cantidad entre el 0% y el 0'4%, en peso.

20 Un material suavizante preferido es una sal de amido amina derivada de aminas neutralizadas parcialmente con ácido. Tales materiales son divulgados en la patente estadounidense n° 4,720,383. También son relevantes los siguientes artículos: Evans, *Chemistry and Industry*, 5 de julio de 1.969, pág. 893-903; Egan, J. *Am. Oil Chemist's Soc.*, Vol. 55 (1.978), pág. 118-121; y Trivedi *et al.*, J. *Am. Oil Chemist's Soc.*, junio de 1.981, pág. 754-756. Todos los artículos anteriores son incorporados aquí por referencia.

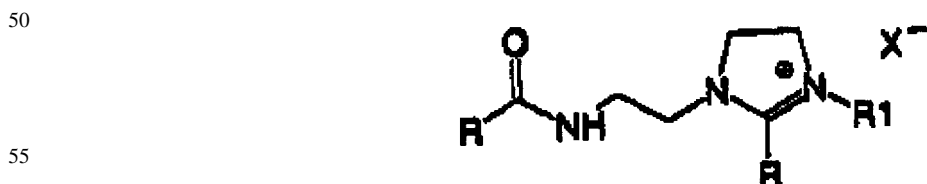
Los suavizantes están frecuentemente disponibles comercialmente como mezclas complejas más que como compuestos simples. Mientras que esta discusión se centrará en las especies predominantes, debe entenderse que podrían usarse de manera general mezclas disponibles comercialmente.

30 QUASOFT 202 es un material suavizante adecuado, el cual puede ser derivado alquilizando un producto de con-
densación de ácido oleico y dietilentriammina. Las condiciones de síntesis que usan una deficiencia de agente de alqui-
lación (por ejemplo, dietilsulfato) y sólo un paso de alquilación, seguido de ajuste del pH para protonar las especies
no etiladas, resultan en una mezcla compuesta de especies catiónicas etiladas y catiónicas no etiladas. La selección
del/de los pH(s) del sistema apropiado(s) para el uso de estos compuestos será evidente fácilmente para el experto en
35 la materia.

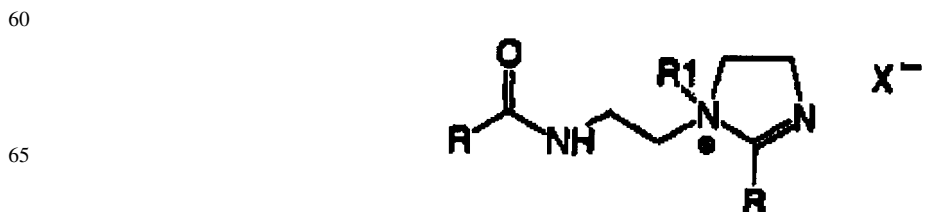
Los compuestos de amonio cuaternario, tales como las sales de dialquildimetil amonio cuaternario, son también adecuados en particular cuando los grupos alquilo contienen de 14 a 20 átomos de carbono. Estos compuestos tienen la ventaja de ser relativamente insensibles al pH.

Formas de realización de la presente invención también pueden ser usadas con una clase de suavizantes catiónicos que comprenden imidazolinas, las cuales tienen un punto de fusión de 0° a 40°C cuando están formuladas con polioles alifáticos, dioles alifáticos, dioles alifáticos alcoxilados, polioles alifáticos alcoxilados, ácidos grasos alcoxilados, o una mezcla de estos compuestos. El suavizante que comprende una fracción de imidazolina formulada con polioles alifáticos, dioles alifáticos, dioles alifáticos alcoxilados, polioles alifáticos alcoxilados, ácidos grasos alcoxilados, o una mezcla de estos compuestos es dispersible en agua a una temperatura de 1°C a 40°C.

La fracción de imidazolino tiene la siguiente estructura química;



y la imidazolina tiene la siguiente estructura:



donde X^- es un anión y R es elegido de fracciones parafínicas saturadas e insaturadas que tienen una longitud de cadena de carbono de C_{12} a C_{20} . Según una forma de realización, la longitud de la cadena de carbono es C_{16} - C_{20} . R1 es elegido de fracciones parafínicas que tienen una longitud de cadena de carbono de C_1 - C_3 . De manera adecuada, el anión puede ser metilsulfato, etilsulfato, o cloruro.

El componente de compuesto orgánico del suavizante, diferente a las especies imidazolino e imidazolina, puede ser elegido de los dioles alifáticos, los dioles alifáticos alcoxilados, los polioles alifáticos, los polioles alifáticos alcoxilados, los ácidos grasos alcoxilados, los ésteres de óxidos de polietileno, o una mezcla de estos compuestos que tengan un peso molecular del promedio en peso de 60 a 1.500. Según una forma de realización de la invención, los dioles alifáticos dispersados en agua fría pueden tener un peso molecular de 90 a 150. Según otra forma de realización de la invención, los dioles alifáticos dispersados en agua fría pueden tener un peso molecular de 106 a 150. Los dioles adecuados para uso según una forma de realización de la invención son escogidos de uno o más de 2,2,4-trimetil 1,3-pentanodiol (TMPD) y 2,2,4-trimetil 1,3-pentanodiol etoxilado (TMPD/EO). De manera adecuada, el diol alcoxilado es TMPD (EO)_n donde n es un número entero de 1 a 7, incluidos. Los dispersantes para las especies de imidazolino y de imidazolina son dioles alifáticos alcoxilados y polioles alcoxilados. Puesto que es difícil obtener dioles alcoxilados y polioles alcoxilados puros, se pueden utilizar de manera adecuada mezclas de dioles, polioles, y dioles alcoxilados, y polioles alcoxilados, y mezclas de sólo dioles y polioles. Un suavizante basado en el imidazolino adecuado es vendido por Hercules, bajo el nombre comercial Hercules TQ230.

También se pueden utilizar suavizantes biodegradables. Suavizantes/separadores catiónicos biodegradables representativos son divulgados en las patentes estadounidenses n° 5,312,522; 5,415,737; 5,262,007; 5,264,082; y 5,223,096, incorporadas aquí por referencia. Estos compuestos son diésteres biodegradables de compuestos de amonio cuaternario, aminoésteres cuaternizados, ésteres basados en aceites vegetales biodegradables funcionales con cloruro de amonio cuaternario y cloruro de amonio de diéster dierucildimetílico y son suavizantes biodegradables representativos.

Los aditivos adecuados, tales como rellenos parciales serán evidentes fácilmente para un experto en la materia. Una lista extensa, pero no exhaustiva, de aditivos útiles, tales como rellenos parciales incluyen la arcilla, el carbonato cálcico, el dióxido de titanio, el talco, el silicato de aluminio, el silicato cálcico, el sulfato cálcico, y similares.

Los medios auxiliares de retención adecuados serán evidentes fácilmente para un experto en la materia. Una lista extensa, pero no exhaustiva, de medios auxiliares de retención útiles incluye floculantes aniónicos y catiónicos.

De forma alternativa, en lugar de ser incorporados en la pasta, estos agentes de tratamiento pueden ser aplicados a la banda. Esto puede ser efectuado a través de uno o más sistemas aplicadores y puede ser a una o a ambas superficies de la banda. La aplicación de múltiples agentes de tratamiento usando múltiples sistemas de aplicación ayuda a prevenir la interacción química de materiales de tratamiento antes de su aplicación a la banda de celulosa. Las configuraciones y posiciones de aplicación alternativas serán evidentes fácilmente para el experto en la materia.

Otros aditivos que pueden estar presentes en la lechada fibrosa incluyen agentes de encolado, medios auxiliares para la absorbencia, opacificadores, abrillantadores, blanqueadores ópticos, sustancias químicas de barrera, lociones, tintes, o colorantes.

Tras la deposición de la lechada fibrosa sobre el alambre de formación, la banda fibrosa húmeda así formada es transferida sobre un fieltro de desecación o un tejido de impresión, los cuales pueden crear un patrón en la banda, si se desea. Se pueden usar tejidos o fieltros cualesquiera reconocidos en la técnica con formas de realización de la presente invención. Por ejemplo, una lista no exhaustiva de tejidos de impresión incluye tejidos de tejido plano descritas en la patente estadounidense n° 3,301,746; los tejidos de semisarga descritas en las patentes estadounidenses n° 3,974,025 y 3,905,863; los tejidos tipo mimbre-cesta-cavidad dispuestas en zigzag bilateralmente descritas en las patentes estadounidenses n° 4,239,065 y 4,191,609; los tejidos tipo capa de soporte de carga/esculpida descritas en la patente estadounidense n° 5,429,686; los tejidos de fotopolímeros descritas en las patentes estadounidenses n° 4,529,480; 4,637,85; 4,514,345; 4,528,339; 5,364,504; 5,334,289; 5,275,799; y 5,260,171; y los tejidos que contienen cavidades diagonales descritas en la patente estadounidense n° 5,456,293.

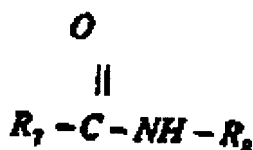
Cualquier fieltro reconocido por la técnica puede ser usado con formas de realización de la presente invención. Por ejemplo, los fieltros pueden tener tejidos base de doble capa, tejidos base de triple capa, o tejidos base laminados. Un fieltro de prensa para uso con formas de realización de la presente invención es AMFlex 3, realizado por Voith Fabric Corportation. Una lista no exhaustiva de fieltros de prensa para uso en formas de realización de la presente invención incluye las patentes estadounidenses n° 5,657,797; 5,368,696; 4,973,512; 5,023,132; 5,225,269; 5,182,164; 5,372,876; y 5,618,612.

