

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 381 598**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08001506 .8**
96 Fecha de presentación: **11.04.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1908879**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.04.2008**

54 Título: **Modificador de adhesivo de crespado mejorado y procedimiento para producir productos de papel**

30 Prioridad:
12.04.2002 US 372255 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
29.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
29.05.2012

73 Titular/es:
**GEORGIA-PACIFIC CONSUMER PRODUCTS LP
133 PEACHTREE STREET, N.E.
ATLANTA, GEORGIA 30303, US**

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

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

ES 2 381 598 T3

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

DESCRIPCIÓN

Modificador de adhesivo de crespado mejorado y procedimiento para producir productos de papel .

5 La presente invención se refiere al uso de uno o más complejos de bisamida no cíclica-amonio cuaternario como modificador de un adhesivo de crespado para producir papel crespado. Más particularmente, la presente invención se refiere a una composición de adhesivo de crespado que incluye al modificador.

La suavidad de un papel, como papel tisú o papel para toallas, es una cualidad deseable. La suavidad, lo mismo que la resistencia y la absorción, desempeña un papel fundamental en la preferencia de los consumidores. La suavidad se refiere a las características tanto de la superficie como de la masa del producto. La suavidad es la sensación táctil percibida por los usuarios cuando tocan y agarran el papel.

10 El papel se produce generalmente suspendiendo fibras celulósicas de longitud apropiada en un medio acuoso y eliminando después de la hoja continua la mayor parte del agua. El papel deriva algo de su integridad estructural de la disposición mecánica de las fibras celulósicas en la hoja continua pero la mayor parte de la resistencia del papel se deriva, con mucho, de los enlaces de hidrógeno que unen entre sí a las fibras celulósicas. El grado de resistencia impartida por estos enlaces entre fibras, aunque necesaria para la utilidad del producto, origina una pérdida de
15 suavidad percibida, que es contraria a la aceptación por los consumidores.

Un método de incrementar la suavidad del papel es crespándolo. El crespado, por romper un número significativo de enlaces entre fibras, incrementa la suavidad percibida del producto resultante. El crespado es un proceso bien conocido en la técnica. El crespado es un proceso de acortar mecánicamente una estructura fibrosa en dirección longitudinal para aumentar el volumen específico, alargamiento y suavidad. El crespado se usa para separar de una
20 estructura de secado, como un secador Yankee, una hoja continua fibrosa. La hoja continua fibrosa se adhiere al secador y se separa del secador usando una cuchilla flexible de crespado. La cuchilla de crespado puede ser de metal, cerámica u otros materiales. El grado con el que la hoja continua se adhiere al secador es un factor determinante de lo uniforme que será el crespado y, por lo tanto, del volumen específico, alargamiento y suavidad de la hoja continua crespada.

25 Se aplican adyuvantes de crespado a la superficie de un secador de crespado para facilitar el proceso de adherencia/crespado. El nivel de adherencia es importante puesto que está relacionado con el control de la hoja continua desde la cuchilla de crespado hasta la bobinadora de una máquina de papel. Una hoja continua de papel no adherida suficientemente a la superficie de un secador de crespado es difícil de controlar y puede originar arrugas y ondulaciones de la hoja continua en el rodillo principal. Cuando una hoja continua se bobina en la
30 bobinadora, los bordes del rodillo principal son no uniformes. Una hoja continua mal crespada no sólo afecta a la viabilidad de la operación de fabricación del papel sino que también puede originar roturas y dificultades en la conversión de la hoja base en bobinas de producto acabado de papel tisú o para toallas.

El nivel de adherencia de una hoja continua a la superficie de un secador de crespado es importante porque está relacionado con la transferencia de calor desde la superficie del secador a la hoja continua y afecta finalmente a la
35 velocidad de secado. Por lo tanto, niveles mayores de adherencia permiten que una hoja continua se seque más rápidamente, permitiendo así que la máquina de papel funcione a velocidades mayores.

Una hoja continua secada por circulación de aire caliente tiende a tener peor adherencia a la superficie de un secador de crespado que una hoja continua prensada convencionalmente con prensas húmedas. Hay varias razones para este fenómeno. En primer lugar, una hoja continua secada por circulación de aire caliente contacta con la superficie de un secador de crespado con menor nivel de contacto puesto que la hoja continua se transfiere a la
40 superficie del secador de crespado con un fieltro de superficie de golpeo limitada mientras que una hoja continua prensada convencionalmente con prensas húmedas se prensa más uniformemente con un fieltro contra la superficie de un secador. En segundo lugar, una hoja continua secada por circulación de aire caliente se transfiere a la superficie de un secador de crespado con niveles mayores de sequedad mientras que una hoja continua prensada convencionalmente con prensas húmedas se transfiere con niveles menores de sequedad. El menor nivel de sequedad facilita un contacto más íntimo de la hoja continua con la superficie del secador y, por lo tanto, mejor
45 adherencia.

Es importante que el adhesivo de crespado tenga la blandura/flexibilidad apropiadas para permitir la adherencia de la hoja y permitir que la cuchilla mantenga limpia la superficie del secador de crespado. Si el adhesivo se vuelve demasiado duro y se produce una eliminación incompleta de adhesivo de la superficie de crespado, algunas porciones de la hoja continua pueden quedar adheridas a la superficie del secador de crespado. Cuando algunas porciones de la hoja continua quedan adheridas al secador de crespado, se originan con frecuencia defectos en la hoja continua que originan finalmente productos de mala calidad y roturas de la hoja continua en la tracción libre entre la cuchilla de crespado y la bobinadora.
50

Una 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 la superficie de un secador de crespado produce secadores con vetas. Las vetas sobre el secador
55

- 5 influyen sobre el perfil de adherencia en la dirección transversal (CD) de una máquina de papel, originando con frecuencia bobinas con protuberancias o arrugas. El remedio usual para dicha situación sería cambiar las cuchillas de crespado, originando la situación costosa de rotos en la máquina de papel y la sustitución costosa de cuchillas de crespado. Alternativamente, las vetas de recubrimiento se pueden controlar usando una cuchilla de limpieza situada justo después de la cuchilla de crespado sobre el secador de crespado. La cuchilla de limpieza también tiene que ser cambiada con frecuencia para controlar vetas y acumulación excesiva de adhesivo.
- El documento EP0525271A1 describe un compuesto cuaternario, composiciones suavizantes de tejidos basadas en dicho compuesto y un proceso para su preparación.
- 10 El documento WO9605372A1 describe un método para fabricar tisúes suaves en el que se incluye una poliaminoamida cuaternizada (Quaker 2008) como agente antiadherente en una composición de adhesivo de crespado.
- 15 Para evitar la acumulación de adhesivo, los adhesivos de crespado necesitan proporcionar niveles apropiados de adherencia y ser lo suficientemente blandos para ser eliminados por la cuchilla de crespado. La presente invención puede proporcionar un adhesivo modificado de crespado que proporciona los niveles apropiados de adherencia y es lo suficientemente blando para ser eliminado por la cuchilla de crespado. Como resultado, el adhesivo de crespado proporciona una operación estable de crespado. Además, la presente invención describe un adhesivo modificado de crespado que forma un papel crespado mejor y más uniforme. La presente invención se basa en el descubrimiento de que modificadores que comprenden uno o más complejos de bisamida no cíclica-amonio cuaternario pueden afectar beneficiosamente a las características adherentes de un adhesivo de crespado y, por lo tanto, afectar
- 20 beneficiosamente a la estructura de la hoja continua crespada final del proceso de fabricación del papel.
- La presente invención proporciona un mejor adhesivo de crespado que puede ser más blando y más adherente por la adición de un modificador de crespado, especialmente en el caso de hojas continuas crespadas en condiciones de baja humedad.
- 25 De acuerdo con la presente invención se proporcionan composiciones de adhesivos de crespado como las especificadas más adelante en las reivindicaciones. De acuerdo con un aspecto de la invención, se proporciona una composición de adhesivo de crespado que comprende un modificador que comprende uno o más complejos de bisamida no cíclica-amonio cuaternario.
- También se proporciona una composición de adhesivo de crespado que comprende una mezcla acuosa de un poli(alcohol vinílico) y una resina de poliamida soluble en agua, y uno o más modificadores del tipo de complejo de
- 30 bisamida no cíclica-amonio cuaternario.
- También se proporciona una composición de adhesivo de crespado que comprende una mezcla acuosa de un poli(alcohol vinílico) y uno o más modificadores del tipo de complejo de bisamida no cíclica-amonio cuaternario.
- También se describe una composición de adhesivo de crespado que comprende una mezcla acuosa de una resina de poliamida soluble en agua y uno o más modificadores del tipo de complejo de bisamida no cíclica-amonio
- 35 cuaternario.
- Se describe un método de fabricar una hoja continua celulósica que comprende formar sobre una malla perforada una hoja continua naciente, aplicar a un cilindro rotativo de crespado una composición de adhesivo de crespado de acuerdo con la invención y prensar la hoja continua celulósica contra el cilindro de crespado para originar la transferencia de la hoja y la adherencia de la hoja continua a la superficie del cilindro.
- 40 Se describe un método para fabricar una hoja continua celulósica que comprende formar sobre una malla perforada, a partir de una suspensión acuosa de fibras, una hoja continua naciente, transferir la hoja continua naciente desde la malla perforada al fieltro de un secador por circulación de aire caliente, secar parcialmente la hoja continua sobre el citado fieltro del secador por circulación de aire caliente hasta un contenido de 40 a 98% de sólidos, aplicar al cilindro rotativo de crespado una composición de adhesivo de crespado de acuerdo con la invención y prensar la
- 45 hoja continua celulósica contra el cilindro de crespado para originar la transferencia de la hoja y la adherencia de la hoja continua a la superficie del cilindro.
- Se describe un método para crespado una hoja continua celulósica que comprende formar sobre una malla perforada, a partir de una suspensión acuosa de fibras, una hoja continua naciente, transferir la hoja continua naciente desde la malla perforada al fieltro de un secador por circulación de aire caliente a un nivel de crespado en el fieltro de 0 a
- 50 25%, secar parcialmente la hoja continua sobre el citado tejido del secador por circulación de aire caliente hasta un contenido de 40 a 98% de sólidos, aplicar al cilindro rotativo de crespado una composición de adhesivo de crespado que comprende una mezcla acuosa de poli(alcohol vinílico), una resina de poliamida soluble en agua y uno o más modificadores del tipo de complejo de bisamida no cíclica-amonio cuaternario, prensar la hoja continua celulósica contra el cilindro de crespado para originar la transferencia de la hoja desde el tejido del secador por circulación de
- 55 aire caliente y la adherencia de la hoja continua a la superficie del cilindro, secar la hoja continua celulósica sobre el cilindro de crespado hasta un contenido de sólidos de 92 a 99%, separar de la superficie del cilindro de crespado la

hoja continua con una cuchilla con un nivel residual de crespado de -7 a 30%, y bobinar la hoja continua para formar una bobina.

- 5 Se describe además un método para crespado de una hoja continua celulósica que comprende formar sobre una malla perforada, a partir de una suspensión acuosa de fibras, una hoja continua naciente, transferir la hoja continua naciente desde la malla perforada al fieltro de un secador por circulación de aire caliente a un nivel de crespado en el fieltro de 0 a 25%, secar parcialmente la hoja continua sobre el citado fieltro del secador por circulación de aire caliente hasta un contenido de sólidos 40 a 98%, aplicar a un cilindro rotativo de crespado una composición de adhesivo de crespado que comprende una mezcla acuosa de poli(alcohol vinílico), una resina de poliamida soluble en agua, por lo menos una sal de circonio y uno o más modificadores del tipo de complejo de bisamida no cíclica-amonio cuaternario, prensar la hoja continua celulósica contra el cilindro de crespado para originar la transferencia de la hoja desde el fieltro del secador por circulación de aire caliente y la adherencia de la hoja continua a la superficie del cilindro, secar sobre el cilindro de crespado la hoja continua hasta un contenido de sólidos de 92 a 99%, separar de la superficie del cilindro de crespado la hoja continua con una cuchilla con un nivel residual de crespado de -7 a 30%, y bobinar la hoja continua para formar una bobina.
- 10
- 15 Se debe entender que la siguiente descripción detallada es sólo ejemplificadora y explicativa y no limitativa de la invención reivindicada.

Los dibujos adjuntos, que se incorporan y constituyen parte de esta memoria, ilustran realizaciones de la invención y, junto con la descripción, sirven para explicar los principios de la invención.

En los dibujos:

- 20 – la figura 1 es una ilustración de un proceso convencional con prensas húmedas, y
- la figura 2 es una ilustración de un proceso convencional de secado por circulación de aire caliente.

Descripción detallada de la invención

- 25 La presente invención proporciona una composición de adhesivo de crespado, adecuada para uso en la producción de una hoja continua de papel absorbente. En la presente memoria, "papel absorbente" incluye papel higiénico, papel para toallas, papel para servilletas, papel para limpieza y papel tisú facial. El gramaje de estos productos y de sus hojas de base está en el intervalo de 13 a 81 g/m².

- 30 Se puede producir papel absorbente usando cualquier método conocido de secado. Los métodos de secado más comunes son: (1) prensado convencional con prensas húmedas (CWP) y (2) secado por circulación de aire caliente (TAD). En un proceso y aparato convencionales de secado con prensas húmedas (10), ejemplificados en la figura 1, se alimenta por tuberías (40, 41) una suspensión de pasta desde una tina de pasta (no mostrada) a las cámaras de una caja de entrada (20, 20'). A partir de una suspensión líquida de pasta, agua y otros productos químicos se forma una hoja continua (W) sobre un formador convencional de malla (12) soportado por rodillos (18, 19). Los materiales eliminados de la hoja continua a través de la malla (12) en la zona de formación retornan por una tubería (24) a un depósito (50) desde un recuperador de fibras (22). La hoja continua se transfiere después a un fieltro o tejido móvil (14) soportado por un rodillo (11) para su prensado y secado. Los materiales eliminados de la hoja continua durante el prensado o en la caja Uhle (29) se recogen en un recuperador de fibras (44) y se alimentan a la tubería de aguas blancas (45). La hoja continua es prensada después por el rodillo de la prensa aspirante (16) contra la superficie de un cilindro secador rotativo Yankee (28) calentado para secar sustancialmente el papel sobre la superficie del cilindro. Aunque no se muestra en la figura 1, para prensar el papel contra la superficie del cilindro secador rotativo Yankee, en lugar del cilindro de la prensa aspirante se puede usar una prensa de zapata. La humedad presente en la hoja continua cuando está sobre la superficie del secador Yankee hace que la hoja continua se transfiera a la superficie. El nivel de sequedad de la hoja inmediatamente después del rodillo de la prensa aspirante está en el intervalo de 30 a 50%. Se puede aplicar a la superficie del secador un adhesivo líquido, denominado con frecuencia adhesivo de crespado, para proporcionar adherencia sustancial de la hoja continua a la superficie de crespado. La hoja continua se cresa después en la superficie con una cuchilla de crespado (27) o con un rodillo equipado con un fieltro. En las patentes de Estados Unidos números 5.223.092 y 5.314.585 se describen en general detalles del crespado con un rodillo. La hoja continua crespada pasa después opcionalmente entre rodillos de calandra (no mostrados) y se bobina formando una bobina (28) antes de operaciones posteriores de transformación, por ejemplo, gofrado.
- 35
- 40
- 45

- 50 Alternativamente, la hoja continua puede ser sometida a deformación por vacío sobre un fieltro de impresión, solo o junto con otros procesos de deformación física, y a una etapa de secado que seca la hoja continua hasta un contenido de sólidos de por lo menos 30% sin necesidad de compresión física general. Este tipo de proceso se denomina convencionalmente proceso de secado por circulación de aire caliente o proceso TAD. Este proceso se describe en general en las patentes de Estados Unidos números 3.301.746 de Stanford y 3.905.863 de Ayers.

- 55 Como ejemplo, en la figura 2 se ilustra un proceso TAD convencional. En este proceso, se alimentan fibras desde una caja de entrada (10) a un conjunto convergente de mallas de formación (20, 30). En esta disposición de

formación en una malla doble, se elimina agua de la hoja continua por fuerzas centrífugas y por medio de vacío. La hoja continua naciente húmeda se transfiere limpiamente a la malla de formación (30) a través de la caja Uhle (40). La hoja continua puede ser procesada opcionalmente para eliminar agua por la caja aspirante (50) y una atmósfera de vapor de agua (60). La hoja continua es transportada a lo largo de la malla de formación (30) hasta que es transferida a un fieltro TAD (70) en la unión (80) por medio de un fieltro tomador de vacío (90). La hoja continua es desgotada aún más en la caja de desgote (100) para incrementar su contenido de sólidos. Además de eliminar agua de la hoja continua, el fieltro tomador de vacío (90) y la caja de desgote (100) inundan la hoja continua en el fieltro TAD (70) originando características de masa y absorción.

Más mejoras en características de masa y absorción se pueden obtener haciendo que la velocidad de la sección de formación (esto es, las velocidades de las mallas de formación 20 y 30) sea mayor que la velocidad del fieltro TAD (70). Esto se denomina crespado en fieltro. El crespado en fieltro se define matemáticamente como la diferencia de velocidad entre el formador y el secador por circulación de aire caliente, dividido por la velocidad del secador por circulación de aire caliente y expresado como porcentaje. De esta manera, la hoja continua es inundada y conformada en el fieltro creando masa y absorción. La cantidad de crespado en fieltro puede ser 0 a 25%. El espesor creado por el conformado de la hoja continua es más eficaz en generar absorción (esto es, menos colapso estructural) que el espesor creado en estado seco, por ejemplo, por gofrado convencional.

La hoja continua es transportada después sobre el fieltro TAD (70) a una unidad de secado (110) donde se pasa aire caliente a través de la hoja continua y del fieltro para incrementar el contenido de sólidos de la hoja continua. En general, el contenido de sólidos de la hoja continua es 30 a 95% después de salir de la unidad de secado (110). En un proceso, la hoja continua puede ser separada directamente del fieltro TAD (70) en un proceso sin crespado. En la realización mostrada en la figura 2, la hoja continua es transferida desde el fieltro TAD (70) al cilindro secador Yankee (130) y es crespada en el cilindro secador (130) mediante la cuchilla de crespado (150) produciéndose así un producto crespado.

Con referencia a la figura 2, el adhesivo de crespado se aplica a la superficie del secador Yankee para proporcionar adherencia sustancial de la hoja continua a la superficie de crespado. La hoja continua es crespada en la superficie con una cuchilla de crespado (150). Opcionalmente, la hoja continua crespada pasa después entre rodillos de calandra (160) y el rodillo (170) antes de operaciones posteriores de transformación (por ejemplo, gofrado). La velocidad de la bobinadora puede ser mayor o menor que la velocidad del secador Yankee. El nivel de crespado se define como la diferencia entre las velocidades del secador Yankee y de la bobinadora, dividido por la velocidad del secador Yankee y expresado como porcentaje. Se sabe que la acción de la cuchilla de crespado sobre el papel es romper una porción de las uniones entre fibras por la acción mecánica de aplastamiento de la cuchilla contra la hoja continua cuando ésta está siendo transferida en la cuchilla. Sin embargo, se forman uniones bastante fuertes entre fibras de pasta de madera durante el secado de humedad de la hoja continua.