Después de la transferencia, la banda, en algún punto, es pasada a través de la sección de secador, lo que provoca secado sustancial de la banda. Tal y como se ha descrito anteriormente, la banda puede ser secada usándose técnicas de prensado en húmedo convencional, o puede ser producida usándose secado a través de aire (TAD). Si se ha producido usándose TAD, la banda puede ser prensada a la superficie de un cilindro secador Yankee rotatorio para eliminar humedad adicional dentro del tejido. Otros procesos adecuados incluyen crespado en húmedo o secado a través de aire con crespado en húmedo. Se puede usar cualquier tipo de cuchilla de crespado, incluidas, pero no limitadas a cuchillas de acero; cuchillas de cerámica; cuchillas ondulatorias biaxialmente, tal y como se describe, por ejemplo, en

las patentes estadounidenses n° 5,685,954, 5,885,417, y 5,908,533; y las cuchillas de crespado tal y como se describe en la patente estadounidense n° 6,066,234.

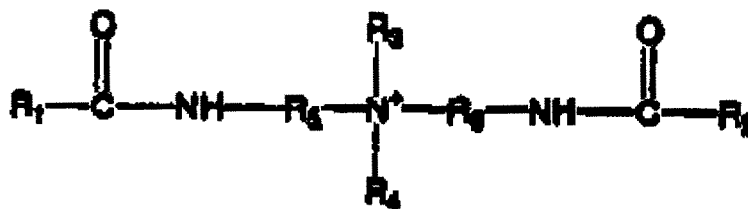
Los adhesivos de crespado usados en formas de realización de la presente invención comprenden un modificador de crespado y pueden comprender una resina termofraguable o no termofraguable, un polímero semicristalino formador de películas y un agente de reticulación inorgánico. Opcionalmente, el adhesivo de crespado usado en formas de realización de la presente invención también puede incluir cualquier componente reconocido por la técnica, incluidos, pero no limitados a, reticuladores orgánicos, aceites de hidrocarburos, surfactantes, o plastificantes.

Los modificadores de crespado para uso según la presente invención comprenden cualquier complejo de amonio cuaternario reconocido por la técnica que comprenda al menos una amida no cíclica. El compuesto de amonio cuaternario también puede contener uno o varios átomos de nitrógeno (u otros átomos) que sean capaces de reaccionar con agentes de alquilación o cuaternización. Estos agentes de alquilación o cuaternización pueden contener cero, uno, dos, tres o cuatro grupos que contengan amidas no cíclicas. Un grupo que contenga amidas no cíclicas está representado por la siguiente estructura de fórmula:



donde R₇ y R₈ son cadenas moleculares no cíclicas de átomos orgánicos o átomos orgánicos e inorgánicos.

Los modificadores de crespado según la presente invención comprenden cualquier complejo de amonio cuaternario que comprenda al menos una amida no cíclica, la cual puede interactuar con el adhesivo de crespado para mejorar el adhesivo, por ejemplo, reducir la fragilidad del polímero. Los modificadores de crespado para la presente invención pueden incluir uno o más complejos de amonio cuaternario de bis-amida no cíclica. Los complejos de amonio cuaternario de bis-amida no cíclica según la presente invención pueden ser de la fórmula:



donde R₁ y R₂ pueden ser grupos alifáticos saturados o insaturados no cíclicos de cadena larga; R₃ y R₄ pueden ser grupos alifáticos saturados o insaturados no cíclicos de cadena larga, un ácido graso alcoxilado, un alcohol graso alcoxilado, un grupo de óxidos de polietileno, o un grupo alcohólico orgánico; y R₅ y R₆ pueden ser grupos alifáticos saturados o insaturados no cíclicos de cadena larga. Según una forma de realización de la presente invención, el modificador está presente en el adhesivo de crespado en una cantidad de desde el 0'05% al 50%. Según otra forma de realización, el modificador está presente en el adhesivo de crespado en una cantidad de desde el 0'25% al 20%. Según aún otra forma de realización, el modificador está presente en el adhesivo de crespado en una cantidad de desde el 1% al 18% basada en los sólidos totales de la composición del adhesivo de crespado.

Los modificadores de crespado para el uso según formas de realización de la presente invención incluyen aquellos obtenibles de Goldschmidt Corporation de Essen/Alemania o Process Application Corporation con base en Washington Crossing, PA. Los modificadores de crespado apropiados de Goldschmidt Corporation incluyen, pero no están limitados a, VARISOFT® 222LM, VARISOFT® 222, VARISOFT® 110, VARISOFT® 222LT, VARISOFT® 110 DEG, y VARISOFT® 4D 238. Los modificadores de crespado apropiados de Process Application Corporation incluyen, pero no están limitados a, PALSOFT 580 o PALSOFT 580C.

Otros modificadores de crespado para el uso en formas de realización de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, aquellos compuestos tal y como se describen en WO/01/85109.

Los adhesivos de crespado para el uso en formas de realización según la presente invención incluyen cualquier resina termofraguable o no termofraguable reconocida por la técnica. Las resinas según una forma de realización de la presente invención son elegidas de las resinas de poliamida termofraguables y no termofraguables o resinas de poliacrilamida glioxilada. Las poliamidas para el uso en formas de realización de la presente invención pueden ser ramificadas o no ramificadas, saturadas o insaturadas.

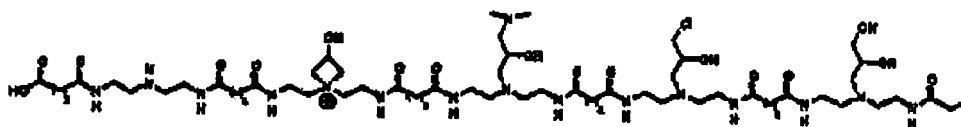
Las resinas de poliamida para el uso en la presente invención puede incluir resinas de poliaminoamida-epiclorhidrina (PAE). Las resinas de PAE son descritas, por ejemplo, en "Wet Strength Resins and Their Applications", cap. 2, H. Epsy titulado *Alkaline- Curing Polymeric Amine-Epichlorohydrin Resins*. Las resinas de PAE para el uso en formas de realización según la presente invención incluyen, pero no se limitan a, un producto de reacción polimérico soluble en agua de una epihalohidrina, preferiblemente epiclorhidrina, y una poliaminoamida soluble en agua que tenga grupos amino secundarios derivados de una poliamina de polialquileno y un ácido carboxílico dibásico alifático saturado que contenga de 3 a 10 átomos de carbono.

Una lista no exhaustiva de resinas de poliamida catiónica termofraguables para el uso en formas de realización de la presente invención puede encontrarse en la patente estadounidense nº 5,338,807, concedida a Espy *et al.* La resina no termofraguable puede ser sintetizada mediante reacción directa de las poliamidas de un ácido dicarboxílico y metil bis(3-aminopropil)amina en una solución acuosa, con epiclorhidrina. Los ácidos carboxílicos pueden incluir ácidos dicarboxílicos saturados e insaturados que tengan de 2 a 12 átomos de carbono, incluidos, por ejemplo, los ácidos oxálicos, malónicos, succínicos, glutáricos, adípicos, pilémicos, subéricos, azelaicos, sebáicos, maleicos, itacónicos, ftálicos, y tereftálicos. Según una forma de realización de la invención, el ácido es escogido de uno o más de ácidos adípicos y glutáricos. Se pueden usar los ésteres de los ácidos dicarboxílicos alifáticos y ácidos dicarboxílicos aromáticos, tales como el ácido ftálico, así como combinaciones de tales ácidos o ésteres dicarboxílicos.

En una forma de realización alternativa, las resinas de poliaminoamida termofraguables para uso en formas de realización de la presente invención pueden ser producidas a partir del producto de reacción de una resina de epihalohidrina y una amina secundaria o aminas terciarias que contengan poliaminoamida. En la preparación de una resina según esta forma de realización, un ácido carboxílico dibásico es reaccionado en primer lugar con la poliamina de polialquileno, opcionalmente en solución acuosa, bajo condiciones adecuadas para producir una poliaminoamida soluble en agua. La preparación de la resina es completada mediante la reacción de la amida soluble en agua con una epihalohidrina, en particular epiclorhidrina, para formar la resina termofraguable hidrosoluble.

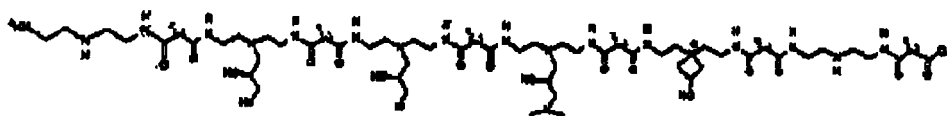
El método de preparación de resina de poliaminoamida-epihalohidrina soluble en agua, termofraguable es descrito en las patentes estadounidenses nº 2,926,116; 3,058,873; y 3,772,076 concedidas a Kiem.

Según una forma de realización de la presente invención, la resina de poliaminoamida está basada en DETA en lugar de una poliamina generalizada.



Estructura 1

La estructura 2 muestra un polímero con un grupo final basado en un grupo de diácidos y el otro grupo final basado en un grupo que contiene nitrógeno:



Estructura 2

Ha de observarse que, aunque ambas estructuras están basadas en DETA, se pueden usar otras poliaminas para formar este polímero, incluidas aquellas que pueden tener cadenas laterales de amidas terciarias.

La resina de poliaminoamida tiene una viscosidad de desde 80 a 800 centipoises y materias sólidas totales de desde el 5% al 40%. Según una forma de realización, la resina de poliaminoamida está presente en el adhesivo de crespado en una cantidad de desde el 0% al 99.5%. Según otra forma de realización, la resina de poliaminoamida está presente en el adhesivo de crespado en una cantidad de desde el 20% al 80%. En aún otra forma de realización, la resina de poliaminoamida está presente en el adhesivo de crespado en una cantidad de desde el 40% al 60% basado en las materias sólidas totales de la composición del adhesivo de crespado.

Resinas de poliaminoamida para uso que materialice la presente invención pueden obtenerse de Ondeo-Nalco Corporation, basada en Naperville, Illinois, y Hercules Corporation, basada en Wilmington, Delaware. Las resinas del adhesivo de crespado para uso que materialice la presente invención de Ondeo-Nalco Corporation incluyen, pero no

ES 2 305 407 T3

están limitadas a CREPECCEL® 675NT, CREPECCEL® 675P y CREPECCEL® 690HA. Las resinas del adhesivo de crespado adecuadas disponibles de Hercules Corporation incluyen, pero no están limitadas a, HERCULES 82-176, Unisoft 805 y CREPETROL A-6115.

- 5 Otras resinas de poliaminoamida para uso que materialice la presente invención incluyen, por ejemplo, las descritas en las patentes estadounidenses n° 5,961,782 y 6,133,405.

10 El adhesivo de crespado puede comprender también un polímero semicristalino formador de películas. Los polímeros semicristalinos formadores de películas para uso que materialice la presente invención pueden ser escogidos de, por ejemplo, la hemicelulosa, la carboximetilcelulosa, y el alcohol polivinílico (PVOH). Los alcoholes polivinílicos pueden tener un peso molecular medio de 13.000 a 124.000 daltons. Según una forma de realización de la presente invención, los alcoholes polivinílicos tienen un grado de hidrólisis de desde el 80% al 99'9%. Según otra forma de realización, los alcoholes polivinílicos tienen un grado de hidrólisis de desde el 85% al 95%. En aún otra forma de realización, los alcoholes polivinílicos tienen un grado de hidrólisis de desde el 86% al 90%. Además, según una forma de realización, los alcoholes polivinílicos pueden tener una viscosidad, medida a 20 grados centígrados usando un 4% de solución acuosa, de desde 2 a 100 centipoises. Según otra forma de realización, los alcoholes polivinílicos tienen una viscosidad de desde 10 a 70 centipoises. En aún otra forma de realización, los alcoholes polivinílicos tienen una viscosidad de desde 20 a 50 centipoises.

20 Según una forma de realización, el alcohol polivinílico está presente en el adhesivo de crespado en una cantidad de desde el 0% al 99'5%. Según otra forma de realización, el alcohol polivinílico está presente en el adhesivo de crespado en una cantidad de desde el 20% al 80%. En aún otra forma de realización, el alcohol polivinílico está presente en el adhesivo de crespado en una cantidad de desde el 40% al 60%, en peso, basada en las materias sólidas totales de la composición del adhesivo de crespado.

25 Los alcoholes polivinílicos para uso que materialice la presente invención incluyen aquellos obtenibles de Monsanto Chemical Co. y Celanese Chemical. Los alcoholes polivinílicos apropiados de Monsanto Chemical Co. incluyen Gelvatoles, incluidos, pero no limitados a, GELVATOL 1-90, GELVATOL 3-60, GELVATOL 20-30, GELVATOL 1-30, GELVATOL 20-90, y GELVATOL 20-60. Con respecto a los Gelvatoles, el primer número indica el porcentaje de acetato polivinílico residual y la siguiente serie de dígitos cuando se multiplica por 1.000 da el número correspondiente al peso molecular medio.

30 Los productos de alcohol polivinílico de Celanese Chemical para uso que materialice la presente invención (previamente llamados productos Asirvol de Air Products hasta octubre de 2.000) están enumerados más abajo:

35

(Tabla pasa a página siguiente)

40

45

50

55

60

65

ES 2 305 407 T3

Grado	% Hidrólisis,	Viscosidad, cps ¹	pH ²	Volátiles, % Máx.	Ceniza, % Máx. ³
Muy hidrolizado					
Celvol125	99'3+	28-32	5.5-7.5	5	1'2
Celvol 165	99'3+	62-72	5.5-7.5	5	1'2
Completamente hidrolizado					
Celvol 103	98'0-98'8	3'5-4'5	5.0-7.0	5	1'2
Celvol 305	98'0-98'8	4'5-5'5	5.0-7.0	5	1'2
Celvol 107	98'0-98'8	5'5-6'6	5.0-7.0	5	1'2
Celvol 310	98'0-98'8	9'0-11'0	5.0-7.0	5	1'2
Celvol 325	98'0-98'8	28'0-32'0	5.0-7.0	5	1'2
Celvol 350	98'0-98'8	62-72	5.0-7.0	5	1'2
Hidrolizado intermedio					
Celvol 418	91'0-93'0	14'5-19'5	4.5-7.0	5	0'9
Celvol425	95'5-96'5	27-31	4.5-6.5	5	0'9
Parcialmente hidrolizado					
Celvol 502	87'0-89'0	3'0-3'7	4.5-6.5	5	0'9
Colvol 203	87'0-89'0	3'5-4'5	4.5-6.5	5	0'9
Celvol 205	87'0-89'0	5'2-6'2	4.5-6.5	5	0'7
Celvol 513	86'0-89'0	13-15	4.5-6.5	5	0'7
Celvol 523	87'0-89'0	23-27	4.0-6.0	5	0'5
Celvol 540	87'0-89'0	45-55	4.0-6.0	5	0'5
¹ 4% de solución acuosa, 20 grados centígrados. ² 4% de solución acuosa. ³ As% de Na ₂ O, volátiles corregidos					

El adhesivo de crespado puede comprender también una o más sales o agentes de reticulación inorgánicos. Una lista no exhaustiva de iones metálicos polivalentes incluye el calcio, el bario, el titanio, el cromo, el manganeso, el hierro, el cobalto, el níquel, el zinc, el molibdeno, el estaño, el antimonio, el niobio, el vanadio, el tungsteno, el selenio, y el circonio. Se pueden usar mezclas de iones metálicos. Los aniones apropiados para uso en forma de realización de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, acetato, formato, hidróxido, carbonato, cloruro, bromuro, yoduro, sulfato, tartrato, y fosfato. Según una forma de realización de la presente invención, la sal de reticulación inorgánica puede ser una sal de circonio. La sal de circonio para uso según una forma de realización de la presente invención puede ser escogida de uno o más compuestos de circonio que tengan una valencia de más de cuatro, tales como carbonato de circonio de amonio, acetilacetato de circonio, acetato de circonio, carbonato de circonio, sulfato de circonio, fosfato de circonio, carbonato de circonio de potasio, fosfato sódico de circonio, y tartrato de circonio de sodio. Los compuestos de circonio apropiados incluyen, por ejemplo, los descritos en la patente estadounidense n° 6,207,011.

Según una forma de realización de la presente invención, la sal de reticulación inorgánica puede estar presente en el adhesivo de crespado en una cantidad de desde el 0% al 30%. En otra forma de realización, el agente de reticulación inorgánico puede estar presente en el adhesivo de crespado en una cantidad de desde el 1% al 20%. En aún otra forma de realización, la sal de reticulación inorgánica puede estar presente en el adhesivo de crespado en una cantidad de desde el 1% al 10% en peso basada en las materias sólidas totales de la composición del adhesivo de crespado. Los compuestos de circonio para uso que materialice la presente invención incluyen aquellos obtenibles de EKA Chemicals Co. (anteriormente Hopton Industries) y Magnesium Elektron, Inc. Los compuestos de circonio comerciales apropiados de EKA Chemicals Co. son AZCOTE 5800M y KZCOTE 5000 y de Magnesium Elektron, Inc. son AZC o KZC.

Opcionalmente, el adhesivo de crespado puede incluir cualquier otro componente reconocido por la técnica, incluidos, pero no limitados a, reticuladores orgánicos, aceites de hidrocarburo, surfactantes, humectantes, plastificantes, u otros agentes de tratamiento de la superficie. Una lista extensa, pero no exhaustiva, de reticuladores orgánicos incluye el glioxal, el anhídrido maleico, la bismaleimida, la bis acrilamida, y la epihalohidrina. Los reticuladores orgánicos pueden ser compuestos cíclicos o no cíclicos. Los plastificantes para uso que materialice la presente invención pueden incluir el propilenglicol, el dietilenglicol, el trietilenglicol, el dipropilenglicol, y el glicerol.

El adhesivo de crespado producido mediante uso que materialice la presente invención puede ser aplicado como una única composición o puede ser aplicado en sus partes componentes. Más particularmente, la resina de poliamida puede ser aplicada por separado del alcohol polivinílico (PVOH) y el modificador. En una forma de realización de la presente invención, la resina de poliamida, el alcohol polivinílico, y el modificador son aplicados como una única composición permitiendo al modificador mezclarse de manera más completa con el resto del adhesivo de crespado. Sin el deseo de estar vinculado por la teoría, cuanto mejor mezclado esté el modificador con el resto del adhesivo de crespado, se espera que el efecto del modificador sea más uniforme y que el crespado sea mejor.