Se puede fabricar un papel absorbente dispersando fibras para formar una suspensión acuosa y depositando la suspensión acuosa sobre la malla de formación de una máquina de fabricación de papel. Se puede usar cualquier esquema de formación admitido en la técnica. Por ejemplo, una lista amplia pero no exhaustiva incluye un formador de media luna, un formador de doble malla de envoltura C, un formador de doble malla de envoltura S, un formador con rodillo aspirante de cabeza, un formador Fourdrinier o cualquier otra configuración de formación admitida en la técnica. El aparato particular de formación no es crítico para el éxito de la presente invención. La hoja continua puede ser formada o estratificada homogéneamente. Cuando se forma homogéneamente una hoja continua por estratificación, la suspensión de pasta es de composición diferente en las diversas cámaras de la caja de entrada. La malla de formación puede ser cualquier miembro perforado admitido en la técnica, incluidas mallas de una sola capa, mallas de dos capas, mallas de tres capas, mallas de fotopolímeros, etc. Una lista no exhaustiva de mallas de formación para uso en realizaciones de la presente invención incluye las descritas en las patentes de Estados Unidos números 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. La malla particular de formación no es crítica para el éxito de la presente invención. Una malla de formación particularmente útil en realizaciones de la presente invención es una malla "Voith", fabricada por Voith Fabric Corporation, Florence, MS.

Las fibras papeleras usadas para formar la hoja continua incluyen fibras celulósicas denominadas comúnmente fibras de pasta de madera, obtenidas en un proceso de desfibrado químico o mecánico a partir de maderas blandas (gimnospermas o coníferas) o de maderas duras (angiospermas o frondosas). La madera particular y el proceso particular de desfibrado para liberar las traqueidas no son críticos para el éxito de la presente invención.

Para formar la hoja continua se pueden usar fibras celulósicas de diversos orígenes materiales, incluidas fibras no leñosas liberadas de *Sabal palmetto*, paja de arroz, hojas de banana, moral papelerero (esto es, fibras de líber), hojas de abacá, hojas de piña, hojas de esparto y fibras del género *Hesperalae* de la familia *Agavaceae*. También se pueden usar en la presente invención fibras recicladas y fibras refinadas, que pueden contener cualquiera de las fibras antes mencionadas en diferentes porcentajes. También se pueden usar en la presente invención otras fibras

naturales y sintéticas, como fibras de algodón, fibras de lana y fibras de dos componentes. La fibra particular usada no es crítica para el éxito de la presente invención.

Las fibras papeleras pueden ser liberadas de su material de origen por uno cualquiera de una serie de procesos de desfibrado químico familiares a los expertos en la técnica, incluidos procesos al sulfato, al bisulfito, al polisulfito, a la sosa, etc. Además, las fibras papeleras pueden ser liberadas de cualquier material de origen por uno cualquiera de una serie de procesos mecánicos/químicos de desfibrado familiares a los expertos en la técnica, incluidos procesos mecánicos, termomecánicos y quimicotermostomecánicos. Si se desea, la pasta puede ser blanqueada por medios químicos, que incluyen el uso de cloro, dióxido de cloro, oxígeno, etc. Estas pastas también pueden ser blanqueadas por una serie de esquemas familiares de blanqueo, incluido el blanqueo con peróxidos alcalinos y ozono.

La suspensión de fibras puede contener agentes adicionales o aditivos de tratamiento para modificar las propiedades físicas del papel producido. Estos aditivos y agentes son bien conocidos por los expertos en la técnica y se pueden usar en cualquier combinación conocida. Como la resistencia y la suavidad son propiedades particularmente importantes para las servilletas de papel, papel higiénico y toallas de papel, la pasta se puede mezclar con agentes de ajuste de la resistencia, como agentes de resistencia en húmedo, agentes de resistencia temporal en húmedo, agentes de resistencia en seco y desligantes/suavizantes.

Los agentes adecuados de resistencia en húmedo serán fácilmente evidentes a los expertos en la técnica. Una lista amplia pero no exhaustiva de agentes útiles de resistencia en húmedo incluye aldehídos alifáticos y aromáticos, resinas de urea-formaldehído, resinas de melamina-formaldehído, resinas de poliamida-epiclorhidrina, etc. De utilidad particular son las resinas de poliamida-formaldehído, ejemplos de las cuales las comercializa Hercules Incorporated, Wilmington, Delaware, bajo los nombres comerciales KYMENE 557LX y KYMENE 557H. Una descripción extensa de resinas poliméricas de epiclorhidrina se da en el capítulo 2 de *Alcaline-Curing Polymeric Amine-Epiclorohydrin Resins*, de Espy, en *Wet-Strength Resins and Their Application* (L. Chan Editor, 1994). Una lista no exhaustiva de resinas de resistencia en húmedo se describe en *Cellulose Chemistry and Technology*, de Westfelt, volumen 13, página 813 (1979). De acuerdo con una realización, la pasta puede contener hasta 15 kg/t de agente de resistencia en húmedo. De acuerdo con otra realización de la presente invención, la pasta puede contener 10 a 15 kg/t de un agente de resistencia en húmedo.

Los agentes adecuados de resistencia temporal en húmedo serán fácilmente evidentes a los expertos en la técnica. Una lista amplia pero no exhaustiva de agentes útiles de resistencia temporal en húmedo incluye aldehídos alifáticos y aromáticos, incluidos glioxal, dialdehído malónico, dialdehído succínico, glutaraldehído y dialdehído de almidón, así como almidones sustituidos o reaccionados, disacáridos, polisacáridos, quitosano y otros productos poliméricos de reacción de monómeros o polímeros que tienen grupos aldehído y opcionalmente grupos nitrogenados. Polímeros nitrogenados representativos que pueden reaccionar adecuadamente con los monómeros o polímeros que contienen grupos aldehído incluyen vinilamidas, acrilamidas y polímeros nitrogenados relacionados. Estos polímeros pueden impartir una carga positiva al producto de reacción que contiene grupos aldehído. Además, se pueden usar otros agentes de resistencia temporal en húmedo disponibles comercialmente, como PAREZ 745, fabricado por Cytec, junto con los descritos, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos número 4.605.702.

La resina de resistencia temporal en húmedo puede ser uno cualquiera de una diversidad de polímeros orgánicos solubles en agua que comprenden unidades aldehídicas y unidades catiónicas y que se usan para incrementar la resistencia a la tracción en seco y en húmedo de un papel. Dichas resinas se describen en las patentes de Estados Unidos números 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 comercializados por National Starch and Chemical Company, Bridgewater, N.J., bajo los nombres comerciales CO-BON® 100 y CO-BOND® 1000 Plus. Antes de usarlo, el polímero aldehídico catiónico soluble en agua se puede preparar precalentando durante aproximadamente 3,5 minutos una suspensión acuosa de aproximadamente 5% de sólidos mantenida a una temperatura de aproximadamente 116°C y a un pH de 2,7. Finalmente, la suspensión se puede enfriar y diluir añadiendo agua para producir una mezcla de aproximadamente 1,0% de sólidos a menos de 55°C.

Otros agentes de resistencia temporal en húmedo disponibles también de National Starch and Chemical Company se comercializan bajo los nombres comerciales CO-BOND® 1600 y CO-BOND® 2300. Estos almidones se suministran en forma de dispersiones acuosas coloidales y no requieren precalentamiento antes de usarlos.

Se pueden usar otros agentes de resistencia temporal en húmedo, como poliacrilamida glioxilada. Estas resinas de poliacrilamida glioxilada se producen por reacción de acrilamida con cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC) para producir un copolímero catiónico de poliacrilamida que finalmente reacciona con glioxal para producir una resina catiónica de reticulación y de resistencia temporal o semipermanente en húmedo (poliacrilamida glioxilada). Estos materiales se describen en general en las patentes de Estados Unidos números 3.556.932 de Coscia y 3.556.933 de Williams et al. Hay disponibles comercialmente de Cytec Industries resinas de este tipo bajo el nombre comercial PAREZ 631 NC. Se pueden usar diferentes proporciones molares de acrilamida/DADMAC/glioxal para producir resinas de reticulación que son útiles como agentes de resistencia en húmedo. Además, el glioxal puede ser sustituido por otros dialdehídos para producir características de resistencia en húmedo.

La pasta puede contener hasta 15 kg/t de un agente de resistencia temporal en húmedo. De acuerdo con otra realización, la pasta puede contener 0 a 5 kg/t de un agente de resistencia temporal en húmedo.

Los agentes adecuados de resistencia temporal en seco serán fácilmente evidentes a los expertos en la técnica. Una lista amplia pero no exhaustiva de agentes útiles de resistencia en seco incluye almidón, goma guar, poliacrilamidas, carboximetilcelulosa, etc. De utilidad particular es carboximetilcelulosa, un ejemplo de la cual lo comercializa Hercules Incorporated, Wilmington, Delaware, bajo el nombre comercial Hercules CMC. De acuerdo con una realización, la pasta puede contener 0 a 7 kg/t de agente de resistencia en seco. De acuerdo con otra realización, la pasta puede contener 0,5 a 2,5 kg/t de agente de resistencia en seco.

Los desligantes y suavizantes adecuados serán fácilmente evidentes a los expertos en la técnica. Estos desligantes y suavizantes se pueden incorporar en la pasta o rociar sobre la hoja continua después de su formación.

Un material suavizante preferido es una sal de amidoamina obtenida de aminas neutralizadas parcialmente por un ácido. Dichos materiales se describen en la patente de Estados Unidos número 4.720.383. También son pertinentes los siguientes artículos: Evans, Chemistry and Industry, 5 julio 1969, pág. 893-903; Egan, J. Am. Oil Chemist's Soc., vol. 55 (1978), pág. 118-121; y Trivedi et al., J. Am. Oil Chemist's Soc., junio 1981, pág. 754-756.

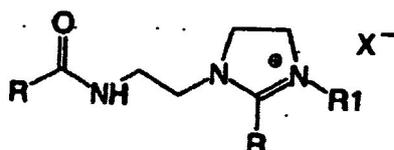
Con frecuencia los suavizantes se pueden adquirir comercialmente en forma de mezclas complejas en lugar de compuestos individuales. Aunque esta descripción se ha enfocado hacia las especies predominantes, se debe entender que en general se pueden usar mezclas disponibles comercialmente.

QUASOFT 202 es un material suavizante adecuado, que se puede obtener alquilando un producto de condensación de ácido oleico y dietilnotriamina. Las condiciones de síntesis que usan un déficit de agente de alquilación (por ejemplo, sulfato de dietilo) y sólo una etapa de alquilación, seguido de ajuste del pH para protonar la especie no etilada, origina una mezcla que consiste en especies catiónicas etiladas y especies catiónicas no etiladas. La selección del pH del sistema apropiado para el uso de estos compuestos será evidente a los expertos en la técnica.

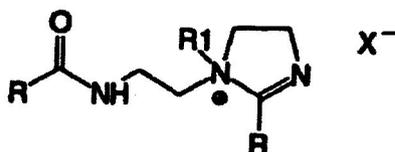
Los compuestos de amonio cuaternario, como sales de dialquildimetilamonio, también son adecuados, particularmente cuando los grupos alquilo contienen 14 a 20 átomos de carbono. Estos compuestos tienen la ventaja de ser relativamente no sensibles al pH.

La presente invención también se puede usar con una clase de suavizantes catiónicos que comprenden imidazolinias que tienen un punto de fusión de 0 a 40°C cuando se formulan con polioles alifáticos, dioles alifáticos, dioles alifáticos alcoxilados, polioles alifáticos alcoxilados, ácidos grasos alcoxilados o mezclas de estos compuestos. El suavizante que comprende un resto imidazolina formulado con polioles alifáticos, dioles alifáticos, dioles alifáticos alcoxilados, polioles alifáticos alcoxilados, ácidos grasos alcoxilados o mezclas de estos compuestos es dispersable en agua a una temperatura de 1 a 40°C.

El resto imidazolinio tiene la siguiente estructura química



y la imidazolina tiene la siguiente estructura

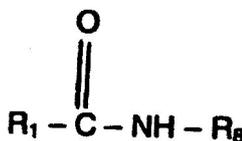


estructuras en las que X^- es un anión y R se elige de restos parafínicos saturados e insaturados que tienen 12 a 20 átomos de carbono. De acuerdo con una realización, la longitud de la cadena es 16 a 20 átomos de carbono. R_1 se elige de restos parafínicos que tienen 1 a 3 átomos de carbono. Convenientemente, el anión puede ser metilsulfato, etilsulfato o cloruro.

El compuesto orgánico componente del suavizante, distinto de las especies imidazolinio e imidazolina, se puede elegir de dioles alifáticos, dioles alifáticos alcoxilados, polioles alifáticos, polioles alifáticos alcoxilados, ácidos grasos alcoxilados, ésteres de poli(óxidos de etileno) o mezclas de estos compuestos que tienen un peso molecular medio ponderal de 60 a 1.500. De acuerdo con una realización de la invención, los dioles alifáticos dispersos en agua fría pueden tener un peso molecular de 90 a 150. De acuerdo con otra realización de la invención, los dioles alifáticos

- dispersos en agua fría pueden tener un peso molecular de 106 a 150. Los dioles adecuados para uso de acuerdo con una realización de la invención se eligen de uno o más de: 2,2,4-trimetilpentano-1,3-diol (TMPD) y 2,2,4-trimetilpentano-1,3-diol etoxilado (TMPD/EO). Convenientemente el diol alcoxilado es TMPD(EO)_n, en el que n es un número entero de 1 a 7, ambos inclusive. Los dispersantes para las especies de imidazolinio e imidazolina son dioles alifáticos alcoxilados y polioles alifáticos alcoxilados. Puesto que es difícil obtener dioles y polioles alcoxilados puros, convenientemente también se pueden utilizar mezclas de dioles, polioles, dioles alcoxilados y polioles alcoxilados y mezclas de sólo dioles y polioles. Un suavizante adecuado basado en imidazolinio lo comercializa Hercules bajo el nombre comercial TQ230.
- 5 También se pueden utilizar suavizantes biodegradables. En las patentes de Estados Unidos números 5.312.522, 5.415.737, 5.262.007, 5.264.082 y 5.223.096 se describen suavizantes/desligantes catiónicos biodegradables representativos. Estos compuestos son diésteres biodegradables de compuestos de amonio cuaternario, ésteres de aminas cuaternizadas, ésteres basados en aceites vegetales biodegradables con funciones de cloruro de amonio cuaternario y cloruro de diercuidimetilamonio y son suavizantes biodegradables representativos.
- 10 Los aditivos adecuados, como cargas en partículas, serán fácilmente evidentes a los expertos en la técnica. Una lista amplia, pero no exhaustiva, de aditivos útiles, como cargas en partículas, incluye caolín, carbonato cálcico, dióxido de titanio, talco, silicato de aluminio, silicato cálcico, sulfato cálcico, etc.
- 15 Los adyuvantes de retención adecuados serán fácilmente evidentes a los expertos en la técnica. Una lista amplia, pero no exhaustiva, de adyuvantes de retención útiles incluye floculantes aniónicos y catiónicos.
- 20 Alternativamente, en lugar de incorporarlos en la pasta, estos agentes de tratamiento se pueden aplicar a la hoja continua. Esto se puede realizar mediante uno o más sistemas de aplicación y se puede realizar sobre una o ambas superficies de la hoja continua. La aplicación de varios agentes de tratamiento usando varios sistemas de aplicación ayuda a evitar interacción química de materiales de tratamiento antes de su aplicación a la hoja continua de celulosa. Las configuraciones y puntos de aplicación alternativos serán fácilmente evidentes a los expertos en la técnica.
- 25 Otros aditivos que pueden estar presentes en la suspensión fibrosa incluyen agentes de encolado, adyuvantes de absorción, agentes de opacidad, blanqueantes, blanqueantes ópticos, productos químicos de barrera, lociones, pigmentos o colorantes.
- 30 Después de haber sido depositada la suspensión fibrosa sobre la malla de formación, si se desea, la hoja continua fibrosa húmeda así formada se transfiere a un fieltro desgotador o a un tejido de impresión que pueden crear un dibujo en la hoja continua. En la presente invención se puede usar cualquier fieltro o tejido admitido en la técnica. Por ejemplo, una lista no exhaustiva de tejidos de impresión incluye fieltros tejidos planos descritos en la patente de Estados Unidos número 3.301.746, fieltros semiasargados descritos en las patentes de Estados Unidos números 3.974.025 y 3.905.863, fieltros del tipo de cavidad-cesto-mimbre dispuestos bilateralmente descritos en las patentes de Estados Unidos números 4.239.065 y 4.191.609, fieltros del tipo de capa que lleva esculturas/cargas descritos en la patente de Estados Unidos número 5.429.686, fieltros de fotopolímeros descritos en las patentes de Estados Unidos números 4.529.480, 4.637.859, 4.514.345, 4.528.339, 5.364.504, 5.334.289, 5.275.799 y 5.260.171, y fieltros que contienen bolsas diagonales descritos en la patente de Estados Unidos número 5.456.293.
- 35 En realizaciones de la presente invención se puede usar cualquier fieltro admitido en la técnica. Por ejemplo, fieltros que pueden tener tejidos de base de dos capas, tejidos de base de tres capas o tejidos de base estratificados. Un fieltro de prensa para uso en la presente invención es AMFlex 3, fabricado por Voith Fabric Corporation. Una lista no exhaustiva de fieltros de prensas para uso en la presente invención incluye los descritos en las patentes de Estados Unidos números 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.
- 40 Después de ser transferida, la hoja continua se pasa en algún punto a través de la sección de secado que origina un secado sustancial de la hoja continua. Como se ha descrito anteriormente, la hoja continua se puede secar usando técnicas convencionales con prensas húmedas o se puede secar usando secado por circulación de aire caliente (TAD). Si se usa el secado por circulación de aire caliente, la hoja continua se puede prensar sobre la superficie de un cilindro secador rotativo Yankee para eliminar humedad adicional presente en la hoja continua. Otros procesos adecuados incluyen crespado en húmedo o crespado en húmedo con secado por circulación de aire caliente. Se puede usar cualquier tipo de cuchilla de crespado incluidas, pero sin carácter limitativo, cuchillas de acero, cuchillas de material cerámico, cuchillas ondulatorias biaxialmente como las descritas, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos números 5.685.954, 5.885.417 y 5.908.533, y cuchillas de crespado como las descritas en la patente de Estados Unidos número 6.066.234.
- 45 Las composiciones de adhesivos de crespado de la presente invención comprenden un modificador del adhesivo de crespado y pueden comprender una resina termoestable o no termoestable, un polímero semicristalino formador de una película y un agente inorgánico de reticulación. Opcionalmente, el adhesivo de crespado usado en realizaciones de la presente invención puede incluir también cualquier componente admitido en la técnica incluidos, pero sin carácter limitativo, agentes orgánicos de reticulación, aceites hidrocarbonados, tensioactivos o plastificantes.
- 50
- 55

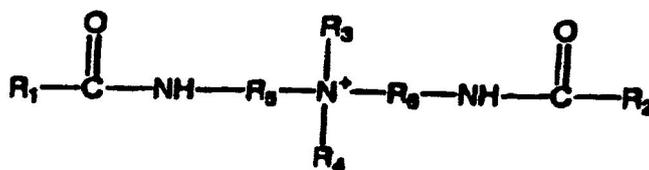
5 Los modificadores de crespado para uso de acuerdo con la presente invención comprenden cualquier complejo de bisamida no cíclica-amonio cuaternario admitido en la técnica. El compuesto de amonio cuaternario también puede contener uno o varios átomos de nitrógeno (u otros átomos) capaces de reaccionar con agentes alquilantes o cuaternizantes. Estos agentes alquilantes o cuaternizantes pueden contener cero, uno, dos, tres o cuatro grupos que contienen un grupo amido no cíclico. Un grupo que contiene un grupo amido no cíclico se representa por la siguiente estructura química



en la que R_7 y R_8 son cadenas moleculares no cíclicas de átomos orgánicos o de átomos orgánicos e inorgánicos.

10 Los modificadores de crespado de acuerdo con la presente invención comprenden cualquier complejo de bisamida no cíclica-amonio cuaternario que pueda interactuar con el adhesivo de crespado para mejorar el adhesivo, por ejemplo, reducir la fragilidad del polímero.