Ejemplos

Ejemplo 1

Una banda creciente fue formada sobre un formador de alambres gemelos a partir de una pasta de papel 100% de fibra larga. La pasta de papel fue estratificada en tres corrientes de componente iguales. Las capas exteriores contenían 100% fibra larga refinada a un Estándar Canadiense de Refinado (CSF) de 550 ml. La capa interior contenía pasta de papel 100% de fibra larga refinada a 450 CSF. El agua a la caja de cabeza fue dividida en partes iguales entre las capas estratificadas. El nivel de agua era 208 galones/minuto/pulgada de anchura de la caja de cabeza. La resina de resistencia en húmedo KYMENE SLX fue añadida en las bombas de pasta de tina de alimentación de la máquina a la velocidad de 11'7 kg/tonelada (23'4 libras/tonelada), mientras que CMC-7MT fue añadida corriente abajo de la tina de alimentación de la máquina, pero antes de las bombas de ventilador. CMC-7MT fue añadida a una velocidad de 1'5 kg/tonelada (3 libras/tonelada).

La banda creciente fue acondicionado con cajas de vacío y una carcasa de vapor sobre el formador de alambres gemelos hasta que alcanzó un contenido en materias sólidas nominal del 23'5%. La banda creciente fue transferida con ayuda del vacío a un tejido de secado a través de aire. El nivel de crespado del tejido del extremo húmedo, es decir, el diferencial de velocidad entre el extremo húmedo y la sección TAD, expresada como un porcentaje de la velocidad TAD, fue el 20%. El tejido TAD fue acondicionado usándose duchas y materiales de descarga. La banda fue más desecada sobre el tejido TAD con una caja de vacío hasta que se alcanzó un contenido en materias sólidas del 26%. La banda fue entonces secada con un secador a través de aire a un contenido en materias sólidas del 86%.

La banda fue prensada en patrón al secador Yankee a una presión de 229 libras por pulgada lineal (pli). El secador Yankee fue acondicionado con un adhesivo de crespado que contenía el 39'4% de alcohol polivinílico, el 591% de PAE, y el 1'5% del modificador de crespado. El alcohol polivinílico usado era un alcohol polivinílico de peso molecular bajo (87-89% hidrolizado) obtenido de Air Products bajo el nombre comercial AIRVOL 523. El PAE usado fue una solución acuosa al 16% de un copolímero de poliaminoamida no termofraguable de ácido adípico reticulado con epiclorhidrina y dietilentriamina obtenido de Ondeo-Nalco bajo el nombre comercial NALCO 690HA. El modificador de crespado fue un 2-hidroxietil di-(2-alkilamidoetil) metilsulfato de metilamonio al 47% y otras alquil y alcoxi amidas y diamidas no cíclicas con contenido de una mezcla de grupos alquilo esteáricos, oleicos, y linoleicos obtenidos de Process Applications, Ltd., bajo el nombre comercial PALSOFT 580C.

ES 2 305 407 T3

El adhesivo de crespado fue aplicado en una cantidad de 0'040 g/m². Después de que la banda fuera transferida al secador Yankee, fue secada a un contenido en materias sólidas del 97% usándose presión de vapor y campanas de aire de alta velocidad. La banda fue crespada usándose una cuchilla rascadora y envuelta a una bobina. La carga de línea en la cuchilla de crespado y cuchilla de limpieza era 50 pli. El ángulo de impacto de crespado, es decir, el ángulo desde una tangente al secador Yankee a la cara de la cuchilla era 95 grados para la cuchilla de crespado y 65 grados para la cuchilla de limpieza. La velocidad de la bobina era 997'6 m. (3.273 pies) por minuto. El tirado del extremo seco, es decir, el diferencial de velocidad entre el Yankee y la bobina, expresado como porcentaje de la velocidad del Yankee, era -3%.

Las propiedades físicas del papel base se dan en la tabla 1, más abajo. En la tabla 2, más abajo, se señalan aspectos relativos a la operabilidad.

Ejemplo comparativo 2

El ejemplo 2 fue realizado conforme al ejemplo 1 de arriba, excepto que el secador Yankee fue acondicionada con un adhesivo de crespado que no incluía un modificador. El adhesivo de crespado contenía el 93% de alcohol polivinílico y el 7% de un polifosfato de potasio. El alcohol polivinílico usado era conforme al ejemplo 1. El polifosfato de potasio era una solución al 34% de polifosfato de potasio obtenido de Albright and Wilson, RU, Ltd., bajo el nombre comercial KALIPOL 18.

ATRIBUTOS	Ejemplo 1	Ejemplo 2
Espesor - 1 capa, micrones (milésimas)	460 (18'1)	439 (17'7)
Peso base condicional, kg/resma (libras/resma)	6'21 (13'8)	6.21 (13'8)
RESISTENCIA A LA TRACCIÓN EN SECO		
MDT, g/76 mm. (g/3")	2.585'4	2.507'6
Estiramiento MD, %	28'1	27'2
CDT, g/76 mm. (g/3")	2.134'4	2.570'9
Estiramiento CD, %	10'7	10'4
GMDT, g/76 mm. (g/3")	2.349'1	2.333'2
RESISTENCIA A LA TRACCIÓN EN HÚMEDO		
MWDT, g/76 mm. (g/3")	877'9	838'2
CWDT, g/76 mm. (g/3")	681'9	686'6
GMWT, g/76 mm. (g/3")	773'7	758'6
Absorbencia, g _w /g _f	14'3	14'3

TABLA 2

Atributos de operabilidad	Ejemplo 1	Ejemplo 2
Roturas por hora	0	4'3
Cambios de cuchilla de crespado por hora	0	0'86
Cambios de cuchilla limpiadora por hora	0'56	0'86

Es evidente que el adhesivo inventivo proporciona propiedades de la hoja equivalentes con operabilidad mejorada. El número de roturas para el adhesivo comparativo de la técnica anterior eran 10 roturas en un funcionamiento de 2'33 horas, es decir, 4'3 roturas por hora. La cuchilla de crespado/limpieza tuvo que ser cambiada 0'86 veces por hora, o dos veces cada una, durante el funcionamiento de 2'33 horas.

Con el adhesivo producido mediante uso que materialice la presente invención, el número de roturas fue reducido a 0 durante un tiempo de funcionamiento de 1'77 horas. Los cambios de la cuchilla fueron reducidos a un único cambio de la cuchilla de limpieza durante el funcionamiento de 1'77 horas. Asimismo, se observó que el secador Yankee estaba más limpio y era más eficaz durante el funcionamiento al usar el adhesivo de crespado y modificador según formas de realización de la presente invención.

Ejemplos 3-8

Un tejido creciente fue formado sobre un formador ajustable usándose un proceso de prensado en húmedo convencional. La pasta de papel de fibra era el 70% de madera noble del Sur de EEUU y el 30% de madera blanda del Sur de EEUU. La pasta de papel fue usada en un estado no refinado. 2 kg/tonelada (4 libras/tonelada) de resinas de resistencia en húmedo temporal fueron añadidos al lado de succión de la bomba de pasta de tina de alimentación de la máquina. El pH en el extremo húmedo era entre 5.75 y 6.0. La velocidad del Yankee fue mantenida constante durante todos los funcionamientos.

El adhesivo de crespado en los ejemplos 3-6 incluía PVOH obtenido de Air Products, bajo el nombre comercial AIRVOL 523; una resina de PAE no termofraguable obtenida de Ondeo-Nalco, bajo el nombre comercial NALCO 690HA; y un modificador obtenido de Process Applications, Ltd., bajo el nombre comercial PALSOFT 580C.

El ejemplo 7 usó los mismos PVOH y resina de PAE tal y como se usaron en los ejemplos 3-6 de arriba; no obstante, el modificador era un bis (oleilamidoetil) 2-hidroxietil amonio metil sulfato al 90%/isopropanol al 10% obtenido de Goldschmidt, bajo el nombre comercial VARISOFT 222LT.

El ejemplo 8 usó el mismo PVOH y modificador que en el ejemplo 7, pero sustituyó una resina de PAE obtenida de Hercules Corp., bajo el nombre comercial HERCULES 82-176.

La química del adhesivo de crespado fue aplicada en una cantidad de 0'75 kg/tonelada (1'5 libras/tonelada). El ángulo de la cuchilla de crespado era 15 grados. El crepé de la bobina era el 23%. La humedad de la bobina estaba entre 1'8 y 3'0. El peso base de la hoja base era 5'2 kg/resma (11'5 libras/resma).

Ejemplos comparativos 9-13

Los ejemplos 9-13 fueron realizados conforme a los ejemplos 3-8 de arriba, pero usándose un adhesivo de la patente estadounidense nº 5,853,539. Este adhesivo incluye PVOH y resina de PAE tal y como se usaron en los ejemplos 3-8 de arriba. El modificador usado era un compuesto de amonio cuaternario (*quat*) basado en imidazolina, el cual incluía una mezcla de especies de imadazolino catiónico, y otros compuestos de amonio cuaternario y sales de aminas cíclicas. Este modificador fue obtenido de Chemtreat Inc., con base en Richmond, VA, bajo el nombre comercial CHEMTREAT CR-208.

La tabla 3 proporciona varias propiedades para los ejemplos 3-8 y ejemplos comparativos 9-13.

ES 2 305 407 T3

TABLA 3

Ejemplo	PVOH Kg/tonelada (libras/ tonelada)	PAE kg/tonelada (libras/ tonelada)	Modificador kg/tonelada (libras/ tonelada)	GMT g/76 mm. (g/3")	GMT medio g/76 mm. g/3	Espesor mm/8 hojas milésimas/ 8 hojas)	Espesor medio mm/8 hojas (milésimas/ 8 hojas)	Porofil g/g	Porofil medio g/g
3	0'35 (0'7)	0'35 (0'7)	0'05 (0'1)	300		1'01 (39'6)		9'09	
4	0'3 (0'6)	0'3 (0'6)	0'15 (0'3)	363		0'985 (38'8)		8'18	
5	0'25 (0'5)	0'25 (0'5)	0'25 (0'5)	394		0'955 (37'6)		8'53	
6	0'5 (1)	0'5 (1)	0'5(1)	413	368	0'896 (35'3)	0'960 (37'8)	8'52	8'58
7	0'25 (0'5)	0'25 (0'5)	0'25 (0'5)	468		0'949 (37'4)		8'85	
8	0'2 (0'4)	0'2 (0'4)	0'35 (0'7)	378	423	0'942 (37'1)	0'947 (37'3)	8'99	8'92
Comparativo									
9	0'35 (0'7)	0'35 (0'7)	0'05 (0'1)	490		0'916 (36'1)		7'80	
10	0'3 (0'6)	0'3 (0'6)	0'15 (0'3)	469		0'924 (36'4)		7'99	
11	0'2	0'2	0'35	554		0'869 (34'2)		8'12	
12	0'2 (0'4)	0'2 (0'4)	0'35 (0'7)	554		0'869 (34'2)		8'12	
13	0'6 (1'2)	0'6 (1'2)	0'3 (0'6)	430	489	0'906 (35'7)	0'904 (35'6)	8'22	8'05

La hoja crespada usando el adhesivo proporcionado por el uso que materializa la presente invención mostró resistencia a la tracción media geométrica inferior, espesor aumentado, y valores de Porofil mejorados. El método del test de Porofil está previsto en la patente estadounidense n° 5,494,554. Porofil es medido usándose un líquido no polar que tiene una densidad de 1'875 g/cm³. El volumen vacío se expresa como gramos de Porofil por gramo de fibra y se calcula como: volumen vacío = (peso en húmedo - peso en seco)/peso en seco. Asimismo, el uso del adhesivo según la presente invención resultó en hojas base bien crespadas dentro del intervalo de resistencia para pañuelo de papel comercial sin la necesidad de separadores del extremo húmedo.

Ejemplos 14-16

Una banda creciente fue formada mediante el proceso de la patente estadounidense n° 6,207,011, el cual se incorpora aquí por referencia. La pasta de papel tenía un CSF de 500 ± 20 ml. La hoja fue crespada desde el secador Yankee con un ángulo de la cuchilla de crespado de 15°. La temperatura de la hoja, como fue medida junto a la cuchilla de crespado con una pistola IR, estaba en el intervalo de entre 216° y 228°F. La humedad de la hoja junto a la cuchilla de crespado estaba entre el 1'8% y el 3'5%.

Los adhesivos de crespado fueron cargados al secador Yankee mediante la aplicación de un revestimiento base de adhesivo en una proporción de 0'5 kg/tonelada (1 libra/tonelada) durante 20 minutos con la cuchilla de limpieza cargada pero fijada en una carga de línea baja. A continuación, una banda fue movida y estabilizada con una nueva cuchilla de crespado con un grosor de cuchilla de 0'050" y en un bisel de cuchilla de 15° durante un tiempo de 30 minutos.

ES 2 305 407 T3

Después de que la hoja estuviera estabilizada durante 30 minutos, la tensión de la hoja fue registrada a partir de un tensiómetro online durante cada funcionamiento. La tensión se registró como libras. Fuerza (4'45N)/anchura de la hoja. La anchura de la hoja era 12 pulgadas (30'5 cm). La tensión de la corteza también fue medida. La tensión de la corteza es la fuerza en libras (4'45N) por 12 pulgadas (30'56 cm) de la anchura de hoja requerida para retirar la banda aproximadamente 6 pulgadas (15 cm) sobre la cuchilla de crespado sobre la superficie del Yankee. La tensión de la corteza fue registrada y usada para medir el grado de adhesión de los diferentes envases del revestimiento.

La superficie del Yankee fue limpiada entre funcionamientos del adhesivo con una solución limpiadora con contenido de 50 g. de TRITON X100 y 25 g. de fosfato trisódico en solución acuosa. La limpieza fue llevada a cabo durante 3 minutos para eliminar cualquier acumulación de revestimiento. La solución limpiadora fue retirada usándose toallita húmeda sobre la cuchilla de crespado cargada con el rodillo de presión abierto. El Yankee fue limpiado una segunda vez durante 3 minutos usándose agua.

La hoja base final tenía un peso base de 9'3 +/- 0'23 kg/resma (20'5 ±0'5 libras/resma).

Ejemplos comparativos 17-22

Los ejemplos 17-22 fueron realizados como los ejemplos 14-16 con los cambios en la composición del adhesivo de crespado señalados en la tabla 4, más abajo.

Ej.	Adhesivo PAE kg/tonelada libras/tonelada	Adhesivo PVOH o PAA kg/tonelada (libras/ tonelada)	Modificador kg/tonelada (libras/ tonelada)	Adición total kg/tonelada (libras/ tonelada)	Tensión libras/12" 4'45N/30'5 cm)	Tensión en la corteza libras/12" 4'45N/30'5 cm)	Porofil g/g	Espesor mm/8 hojas milésimas /8 hojas	Módulo MD g/cm- % g/pulgada- %
14	0'25 (0'5) NALCO 675B	0'25 (0'5) NALCO 7536	0'2 PALSOFT 560C	0'6 (1'2)	0'3	--	6'25	1'49 (58'7)	28'0 (11'0)
15	0'13(0'25) NALCO 690 HA	--	0'05 PALSOFT 580C	0'15 (0'3)	0'7	0'4	5'43	1'57 (61'7)	25'4 (10'0)
16	0'5 (1) NALCO 690 HA	--	0'2 PALSOFT 580C	0'6 (1'2)	0'5	0'4	5'29	1'57 (62'0)	25'4 (10'0)
17	0'25(0'5) QUAKER A272	0'25 (0'5) QUAKER A262	0'2 Q2008	0'6 (1'2)	0'8	0'55	5'43	1'49 (58'5)	33'0 (13'0)
18	0'75 (1'5) QUAKER	0'75 (1'5) QUAKER A262	0'8 Q2008	1'6 (3'6)	0'8	0'75	5'27	1'47 (57'7)	37'3 (14'7)
19	0'5 (1'0) HERCULES 82-176	--	1 HERCULES 565	1 (2)	1'7	1	5'25	1'26 (49'6)	67'6 (26'6)
21	--	0'375 (0'75) AIRVOL 540	--	0'375 (0'75)	0'95	0'3	5'30	1'57 (61'7)	39'4 (15'5)
22	--	0'25 (0'5) AIRVOL 540	--	0'5	0'8	0'2	4'50	1'47 (58'0)	53'6 (21'1)

Ha de señalarse que Nalco 675B contiene una resina de PAE precurada (epiclorhidrina de poliaminoamida). Además, Nalco 7538 contiene una resina de poliacrilamida glioxalada. Quaker A272 contiene PAE curable, PEG 400, y polifosfato. Asimismo, Quaker A262 contiene PVOH y PEG 400. Q2008 contiene un compuesto de amonio cuaternario de imidazolina. Hercules 82-176 contiene una resina de PAE termofraguable. Hercules 565 contiene una mezcla de aceite mineral y PEG diéster. Finalmente, Airvol 540 es un alcohol polivinílico hidrolizado (PVOH) al 87-89% en el medio del intervalo de peso molecular bajo.

ES 2 305 407 T3

De la tabla 4, los envases del adhesivo de crespado inventivo (ejemplos 14 a 16) proporcionaron buena adhesión y operabilidad de la máquina con hojas base con módulo bajo, espesor elevado y volumen vacío elevado. Estos resultados persisten incluso en el nivel de adición muy bajo de 0'15 kg/tonelada (0'3 libras/tonelada) (ejemplo 15).

5 Ejemplos 23-32 y ejemplos comparativos 33-36

Se llevaron a cabo evaluaciones de las propiedades de la película mediante la preparación de soluciones en viales de vidrio de 20 ml. Las soluciones fueron mezcladas en un mezclador vortex durante 30 segundos. Las proporciones de los componentes se basaron en las materias sólidas totales de la solución.

Las películas fueron formadas pesando una parte alícuota de cada solución en un plato de peso de aluminio que se secará a 0'5 g. de materias sólidas. Las soluciones fueron secadas durante 16 horas en un horno de aire forzado a 105°. Los platos fueron retirados del horno y se les permitió equilibrarse con las condiciones atmosféricas durante 5 minutos antes de las evaluaciones de pegajosidad en seco, flexibilidad, pegajosidad en húmedo, y rehumectabilidad.