Los modificadores de crespado de la presente invención incluyen uno o más complejos de bisamida no cíclica-amonio cuaternario. Los complejos de bisamida no cíclica-amonio cuaternario de acuerdo con la presente invención pueden ser de fórmula



15 en la que R_1 y R_2 pueden ser grupos alifáticos no cíclicos saturados o insaturados de cadena larga, R_3 y R_4 pueden ser grupos alifáticos no cíclicos saturados o insaturados de cadena larga, un ácido graso alcoxilado, un alcohol graso alcoxilado, un grupo poli(óxido de etileno) o un grupo alcohólico orgánico, y R_5 y R_6 pueden ser grupos alifáticos no cíclicos saturados o insaturados de cadena larga. De acuerdo con una realización, el modificador está presente en el adhesivo de crespado en una cantidad de 0,05 a 50% en peso. De acuerdo con otra realización, el modificador está presente en el adhesivo de crespado en una cantidad de 0,25 a 20% en peso. De acuerdo con otra realización, el modificador está presente en el adhesivo de crespado en una cantidad de 1 a 18%, basado en el contenido total de sólidos de la composición de adhesivo de crespado.

25 Los modificadores de crespado para uso de acuerdo con la presente invención incluyen los obtenibles de Goldschmidt Corporation, Essen, Alemania, o de Process Application Corporation, Washington Crossing, PA. Los modificadores de crespado apropiados de Goldschmidt Corporation incluyen, pero sin carácter limitativo, VARISOFT® 222LM, VARISOFT® 110, VARISOFT® 222LT, VARISOFT® 110DEG y VARISOFT® 238. Los modificadores de crespado apropiados de Process Application Corporation incluyen, pero sin carácter limitativo, PALSOFT 580 y PALSOFT 580C.

30 Otros modificadores de crespado para uso en la presente invención incluyen, pero sin carácter limitativo, los compuestos descritos en el documento WO/01/85109.

35 Los adhesivos de crespado para uso de acuerdo con la presente invención incluyen cualquier resina termoestable o no termoestable admitida en la técnica. Las resinas de acuerdo con una realización de la presente invención se eligen de resinas de poliamidas termoestables y no termoestables o resinas de poliacrilamidas glioxiladas. Las poliamidas para uso en la presente invención pueden ser saturadas o insaturadas, ramificadas o no ramificadas.

40 Las resinas de poliamidas para uso en la presente invención pueden incluir resinas de poliaminoamida-epiclorhidrina (PAE). Se describen resinas de PAE, por ejemplo, en H. Epsy, "Wet-Strength Resins and Their Applications", capítulo 2, titulado Alkaline-Curing Polymeric Amine-Epichlorohydrin Resins. Las resinas de PAE para uso de acuerdo con la presente invención incluyen, pero sin carácter limitativo, un producto polimérico soluble en agua de la reacción de una epihalohidrina, preferiblemente clorhidrina, y una poliaminoamida soluble en agua que tiene grupos amino secundario derivados de una polialquilen-poliamina y un ácido carboxílico dibásico alifático saturado que contiene 3 a 10 átomos de carbono.

Una lista no exhaustiva de resinas catiónicas no termoestables de poliamidas para uso en la presente invención se puede encontrar en la patente de Estados Unidos número 5.338.807 concedida a Epsy et al. La resina no

termoestable se puede sintetizar mediante reacción directa de las poliamidas de un ácido dicarboxílico y metil-bis(3-aminopropil)amina en solución acuosa con epiclohidrina.

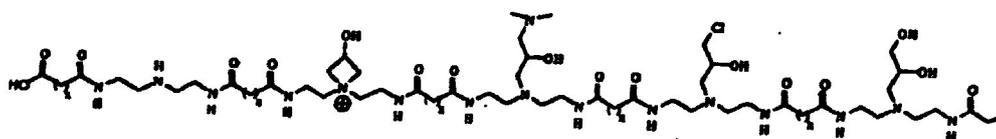
La patente de Estados Unidos número 3.640.841 describe un adhesivo de crespado que se puede usar en la presente invención y que consiste en una resina dispersable en agua de poliamida que contiene por lo menos dos grupos amino primario y por lo menos un grupo amido secundario o terciario.

Los ácidos carboxílicos pueden incluir ácidos dicarboxílicos saturados e insaturados que tienen 2 a 12 átomos de carbono, incluidos, por ejemplo, los ácidos oxálico, malónico, succínico, glutámico, adípico, pimélico, subérico, azelaico, sebácico, maleico, itacónico, ftálico y tereftálico. De acuerdo con una realización de la presente invención, el ácido se elige de uno o más de ácido adípico y ácido glutámico. Se pueden usar los ésteres de ácidos dicarboxílicos alifáticos y ácidos dicarboxílicos aromáticos, como el ácido ftálico, así como combinaciones de dichos ácidos o ésteres dicarboxílicos.

En una realización alternativa, las resinas termoestables de poliaminoamida para uso en la presente invención se pueden preparar a partir del producto de reacción de una resina de epihalohidrina y una poliaminoamida que contiene aminas secundarias o aminas terciarias. En la preparación de una resina de acuerdo con esta realización de la presente invención, primero se hace reaccionar un ácido carboxílico dibásico con la polialquilen-poliamina, opcionalmente en solución acuosa, bajo condiciones adecuadas para producir una poliaminoamida soluble en agua. La preparación de la resina se completa haciendo reaccionar la amida soluble en agua con una epihalohidrina, particularmente epiclohidrina, para formar la resina termoestable soluble en agua.

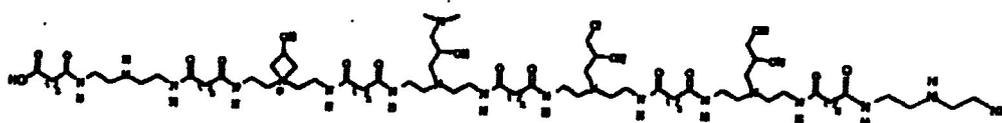
El método de preparación de resinas termoestables, solubles en agua, de poliaminoamida-epihalohidrina se describe en las patentes de Estados Unidos números 2.926.116, 3.058.873 y 3.772.076 concedidas a Klem.

De acuerdo con una realización de la presente invención, la resina de poliaminoamida se basa en dietilentriamina (DETA) en lugar de una poliamina generalizada. A continuación se dan dos ejemplos de estructuras de dicha resina de poliaminoamida. La estructura 1 muestra dos tipos de grupos finales: un grupo basado en un monoácido y un grupo basado en un diácido:



Estructura 1

La estructura 2 muestra un polímero con un grupo final basado en un grupo diácido y el otro grupo final basado en un grupo nitrogenado:



Estructura 2

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

La resina de poliaminoamida tiene una viscosidad de 80 a 800 centipoises (cp) y un contenido total de sólidos de 5 a 40%. De acuerdo con una realización, la resina de poliaminoamida está presente en el adhesivo de crespado de acuerdo con la presente invención en una cantidad de 0 a 99,5%. De acuerdo con otra realización, la resina de poliaminoamida está presente en el adhesivo de crespado en una cantidad de 20 a 80%. En otra realización, la resina de poliaminoamida está presente en el adhesivo de crespado en una cantidad de 40 a 60%, basado en el contenido total de sólidos de la composición de adhesivo de crespado.

Las resinas de poliaminoamida para uso de acuerdo con la presente invención se pueden obtener de Ondeo-Nalco Corporation, Naperville, Illinois, y de Hercules Corporation, Wilmington, Delaware. Las resinas de adhesivo de crespado para uso de acuerdo con la presente invención de Ondeo-Nalco Corporation incluyen, pero sin carácter

limitativo, CREPECCEL[®] 675NT, CREPECCEL[®] 675P y CREPECCEL[®] 690HA. Las resinas apropiadas de adhesivo de crespado disponibles de Hercules Corporation incluyen, pero sin carácter limitativo, HERCULES 82-176, UNISOFT 805 y CREPETROL A-6115.

5 Otras resinas de poliaminoamida para uso de acuerdo con la presente invención incluyen, por ejemplo, las descritas en las patentes de Estados Unidos números 5.961.782 y 6.133.405.

10 El adhesivo de crespado de acuerdo con la presente invención también puede comprender un polímero semicristalino formador de una película. Los polímeros semicristalinos formadores de una película para uso en la presente invención se pueden elegir, por ejemplo, de hemicelulosa, carboximetilcelulosa y poli(alcohol vinílico) (PVOH). Los poli(alcoholes vinílicos) de acuerdo con la presente invención pueden tener un peso molecular medio de 13.000 a 124.000 Da. De acuerdo con una realización de la presente invención, los poli(alcoholes vinílicos) tienen un grado de hidrólisis de 80 a 99,9%. De acuerdo con otra realización, los poli(alcoholes vinílicos) tienen un grado de hidrólisis de 85 a 95%. En otra realización, los poli(alcoholes vinílicos) tienen un grado de hidrólisis de 86 a 90%. También, de acuerdo con una realización, los poli(alcoholes vinílicos) de acuerdo con la presente invención pueden tener una viscosidad, medida a 20°C usando una solución acuosa del 4%, de 2 a 100 cp. De acuerdo con otra realización, los poli(alcoholes vinílicos) tienen una viscosidad de 10 a 70 cp. En otra realización, los poli(alcoholes vinílicos) tienen una viscosidad de 20 a 50 cp.

20 De acuerdo con una realización, el poli(alcohol vinílico) está presente en el adhesivo de crespado en una cantidad de 0 a 99,5%. De acuerdo con otra realización, el poli(alcohol vinílico) está presente en el adhesivo de crespado en una cantidad de 20 a 80%. En otra realización, el poli(alcohol vinílico) está presente en el adhesivo de crespado en una cantidad de 40 a 60% en peso, basado en el contenido total de sólidos de la composición de adhesivo de crespado.

25 Los poli(alcoholes vinílicos) para uso de acuerdo con la presente invención incluyen los obtenibles de Monsanto Chemical Co. y Celanese Chemical. Los poli(alcoholes vinílicos) apropiados de Monsanto Chemical Co. incluyen los de la serie GELVATOL, incluidos, pero sin carácter limitativo, GELVATOL 1-90, GELVATOL 3-60, GELVATOL 20-30, GELVATOL 1-30, GELVATOL 20-90 y GELVATOL 20-60. Con respecto a estos productos, el primer número indica el porcentaje de poli(acetato de vinilo) residual y la serie siguiente de dígitos multiplicados por 1.000 da el número correspondiente al peso molecular medio.

30 A continuación se relacionan poli(alcoholes vinílicos) de Celanese Chemical para uso de acuerdo con la presente invención (denominados anteriormente, hasta octubre de 2000, productos Airvol, de Air Products)

Tipo	Hidrólisis (%)	Viscosidad ⁽¹⁾ (cp)	pH ⁽²⁾	Volátiles (% máximo)	Cenizas ⁽³⁾ (% máximo)
Superhidrolizados					
Celvol 125	99,3+	28-32	5,5-7,5	5	1,2
Celvol 165	99,3+	62-72	5,5-7,5	5	1,2
Hidrolizados totalmente					
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
Hidrolizados en grado intermedio					
Celvol 418	91,0-93,0	14,5-19,5	4,5-7,0	5	0,9
Celvol 425	95,5-96,5	27-31	4,5-6,5	5	0,9
Hidrolizados parcialmente					

Tipo	Hidrólisis (%)	Viscosidad ⁽¹⁾ (cp)	pH ⁽²⁾	Volátiles (% máximo)	Cenizas ⁽³⁾ (% máximo)
Celvol 502	87,0-89,0	3,0-3,7	4,5-6,5	5	0,9
Celvol 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) solución acuosa del 4%, 20°C

(2) solución acuosa del 4%

(3) como Na₂O, volátiles corregidos

- 5 El adhesivo de crespado de acuerdo con la presente invención también puede comprender una o más sales o agentes inorgánicos de reticulación. Una lista no exhaustiva de iones de metales polivalentes incluye calcio, bario, titanio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cinc, molibdeno, estaño, antimonio, niobio, vanadio, wolframio, selenio y circonio. Se pueden usar mezclas de iones metálicos. Los aniones apropiados para uso en la presente invención incluyen, pero sin carácter limitativo, acetato, formiato, hidróxido, carbonato, cloruro, bromuro, yoduro, sulfato, tartrato y fosfato. De acuerdo con una realización de la presente invención, la sal inorgánica de reticulación puede ser una sal de circonio. La sal de circonio para uso de acuerdo con una realización de la presente invención se puede elegir de uno o más compuestos de circonio que tienen una valencia de +4, como carbonato de amonio y circonio, acetilacetato de circonio, acetato de circonio, carbonato de circonio, sulfato de circonio, fosfato de circonio, carbonato de potasio y circonio, fosfato de sodio y circonio y tartrato de sodio y circonio. Los compuestos apropiados de circonio incluyen, por ejemplo, los descritos en la patente de Estados Unidos número 6.207.011.

10 De acuerdo con una realización de la presente invención, la sal inorgánica de reticulación puede estar presente en el adhesivo de crespado en una cantidad de 0 a 30%. En otra realización, el agente inorgánico de reticulación puede estar presente en el adhesivo de crespado en una cantidad de 1 a 20%. En otra realización, la sal inorgánica de reticulación puede estar presente en el adhesivo de crespado en una cantidad de 1 a 10% en peso, basado en el contenido total de sólidos de la composición de adhesivo de crespado. Los compuestos de circonio para uso de acuerdo con la presente invención incluyen los obtenibles de EKA Chemicals Co. (anteriormente Hopton Industries) y Magnesium Elektron Inc. Compuestos comerciales apropiados de circonio de EKA Chemicals Co. son AZCOTE 5800M y AZKOTE 5000 y de Magnesium Elektron Inc. son AZC o KZC.

25 Opcionalmente, el adhesivo de crespado de acuerdo con la presente invención puede incluir cualquier otro componente admitido, incluidos, pero sin carácter limitativo, agentes orgánicos de reticulación, aceites hidrocarbonados, tensioactivos, humectantes, plastificantes y otros agentes de tratamiento de la superficie. Una lista amplia, pero no exhaustiva, de agentes orgánicos de reticulación incluye glioxal, anhídrido maleico, bis(maleimida), bis(acrilamida) y epihalohidrina. Los agentes orgánicos de reticulación pueden ser compuestos cíclicos o no cíclicos. Los plastificantes para uso en la presente invención pueden incluir propilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol y glicerol.

30 El adhesivo de crespado de acuerdo con la presente invención se puede aplicar en forma de una única composición o en sus partes componentes. Más particularmente, la resina de poliamida se puede aplicar por separado del poli(alcohol vinílico) y el modificador. En una realización de acuerdo con la presente invención, la resina de poliamida, el poli(alcohol vinílico) y el modificador se aplican en forma de una sola composición, lo cual permite mezclar más uniformemente el modificador con el resto del adhesivo de crespado. Sin desear estar ligado por teoría particular alguna, cuanto mejor mezclado esté el modificador con el resto del adhesivo de crespado, más uniforme será el efecto del modificador y mejor será el crespado.

Ejemplos

Ejemplo 1

- 40 A partir de una suspensión de pasta de 100% de fibra larga se formó una hoja continua naciente en un formador de doble malla. La suspensión de pasta se estratificó en tres corrientes componentes iguales. Las capas exteriores contenían pasta de 100% de fibra larga refinada con un grado de refinado canadiense (CSF) de 550 ml. La capa interior contenía pasta de 100% de fibra larga refinada a 450 ml CSF. El agua alimentada a la caja de entrada se

repartió por igual entre las capas estratificadas. El caudal de agua fue 9,45 l/min.cm de ancho de la caja de entrada. Se añadió a las bombas de pasta de la tina de máquina resina de resistencia en húmedo KYMENE SLX en una proporción de 11,7 kg/t mientras que se añadió CMC-7MT corriente abajo de la tina de máquina, pero antes de las bombas de alimentación, en una proporción de 1,5 kg/t.

5 La hoja continua naciente se acondicionó con cajas aspirantes y una atmósfera de vapor de agua sobre el formador de doble malla hasta alcanzar un contenido nominal de sólidos de 23,5%. La hoja continua naciente se transfirió con ayuda de vacío a un fieltro de secado por circulación de aire caliente. El nivel de crespado en el fieltro de la parte húmeda, esto es, el diferencial de velocidad entre la parte húmeda y la sección de secado por circulación de aire caliente (TAD), expresado como porcentaje de la velocidad de la sección TAD, fue 20%. El fieltro TAD se
10 acondicionó usando duchas y materiales de antiadherentes. La hoja continua se desgató aún más sobre el fieltro TAD con una caja aspirante hasta conseguir un contenido de sólidos del 26%. Después la hoja continua se secó con un secador por circulación de aire caliente hasta un contenido de sólidos del 86%.

15 La hoja continua fue prensada contra el secador Yankee a una presión de 41 kg por centímetro lineal. El secador Yankee se acondicionó con un adhesivo de crespado que contenía 39,4% de poli(alcohol vinílico), 59,1% de PAE y 1,5% del modificador de crespado de acuerdo con la presente invención. El poli(alcohol vinílico) usado fue un poli(alcohol vinílico) de peso molecular bajo (hidrolizado un 87-89%) obtenido de Air Products bajo el nombre comercial AIRVOL 523. La resina de PAE usada fue una solución acuosa del 16% de una copolímero no
20 termoestable de poliaminoamida de ácido adípico reticulado con epíclorhidrina y dietilenotriamina, obtenido de Ondeo Nalco bajo el nombre comercial NALCO 690HA. El modificador de crespado fue un metilsulfato de 2-hidroxiethylidi(2-alquilamidoetil)metilamonio del 47% y otras alquil- y alcoxiámidas y diamidas no cíclicas que contenían una mezcla de grupos esteárico, oleico y linoléico, obtenidas de Process Applications Ltd. bajo el nombre comercial PALSOF 580C.

25 El adhesivo de crespado se aplicó en una cantidad de 0,040 g/m². Después la hoja continua se transfirió al secador Yankee y se secó hasta un contenido de sólidos del 97% usando presión de vapor de agua y caperuzas de aire de alta velocidad. La hoja continua se crespó usando una cuchilla y se bobinó para formar una bobina. La carga lineal en la cuchilla de crespado y la cuchilla de limpieza fue 9 kg/cm. El ángulo de impacto de crespado, esto es, el ángulo desde una tangente al secador Yankee hasta la cara de la cuchilla, fue 95° para la cuchilla de crespado y 65° para la
30 cuchilla de limpieza. La velocidad de bobinado fue 997,6 m/min. El tiro de la parte seca, esto es, el diferencial entre la velocidad del secador Yankee y la velocidad de la bobinadora, expresado como porcentaje de la velocidad del secador Yankee, fue -3%.

Las propiedades físicas del papel base se dan en la siguiente tabla 1. Las características de funcionalidad se dan en la siguiente tabla 2.

Ejemplo comparativo 2

35 El ejemplo 2 se realizó de acuerdo con el ejemplo 1 anterior, excepto que el secador Yankee se acondicionó con un adhesivo de crespado que no incluía modificador. El adhesivo de crespado contenía 93% de poli(alcohol vinílico) y 7% de un polifosfato potásico. El polifosfato potásico fue una solución del 34% de polifosfato potásico obtenida de Albright and Wilson UK Ltd. bajo el nombre comercial KALIPOL 18.