La pegajosidad en seco fue evaluada usándose el método siguiente. Después de que los aceites fueran eliminados de la bola del pulgar del probador usándose acetona, el pulgar fue prensado sobre la superficie de la película con una fuerza de 103 kPa (15 psi). La cantidad de tiempo, medida en segundos, que tardaron la película y el plato en caer a la mesa, fue registrada. Se dio una valoración de "0" a las películas en platos que no se elevaron de la mesa de prueba. Se dio una valoración de "3" si la película se alzó parcialmente desde la mesa. Se dio una valoración de "5" cuando la película y el plato se elevaron por completo alejados de la mesa.

La pegajosidad en húmedo fue evaluada usándose el siguiente método. Una pieza de una pulgada cuadrada de toalla Centerpull de Georgia-Pacific, mojada con agua corriente y el exceso exprimido, fue prensada en la película con una fuerza de 103 kPa (15 psi). Se dio una valoración de "0" a las películas en platos que no se elevaron de la mesa de prueba. Se dio una valoración de "3" si la película se alzó parcialmente desde la mesa. Se dio una valoración de "5" cuando la película y el plato se elevaron por completo alejados de la mesa.

La flexibilidad y la apariencia fueron evaluadas eliminándose las películas del plato de aluminio y evaluando visualmente la claridad, la uniformidad, y la flexibilidad de las películas.

La rehumectabilidad fue evaluada usándose el método siguiente. Se colocó una gota de agua corriente sobre la película secada. Estas películas fueron evaluadas tras 5 minutos para determinar si las películas rehumedecidas se habían hinchado, disuelto, si se habían vuelto más flexibles, o si eran gomosas.

La tabla 5 ilustra varias propiedades de los ejemplos 23-36.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 305 407 T3

TABLA 5

Ejemplo nº		Componente Uno (PVOH)	Componente Dos (PAE)	Modificador	Otro aditivo	Película: pegajosidad en seco	Película: pegajosidad en húmedo	Rehumectabilidad de películas secadas en horno
33	Ejemplo de la técnica anterior	Airvol 523 (80%)		Kalipol 18 (20%)		0	5	Ligeramente hinchada
34	Ejemplo de la técnica anterior	Airvol 523 (93%)		Kalipol 18 (7%)		0	5	Ligeramente hinchada
35	Ejemplo de la técnica anterior	Airvol 523 PVOH (61'7%)	Nalco 690 HA (33'3%)	Quaker 2008 (5%)		0	3	Se volvió flexible y ligeramente disuelta
36	Control	Airvol 523 (100%)				0	5	Disuelta
23	Ejemplo de invención	CR-170 (97%)	82-176 (0'3%)	Palsoft 580C (2'7%)		3	5	Hinchamiento, luego disuelta
24	Invención	Airvol 523 (58%)	Nalco 690 HA (39%)	Palsoft 580C (3%)		3	0	Hinchada
25	Invención	Airvol 205 (95%)		Palsoft 580C (5%)		3	5	Hinchada y disuelta
26	Invención	Airvol 205 (94%)		Palsoft 580C (5%)	AZC (1%)	3	5	Hinchada
27	Invención		Unicrepe C-77M (95%)	Palsoft 580C (5%)		3	3	Hinchada
28	Invención	CR-167 (95%)		Palsoft 580C (5%)		3	5	Ligeramente hinchada
29	Ejemplo de invención	Airvol 523 (39'4%)	Nalco 690HA (59'1%)	Palsoft 580C (1'5%)		5	5	Ligeramente hinchada
30	Invención		Nalco 690HA (95%)	Palsoft 580C (5%)		5	5	Hinchada
31	Invención	Airvol 523 (38%)	Nalco 690 HA (57%)	Palsoft 580C (5%)		5	5	Ligeramente hinchada
32	Ejemplo de invención	Airvol 523 (59'1%)	Nalco 690HA (39'4%)	Palsoft 580C (1'5%)		5	5	Ligeramente hinchada

CHEMTREAT 170 es una mezcla de PVOH, PAE y compuestos no iónicos adicionales de ChemTreat, Inc. CHEMTREAT 167 es una mezcla de PAE, surfactantes no fónicos y MAMAP (fosfato de monoamonio) de ChemTreat, Inc. AIRVOL 205 es un peso molecular muy bajo, PVOH hidrolizado al 87-89% de Celanese Chemicals. UNICREPE C-77M es un copolímero de PAE (epiclorhidrina de poliaminoamida) termofraguable de ácido adípico (AA) y ácido glutárico. UNICREPE 920 es un copolímero de PAE (epiclorhidrina de poliaminoamida) termofraguable de ácido adípico (AA) y ácido glutárico. AZC es un carbonato de circonio de amonio (solución acuosa al 20%) de EKA Chemical.

ES 2 305 407 T3

5 Cuando el modificador fue añadido a la fórmula adhesiva en una forma de realización según la presente invención, la pegajosidad en seco de los adhesivos fue mejorada de manera significativa en comparación con adhesivos de la técnica anterior solos o con modificadores de la técnica anterior, (véase la tabla 5). La pegajosidad en seco mejorada mostrada por la película que contiene el modificador establece la mejora de los materiales para uso como adhesivo de crespado, puesto que estos materiales mostrarían mejor adhesión durante las condiciones del proceso muy secas observadas durante procesos de crespado de humedad baja.

10 En lo anterior, las unidades US deben ser consideradas como auténticas y originales y las unidades métricas están previstas sólo para fines relativos a la claridad.

Referencias citadas en la descripción

15 *Esta lista de referencias citada por el solicitante es sólo para la conveniencia del lector. No forma parte del documento de patente europea. Aunque las referencias han sido compiladas con gran cuidado, no se pueden excluir errores u omisiones, y la OEP renuncia a toda responsabilidad en este respecto.*

Documentos de patente citados en la descripción

- 20 • EP 052571 A1 [0002]
- US 5373087 A [0004]
- US 3640841 A [0005]
- 25 • US 5223092 A [0029]
- US 5314584 A [0029]
- 30 • US 3301746 A, Sanford [0030] [0061]
- US 3905863 A, Ayers [0030] [0061]
- US 4157276 A [0035]
- 35 • US 4605585 A [0035]
- US 4161195 A [0035]
- 40 • US 3545705 A [0035]
- US 3549742 A [0035]
- US 3858623 A [0035]
- 45 • US 4041989 A [0035]
- US 4071050 A [0035]
- 50 • US 4112982 A [0035]
- US 4149571 A [0035]
- US 4182381 A [0035]
- 55 • US 4184519 A [0035]
- US 4314589 A [0035]
- 60 • US 4359069 A [0035]
- US 4376455 A [0035]
- US 4379735 A [0035]
- 65 • US 4453573 A [0035]
- US 4564052 A [0035]

ES 2 305 407 T3

- US 4592395 A [0035]
- US 4611639 A [0035]
- 5 • US 4640741 A [0035]
- US 4709732 A [0035]
- US 4759391 A [0035]
- 10 • US 4759976 A [0035]
- US 4942077 A [0035]
- 15 • US 4967085 A [0035]
- US 4998568 A [0035]
- US 5016678 A [0035]
- 20 • US 5054525 A [0035]
- US 5066532 A [0035]
- 25 • US 5098519 A [0035]
- US 5103874 A [0035]
- US 5114777 A [0035]
- 30 • US 5167261A [0035]
- US 5199467 A [0035]
- 35 • US 5211815 A [0035]
- US 5219004 A [0035]
- US 5245025 A [0035]
- 40 • US 5277761 A [0035]
- US 5328565 A [0035]
- 45 • US 5379808 A [0035]
- US 3700623 A [0040]
- US 3772076 A [0040] [0073]
- 50 • US 4605702 A [0041]
- US 4675394 A [0042]
- 55 • US 5240562 A [0042]
- US 5138002 A [0042]
- US 5085736 A [0042]
- 60 • US 4981557 A [0042]
- US 5008344 A [0042]
- 65 • US 4603176 A [0042]
- US 4983748 A [0042]

ES 2 305 407 T3

- US 4866151 A [0042]
- US 4804769 A [0042]
- 5 • US 5217576 A [0042]
- US 3556932 A, Coscia [0044]
- US 3556933 A, Williams [0044]
- 10 • US 4720383 A [0048]
- US 5312522 A [0056]
- 15 • US 5415737 A [0056]
- US 5262007 A [0056]
- US 5264082 A [0056]
- 20 • US 5223 A [0056]
- US 096 A [0056]
- 25 • US 3974025 A [0061]
- US 4239065 A [0061]
- US 4191609 A [0061]
- 30 • US 5429686 A [0061]
- US 4529480A [0061]
- 35 • US 4637859 A [0061]
- US 4514345 A [0061]
- US 4528339 A [0061]
- 40 • US 5364504 A [0061]
- US 5334289 A [0061]
- 45 • US 5275799 A [0061]
- US 5260171A [0061]
- US 5456293 A [0061]
- 50 • US 5657797 A [0062]
- US 5368696 A [0062]
- 55 • US 4973512 A [0062]
- US 5023132 A [0062]
- US 5225269 A [0062]
- 60 • US 5182164 A [0062]
- US 5372876 A [0062]
- 65 • US 5618612 A [0062]
- US 5685954 A [0063]

ES 2 305 407 T3

- US 5885417 A [0063]
- US 5908533 A [0063]
- 5 • US 6066234 A [0063]
- WO 0185109 A [0068]
- US 5338807 A, Espy [0071]
- 10 • US 2926116 A [0073]
- US 3058873 A [0073]
- 15 • US 5961782 A [0078]
- US 6133405 A [0078]
- US 6207011 B [0083] [0103]
- 20 • US 5853539 A [0100]
- US 5494554 A [0102]

25 **Literatura no relativa a patentes citada en la descripción**

• *Alkaline-Curing Polymeric Amine-Epichlorohydrin Resins*, de Espy en *Wet-Strength Resins and Their Application*, 1.994. [0040]

- 30 • **WESTFELT**. *Cellulose Chemistry and Technology*, 1.979, vol. 13, 813- [0040]
- **EVANS**. *Chemistry and Industry*, 5 de julio de 1.969, 893-903 [0048]
- **EGAN**. *J. Am. Oil Chemist's Soc.*, 1.978, vol. 55, 118-121 [0048]
- 35 • **TRIVEDI et al.** *J. Am. Oil Chemist's Soc.*, junio de 1.981, 754-756 [0048]

REIVINDICACIONES

1. Uso de un complejo de amonio cuaternario que comprende al menos una amida no cíclica en la modificación de una composición de adhesivo de crespado.

2. Uso según la reivindicación 1, donde la composición de crespado comprende al menos una de una resina de poliamida hidrosoluble y un polímero semicristalino formador de película.

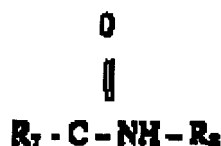
3. Uso según la reivindicación 2, donde dicho polímero semicristalino formador de película es alcohol polivinílico.

4. Uso según la reivindicación 2 o la reivindicación 3, donde dicha resina de poliamida hidrosoluble no es termofraguable.

5. Uso según la reivindicación 2 o la reivindicación 3, donde dicha resina de poliamida hidrosoluble es termofraguable.

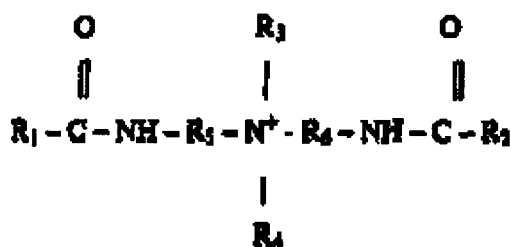
6. Uso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde dicha composición de adhesivo de crespado comprende además al menos un agente reticulante inorgánico o sal de circonio; donde opcionalmente dicha sal de circonio es elegida de al menos uno de un carbonato de circonio de amonio, un acetilacetionato de circonio, un acetato de circonio, un carbonato de circonio, un sulfato de circonio, un fosfato de circonio, un carbonato de circonio de potasio, un fosfato de sodio de circonio, y un tartrato de circonio de sodio.

7. Uso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde dicha al menos una amida no cíclica es elegida de al menos una amida que contiene el grupo representado por la estructura de fórmula siguiente:



donde R_7 y R_8 son cadenas moleculares no cíclicas de átomos orgánicos u orgánicos e inorgánicos.

8. Uso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde dicho complejo de amonio cuaternario es elegido de al menos un complejo de amonio cuaternario de bis-amidas no cíclicas de la fórmula:



donde R_1 y R_2 pueden ser grupos alifáticos saturados o insaturados no cíclicos de cadena larga; y R_4 pueden ser grupos alifáticos saturados o insaturados no cíclicos de cadena larga, un ácido graso alcoxlado, un alcohol graso alcoxlado, un grupo de óxidos de polietileno, o un grupo de alcoholes orgánicos; y R_5 y R_6 pueden ser grupos alifáticos saturados o insaturados no cíclicos de cadena larga.

9. Uso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la concentración del complejo de amonio cuaternario que comprende al menos una amida no cíclica en la composición del adhesivo de crespado es del 0'25% al 20% en peso (basada en las materias sólidas de la composición del adhesivo de crespado modificado total).

10. Uso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la concentración del complejo de amonio cuaternario que comprende al menos una amida no cíclica en la composición del adhesivo de crespado es del 19% al 4% en peso, basada en las materias sólidas de la composición del adhesivo de crespado modificado total.

11. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 10, donde la concentración de alcohol polivinílico en la composición del adhesivo de crespado es del 20% al 80% en peso, basada en las materias sólidas de la composición del adhesivo de crespado modificado total.

ES 2 305 407 T3

12. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 10, donde la concentración de alcohol polivinílico en la composición del adhesivo de crespado es del 38% al 60% en peso, basada en las materias sólidas de la composición del adhesivo de crespado modificado total.

5 13. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 12, donde la concentración de resina de poliamida hidrosoluble es del 20% al 80% en peso, basada en las materias sólidas de la composición del adhesivo de crespado modificado total.

10 14. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 12, donde la concentración de resina de poliamida hidrosoluble es del 39% al 58% en peso, basada en las materias sólidas de la composición del adhesivo de crespado modificado total.

15 15. Uso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la composición del adhesivo de crespado comprende del 1% al 20% en peso basada en las materias sólidas de la composición del adhesivo de crespado modificado total de al menos una sal de circonio.

16. Método de fabricar una banda celulósica que comprende los pasos de:

20 modificar una composición del adhesivo de crespado mediante el uso de un complejo de amonio cuaternario que comprende al menos una amida no cíclica,

25 formar una banda creciente sobre un tejido foraminoso, aplicando a un cilindro de crespado rotatorio dicha composición del adhesivo de crespado modificado y prensado la banda celulósica contra el cilindro de crespado para causar transferencia de la hoja y adhesión de la banda a la superficie del cilindro.

17. Método de la reivindicación 16, donde dicha banda es retirada de dicha superficie de cilindro de crespado con una cuchilla rascadora o con un rodillo.

30 18. Método de fabricar una banda celulósica según la reivindicación 16 o la reivindicación 17, donde, después de formar la banda creciente sobre el tejido foraminoso, el método comprende además transferir la banda creciente de un tejido foraminoso a otro tejido de secado a través de aire foraminoso, secar parcialmente la banda a un nivel de materias sólidas de desde el 40% de materias sólidas al 98% de materias sólidas sobre dicho tejido de secado a través de aire, aplicar al cilindro de crespado rotatorio la composición de adhesivo de crespado modificado y, tras ello, prensar la banda celulósica contra el cilindro de crespado para causar transferencia de la hoja y adhesión de la banda a la superficie del cilindro.

40 19. Método de crespado de una banda celulósica según la reivindicación 18, donde la banda creciente es transferida de dicho tejido foraminoso a otro tejido de secado a través de aire foraminoso a un nivel de crepé del tejido desde el 0% al 25%.

45 20. Método de crespado de una banda celulósica según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 19, donde tras prensar la banda celulósica contra el cilindro de crespado para causar transferencia de la hoja del tejido de secado a través de aire foraminoso y adhesión de la banda a la superficie del cilindro, la banda celulósica es secada sobre el cilindro de crespado a desde el 92% de materias sólidas al 99% de materias sólidas; comprendiendo opcionalmente además retirar la banda de la superficie del cilindro de crespado con una cuchilla rascadora con un nivel de crepé residual de desde el -7% al 30%; comprendiendo preferiblemente además envolver la banda en una bobina.

50 21. Método según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 20, donde la banda creciente es formada a partir de una pasta de papel de fibra acuosa; donde opcionalmente dicha pasta de papel de fibra acuosa comprende una resina de resistencia en húmedo y/o una resina de resistencia en seco.

22. Método según la reivindicación 21, donde dicha pasta de papel de fibra acuosa comprende al menos el 70% de madera blanda.

55 23. Método según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 22, donde la composición del adhesivo de crespado modificado es aplicada a un cilindro de crespado rotatorio a un nivel de 0'025 a 0'050 g. de composición del adhesivo de crespado modificado sólido por metro cuadrado o superficie del secador.

24. Método de producir papel que comprende los pasos de:

60 modificar una composición del adhesivo de crespado mediante el uso de un complejo de amonio cuaternario que comprende al menos una amida no cíclica;

65 aplicar a un cilindro de crespado dicha composición del adhesivo de crespado modificado; crespado una banda fibrosa desde el cilindro de crespado; y producir un producto de papel a partir de dicha banda fibrosa.

25. Método según la reivindicación 24, donde el producto de papel es una toalla, pañuelo de papel, o servilleta.

26. Método según la reivindicación 24 o la reivindicación 25, donde la banda fibrosa es producida mediante un proceso de prensado en húmedo convencional; y/o donde la banda fibrosa es producida mediante un proceso de secado a través de aire.

27. Método según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 23, que comprende además el paso de producir un producto de papel.

28. Método según cualquiera de las reivindicaciones 16-27, donde la composición de crespado comprende al menos una de una resina de poliamida hidrosoluble y un polímero semicristalino formador de película.

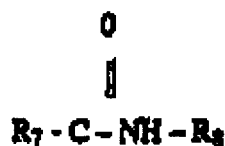
29. Método según la reivindicación 28, donde dicho polímero semicristalino formador de película es alcohol polivinílico.

30. Método según la reivindicación 28 o la reivindicación 29, donde dicha resina de poliamida hidrosoluble no es termofraguable.

31. Método según la reivindicación 28 o la reivindicación 29, donde dicha resina de poliamida hidrosoluble es termofraguable.