Tabla 1

Características	Ejemplo 1	Ejemplo 2
Espesor (1 hoja) (µm)	460	439
Gramaje acondicionado (kg/resma)	6,21	6,21
Resistencia a la tracción en seco		
Carga de rotura (dirección longitudinal) (g/cm)	340	330
Alargamiento en la rotura (dirección longitudinal) (%)	28,1	27,2
Carga de rotura (dirección transversal) (g/cm)	280	285
Alargamiento en la rotura (dirección transversal) (%)	10,7	10,4
Carga media de rotura (g/cm) ⁽¹⁾	308	305
Resistencia a la tracción en húmedo		

Características	Ejemplo 1	Ejemplo 2
Carga de rotura (dirección longitudinal) (g/cm)	115	110
Carga de rotura (dirección transversal) (g/cm)	90	90
Carga media de rotura (g/cm) ⁽¹⁾	101	100
Absorción (g _w /g _t)	14,3	14,3

(1) Media geométrica

Tabla 2

Características de funcionamiento	Ejemplo 1	Ejemplo 2
Roturas por hora	0	4,3
Cambios de la cuchilla de crespado por hora	0	0,86
Cambios de la cuchilla de limpieza por hora	0,58	0,86

5 Es evidente que el adhesivo de la presente invención proporciona propiedades equivalentes de la hoja, con mejores características de funcionamiento. El número de roturas en el caso del adhesivo comparativo de la técnica anterior fue 10 roturas en un período de funcionamiento de 2,33 horas, esto es, 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 un período de funcionamiento de 2,33 horas.

10 Con el adhesivo de la presente invención, el número de roturas se reduce a 0 durante un período de funcionamiento de 1,77 horas. Los cambios de cuchilla se redujeron a un único cambio de la cuchilla de limpieza durante el período de funcionamiento de 1,77 horas. Además, se observó el secador Yankee más limpio y más eficiente durante la operación cuando se usó el adhesivo de crespado y el modificador de acuerdo con la presente invención.

Ejemplos 3-8

15 Se formó una hoja continua naciente con un formador falciforme usando un proceso convencional con prensas húmedas. La suspensión de pasta comprendía 70% de pasta de frondosas del sur de Estados Unidos y 30% de pasta de coníferas del sur de Estados Unidos. La suspensión de pasta se usó sin refinar y se añadieron 2 kg de resina de resistencia en húmedo por tonelada de pasta en la aspiración de la bomba de pasta de la tina de máquina. El pH en la parte húmeda fue entre 5,75 y 6,0. La velocidad del secador Yankee se mantuvo constante durante todos los ensayos.

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

25 El ejemplo 7 usó los mismos PVOH y resina de PAE usados en los ejemplos 3-6 anteriores. Sin embargo, el modificador fue una mezcla de 90% de metilsulfato de metilbis(oleilamidoetil)-2-hidroxiethylamonio y 10% de isopropanol, obtenida de Goldschmidt bajo el nombre comercial VARISOFT 222LT.

El ejemplo 8 usó los mismos PVOH y modificador del ejemplo 7 y una resina de PAE obtenida de Hercules Corporation bajo el nombre comercial HERCULES 82-176.

30 El adhesivo de crespado se aplicó en una cantidad de 0,75 kg/t. El ángulo de la cuchilla de crespado fue 15°. El crespado en la bobina fue 23%. La humedad de la bobina fue entre 1,8 y 3,0. El gramaje de la hoja base fue 5,2 kg/resma.

Ejemplos comparativos 9-13

35 Los ejemplos 9-13 se realizaron de acuerdo con los ejemplos 3-8 anteriores, pero usando un adhesivo de la patente de Estados Unidos número 5.853.539. Este adhesivo incluye el PVOH y la resina de PAE usados en los ejemplos 3-8 anteriores. El modificador usado fue un compuesto cuaternario basado en imidazolina, que incluía una mezcla de especies catiónicas de imidazolinio y otros compuestos cuaternarios y sales de aminas cíclicas. Este modificador se obtuvo de Chemtreat Inc., Richmond, VA, bajo el nombre comercial CHEMTREAT CR-208.

La tabla 3 proporciona diversas propiedades de los ejemplos 3-8 y de los ejemplos comparativos 9-13.

Tabla 3

Ej.	PVOH (kg/t)	PAE (kg/t)	Modificador (kg/t)	Tracción media ⁽¹⁾ (g/cm)	Tracción media ⁽¹⁾ (g/cm)	Espesor (mm/8 hojas)	Espesor medio (mm/8 hojas)	Porofil (g/g)	Porofil medio (g/g)
3	0,35	0,35	0,05	39		1,01		9,09	
4	0,3	0,3	0,15	48		0,985		8,18	
5	0,25	0,25	0,25	52	48	0,955	0,960	8,53	8,58
6	0,5	0,5	0,5	54	55	0,896	0,947	8,52	8,92
7	0,25	0,25	0,25	61		0,949		8,85	
8	0,2	0,2	0,35	50		0,942		8,99	
Ejemplos comparativos									
9	0,35	0,35	0,05	64		0,918		7,80	
10	0,3	0,3	0,15	61		0,924		7,99	
11	0,25	0,25	0,25	66	64	0,899	0,904	8,10	8,05
12	0,2	0,2	0,35	73		0,869		8,12	
13	0,6	0,6	0,3	56		0,906		8,22	

(1) Media geométrica

- 5 La hoja crespada usando el adhesivo de acuerdo con la presente invención exhibía menor resistencia media a la tracción (media geométrica), mayor espesor y mayores índices Porofil. El método de ensayo Porofil se describe en la patente de Estados Unidos número 5.494.554. El método de ensayo Porofil usa 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 por la fórmula

$$\text{Volumen vacío} = (\text{Peso húmedo} - \text{Peso seco}) / \text{Peso seco}$$

- 10 Además, el uso del adhesivo de acuerdo con la presente invención originó hojas base bien crespadas dentro del intervalo de resistencia de los tisúes comerciales sin necesidad de desligantes en la parte húmeda.

Ejemplos 14-16

- 15 Se formó una hoja continua naciente de acuerdo con el proceso de la patente de Estados Unidos número 6.207.011. La suspensión de pasta tenía un grado de refinado CSF de 500±20 ml. La hoja se crespó en el secador Yankee con un ángulo de la cuchilla de crespado de 15°. La temperatura de la hoja, medida en la cuchilla de crespado con una pistola IR, estaba en el intervalo entre 102 y 109°C. La humedad de la hoja en la cuchilla de crespado estaba entre 1,8 y 3,5%.

- 20 Los adhesivos de crespado se cargaron al secador Yankee aplicando un recubrimiento base de adhesivo en una proporción de 0,5 kg/t durante 20 minutos, con la cuchilla de limpieza en carga pero en posición de carga lineal baja. A continuación, la hoja continua se estabilizó durante 30 minutos con una nueva cuchilla de crespado que tenía un espesor de 1,3 mm y un ángulo de bisel de 15°.

- 25 Después de haber estabilizado la hoja durante 30 minutos, se midió la tensión de la hoja con un tensiómetro en línea durante cada ensayo. Se anotó la tensión expresada en newtons por centímetro de ancho (N/cm) de la hoja. También se midió la tensión de despegado. La tensión de despegado es la fuerza, en newtons por centímetro de ancho de la hoja, requerida para separar de la superficie del secador Yankee la hoja continua aproximadamente 15 cm por encima de la cuchilla de crespado. Se anotó la tensión de despegado, que se usó como medida del nivel de adherencia de los diferentes conjuntos de recubrimiento.

5

La superficie del secador Yankee se limpió entre ensayos de adhesivo con una solución de limpieza que contenía 50 g de TRITON X100 y 25 g de fosfato trisódico en solución acuosa. La limpieza se realizó durante 3 minutos para eliminar cualquier acumulación de recubrimiento. La solución de limpieza se eliminó usando un trapo húmedo sobre la cuchilla de crespado en carga con el rodillo de presión libre. El secador Yankee se limpió por segunda vez con agua durante 3 minutos.

La hoja base final tenía un gramaje de 9,3±0,23 kg/resma.

Ejemplos comparativos 17-22

Los ejemplos 17-22 se realizaron como los ejemplos 14-16 con los cambios en la composición del adhesivo de crespado indicados en la siguiente tabla 4.

10

Tabla 4

Ej.	Adhesivo PAE (kg/t)	Adhesivo PVOH o PAA (kg/t)	Modificador (kg/t)	Total añadido (kg/t)	Tensión (N/cm)	Tensión de despegado (N/cm)	Porofil (g/g)	Espesor (mm/8 hojas)	Módulo MD (g/cm- %)
14	NALCO 675B (0,25)	NALCO 7538 (0,25)	PALSOFT 580C (0,2)	0,6	0,0438	-	6,25	1,49	28,0
15	NALCO 690HA (0,13)	-	PALSOFT 580C (0,05)	0,15	0,1022	0,0584	5,43	1,57	25,4
16	NALCO 690HA (0,1)	-	PALSOFT 580C (0,2)	0,6	0,073	0,0584	5,29	1,57	25,4
17	QUAKER A262 (0,25)	QUAKER A262 (0,25)	Q2008 (0,2)	0,6	0,1168	0,0803	5,43	1,49	33,0
18	QUAKER (0,75)	QUAKER A262 (0,75)	Q2008 (0,6)	1,8	0,1168	0,1095	5,27	1,47	37,3
19	HERCULES 82-176 (0,5)	-	HERCULES 565 (1)	1	0,2482	0,146	5,25	1,26	67,6
21	-	AIRVOL 540 (0,275)	-	0,375	0,1387	0,438	5,30	1,57	39,4

Ej.	Adhesivo PAE (kg/t)	Adhesivo PVOH o PAA (kg/t)	Modificador (kg/t)	Total añadido (kg/t)	Tensión (N/cm)	Tensión de despegado (N/cm)	Porofil (g/g)	Espesor (mm/8 hojas)	Módulo MD (g/cm- %)
22	-	AIRVOL 540 (0,25)	-	0,5	0,1168	0,0292	4,50	1,47	53,6

5 Nótese que NALCO 675B contiene una resina de poliaminoamida-epiclorhidrina (PAE) prerreticulada. También, NALCO 7538 contiene una resina de poliácridamida glioxilada. QUAKER A272 contiene PAE reticulable, PEG 400 y polifosfato. Además, QUAKER A262 contiene PVOH y PEG 400. Q2008 contiene un compuesto cuaternario de imidazolina. HERCULES 82-176 contiene una resina de PAE termoestable. HERCULES 565 contiene una mezcla de aceite mineral y diéster de PEG. Finalmente, AIRVOL 540 es poli(alcohol vinílico) (PVOH) hidrolizado un 87-89%, con un peso molecular en el intervalo de medio a bajo.