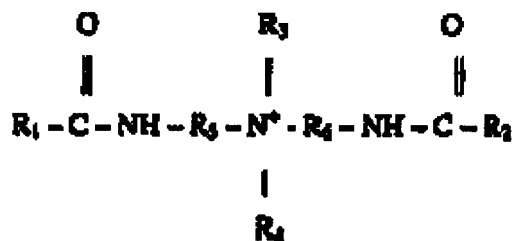
32. Método según cualquiera de las reivindicaciones 16-31, donde dicha composición del adhesivo de crespado comprende además al menos un agente reticulante inorgánico o sal de circonio; donde opcionalmente dicha sal de circonio es elegida de al menos uno de un carbonato de circonio de amonio, un acetilacetato de circonio, un acetato de circonio, un carbonato de circonio, un sulfato de circonio, un fosfato de circonio, un carbonato de circonio de potasio, un fosfato sódico de circonio, y un titrato de circonio de sodio.

33. Método según cualquiera de las reivindicaciones 16-32, donde dicha al menos una amida no cíclica es elegida de al menos un grupo que contiene amidas representado por la siguiente estructura de fórmula:



donde R_7 y R_8 son cadenas moleculares no cíclicas de átomos orgánicos o átomos orgánicos e inorgánicos.

34. Método según cualquiera de las reivindicaciones 16-33, donde dicho complejo de amonio cuaternario es elegido de al menos un complejo de amonio cuaternario de bis-amidas no cíclicas de la fórmula:



donde R_1 y R_2 pueden ser grupos alifáticos saturados o insaturados no cíclicos de cadena larga; R_3 y R_4 pueden ser grupos alifáticos saturados o insaturados no cíclicos de cadena larga, un ácido graso alcoxlado, un alcohol graso alcoxlado, un grupo de óxidos de polietileno, o un grupo de alcoholes orgánicos; y R_5 y R_6 pueden ser grupos alifáticos saturados o insaturados no cíclicos de cadena larga.

35. Método según cualquiera de las reivindicaciones 16-34, donde la concentración del complejo de amonio cuaternario que comprende al menos una amida no cíclica en la composición del adhesivo de crespado es 0'25% al 20% en peso, basada en las materias sólidas de la composición del adhesivo de crespado modificado total.

36. Método según cualquiera de las reivindicaciones 16-35, donde la concentración del complejo de amonio cuaternario que comprende al menos una amida no cíclica en la composición del adhesivo de crespado es 1% al 4% en peso, basada en las materias sólidas de la composición del adhesivo de crespado modificado total.

37. Método según cualquiera de las reivindicaciones 29-36, donde la concentración de alcohol polivinílico en la composición del adhesivo de crespado es 20% al 80% en peso, basada en las materias sólidas de la composición del adhesivo de crespado modificado total.

ES 2 305 407 T3

38. Método según cualquiera de las reivindicaciones 29-36, donde la concentración de alcohol polivinílico en la composición del adhesivo de crespado es 38% al 60% en peso, basada en las materias sólidas de la composición del adhesivo de crespado modificado total.

5 39. Método según cualquiera de las reivindicaciones 28-38, donde la concentración de la resina de poliamida hidrosoluble es 20% al 80% en peso, basada en las materias sólidas de la composición del adhesivo de crespado modificado total.

10 40. Método según cualquiera de las reivindicaciones 28-38, donde la concentración de la resina de poliamida hidrosoluble es 39% al 58% en peso, basada en las materias sólidas de la composición del adhesivo de crespado modificado total.

15 41. Método según cualquiera de las reivindicaciones 16-40, donde la composición del adhesivo de crespado comprende 1% al 20% en peso, basado en las materias sólidas de la composición del adhesivo de crespado modificado total de al menos una sal de circonio.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

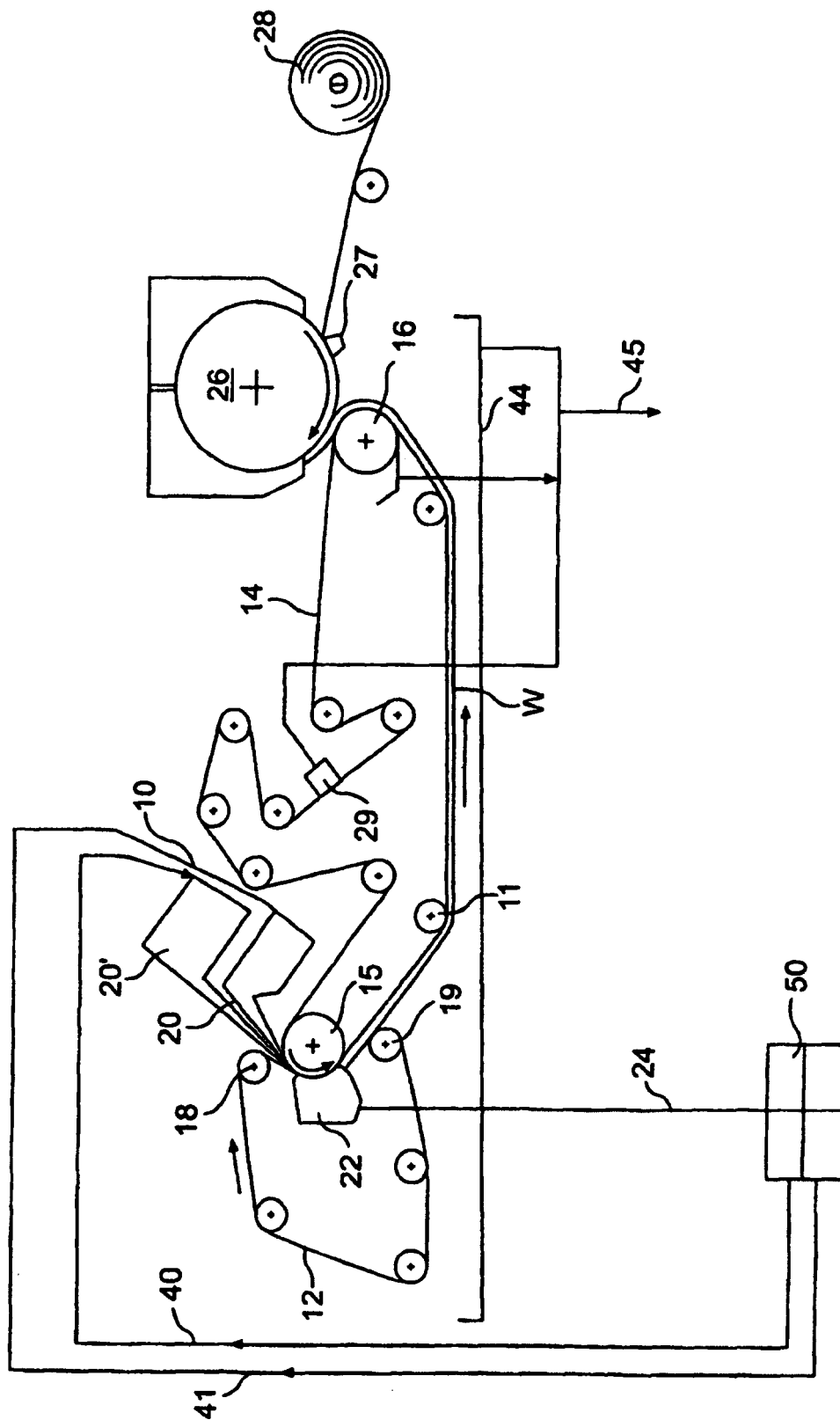


FIG. 1

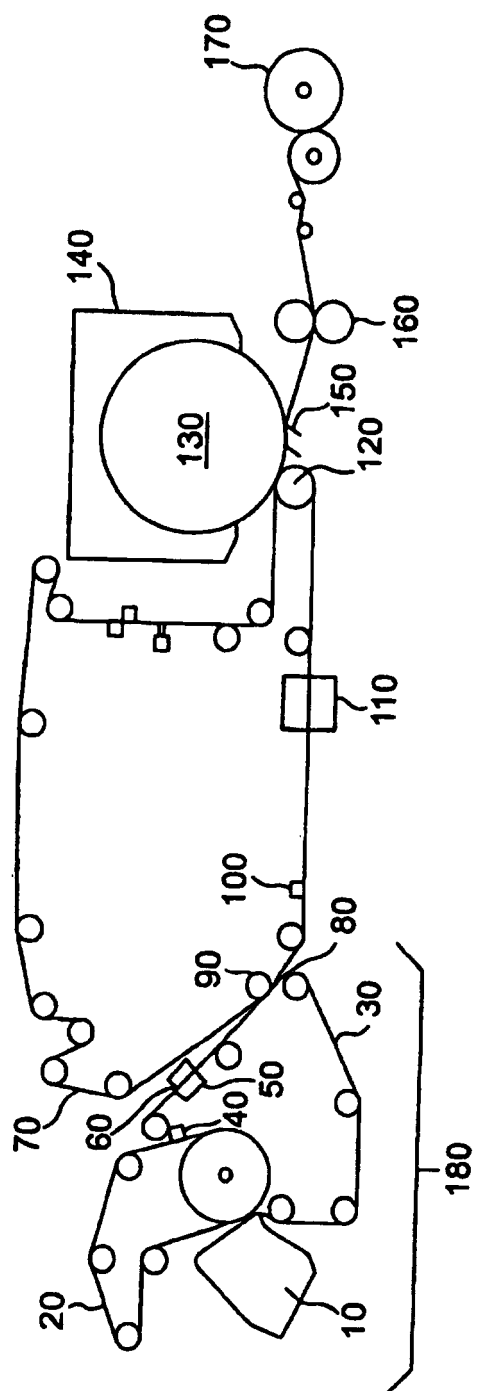


FIG. 2