10 Por la tabla 4 se ve que las combinaciones de adhesivo de crespado de la invención (ejemplos 14 a 16) dieron buena adherencia y buena aptitud de funcionamiento de la máquina, produciendo hojas base que tenían módulo bajo, espesor alto y volumen vacío alto. Estos resultados persisten incluso con el nivel de adición muy bajo de 0,15 kg/t (ejemplo 15).

Ejemplos 23-32 y ejemplos comparativos 33-36

15 Se realizaron evaluaciones de las propiedades de películas preparando soluciones en viales de vidrio de 20 ml. Las soluciones se mezclaron en un mezclador de turbulencia durante 30 segundos. Las proporciones y los componentes se basaron en el contenido total de sólidos de la solución.

20 Las películas se formaron pesando una parte alícuota de cada solución en una cápsula de pesada de aluminio que se secó hasta un contenido de sólidos de 0,5 g. Las soluciones se secaron durante 16 horas en una estufa con circulación de aire forzado a 105°C. Las cápsulas se retiraron de la estufa y se dejaron en reposo durante 5 minutos para equilibrarlas a las condiciones atmosféricas antes de las evaluaciones de la pegajosidad en seco, flexibilidad, pegajosidad en húmedo y aptitud de rehumectación.

25 La pegajosidad en seco se evaluó usando el siguiente método. Después de eliminar el aceite de la bola del vástago del medidor usando acetona, el vástago se prensó sobre la superficie de la película con una fuerza de 103 kPa. Se anotó el tiempo, medido en segundos, que tardó la película y la cubeta en caer a la mesa. El valor "0" se dio a películas en cubetas que no se elevaron de la mesa de ensayo. El valor "3" se dio si la película se elevó parcialmente de la mesa. El valor "5" se dio cuando la película y la cubeta se elevaron completamente de la mesa.

30 La pegajosidad en húmedo se evaluó usando el siguiente método. Un trozo de 6,45 cm² de toalla de Georgia-Pacific Centerpull, humedecido con agua del grifo y escurrido para eliminar el exceso de agua, se prensó en la película con una fuerza de 103 kPa. El valor "0" se dio a películas en cubetas que no se elevaron de la mesa de ensayo. El valor "3" se dio si la película se elevó parcialmente de la mesa. El valor "5" se dio cuando la película y la cubeta se elevaron completamente de la mesa.

La flexibilidad y apariencia se evaluaron retirando de la cubeta de aluminio las películas y evaluando visualmente la transparencia, uniformidad y flexibilidad de las películas.

35 La aptitud de rehumectación se evaluó usando el siguiente método. Se colocó sobre la película seca una gota de agua del grifo. Estas películas se evaluaron después de 5 minutos determinando si las películas rehumedecidas se habían hinchado, disuelto o se habían vuelto más flexibles o más cauchutosas.

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

Tabla 5

Ejemplo		Componente 1 (PVOH)	Componente 2 (PAE)	Modificador	Otro aditivo	Pegajosidad en seco	Pegajosidad en húmedo	Aptitud de rehumerectación de películas secadas en estufa
33	Técnica anterior	AIRVOL 523 (80%)		KALIPOL 18 (20%)		0	5	Ligeramente hinchada
34	Técnica anterior	AIRVOL 523 (93%)		KALIPOL 18 (7%)		0	5	Ligeramente hinchada
35	Técnica anterior	AIRVOL 523 (61,7%)	NALCO 690HA (33,3%)	QUAKER 2008 (5%)		0	3	Flexible y ligeramente disuelta
36	Control	AIRVOL 523 (100%)				0	5	Disuelta
23	Invencción	CR-170 (97%)	82-176 (0,3%)	PALSOFT 580C (2,7%)		3	5	Hinchada y después disuelta
24	Invencción	AIRVOL 523 (58%)	NALCO 690HA (39%)	PALSOFT 580C (3%)		3	0	Hinchada
25	Invencción	AIRVOL 205 (95%)		PALSOFT 580C (5%)		3	5	Hinchada y disuelta
26	Invencción	AIRVOL 205 (94%)		PALSOFT 580C (5%)		3	5	Hinchada
27	Invencción		UNICREPE C-77M (95%)	PALSOFT 580C (5%)		3	3	Hinchada
28	Invencción	CR-167 (95%)		PALSOFT 580C (5%)	AZC (1%)	3	5	Ligeramente hinchada
29	Invencción	AIRVOL 523 (39,4%)	NALCO 690HA (59,1%)	PALSOFT 580C (1,5%)		5	5	Ligeramente hinchada
30	Invencción		NALCO	PALSOFT		5	5	Hinchada

			690HA (95%)	580C (5%)				
31	Invención	AIRVOL 523 (38%)	NALCO 690HA (57%)	PALSOFT 580C (5%)		5	5	Ligeramente hinchada
32	Invención	AIRVOL 523 (59,1%)	NALCO 690HA (39,4%)	PALSOFT 580C (1,5%)				Ligeramente hinchada

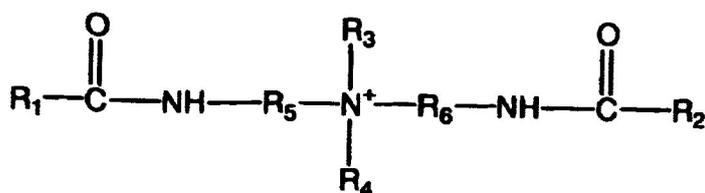
5 CHEMITREAT 170 es una mezcla de PVOH, PAE y compuestos no iónicos adicionales, de ChemTreat Inc. CHEMITREAT 167 es una mezcla de PAE, tensioactivos no iónicos y fosfato monoamónico, de ChemTreat Inc. AIRVOL 205 es un PVOH de peso molecular muy bajo, hidrolizado un 87-89%, de Celanese Chemicals. UNICREPE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

10 Cuando se añadió el modificador del adhesivo de crespado a la formulación de adhesivo en una realización de acuerdo con la presente invención, se mejoró significativamente la pegajosidad en seco de los adhesivos en comparación con adhesivos de la técnica anterior solos o con modificadores de la técnica anterior (véase la tabla 5). La mejor pegajosidad en seco exhibida por películas que contenían el modificador del adhesivo de crespado de acuerdo con la presente invención confirma la mejora de los materiales para uso como adhesivo de crespado puesto que estos materiales exhiben mejor adherencia durante las condiciones muy secas del proceso observadas durante procesos de crespado a baja humedad.

15

REIVINDICACIONES

1. Una composición de adhesivo de crespado que comprende un adhesivo de crespado y un modificador del adhesivo de crespado que comprende uno o más complejos de bisamida no cíclica-amonio cuaternario.
- 5 2. Una composición de crespado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el adhesivo de crespado comprende una resina termoestable o no termoestable, un polímero semicristalino formador de una película y un agente inorgánico de reticulación.
3. Una composición de adhesivo de crespado de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la composición de adhesivo de crespado comprende una mezcla acuosa de poli(alcohol vinílico) o una resina de poliamida soluble en agua y el citado modificador.
- 10 4. Una composición de adhesivo de crespado de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la composición de adhesivo de crespado comprende una mezcla acuosa de poli(alcohol vinílico) y una resina de poliamida soluble en agua y el citado modificador.
5. La composición de adhesivo de crespado de acuerdo con la reivindicación 3 o la reivindicación 4, en el que la citada resina de poliamida soluble en agua es no termoestable.
- 15 6. La composición de adhesivo de crespado de acuerdo con la reivindicación 3 o la reivindicación 4, en el que la citada resina de poliamida soluble en agua es termoestable.
7. La composición de adhesivo de crespado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el citado adhesivo de crespado comprende por lo menos un agente inorgánico de reticulación.
- 20 8. La composición de adhesivo de crespado de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el agente de reticulación es una sal de circonio.
9. La composición de crespado de acuerdo con la reivindicación 8, en el que la citada sal de circonio se elige de por lo menos uno de carbonato de amonio y circonio, acetilacetato de circonio, acetato de circonio, carbonato de circonio, sulfato de circonio, fosfato de circonio, carbonato de potasio y circonio, fosfato de sodio y circonio y tartrato de sodio y circonio.
- 25 10. La composición de adhesivo de crespado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el citado modificador se elige de por lo menos un complejo de bisamida no cíclica-amonio cuaternario de fórmula



- 30 en la que R₁ y R₂ son grupos alifáticos no cíclicos saturados o insaturados de cadena larga, R₃ y R₄ son grupos alifáticos no cíclicos saturados o insaturados de cadena larga, un ácido graso alcoxilado, un alcohol graso alcoxilado, un grupo poli(óxido de etileno) o un grupo alcohólico orgánico, y R₅ y R₆ pueden ser grupos alifáticos no cíclicos saturados o insaturados de cadena larga.
- 35 11. La composición de adhesivo de crespado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende 0,25 a 20% en peso del modificador, basado en el contenido de sólidos de la composición total de adhesivo de crespado.
12. La composición de adhesivo de crespado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende 1 a 18% en peso del modificador, basado en contenido total de sólidos de la composición total de adhesivo de crespado.
- 40 13. La composición de adhesivo de crespado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende 20 a 80% en peso de resina de poliamida soluble en agua o de poli(alcohol vinílico), basado en el contenido total de sólidos de la composición total de adhesivo de crespado.
14. La composición de adhesivo de crespado de acuerdo con la reivindicación 13, que comprende 39 a 58% en peso de la resina de poliamida soluble en agua.

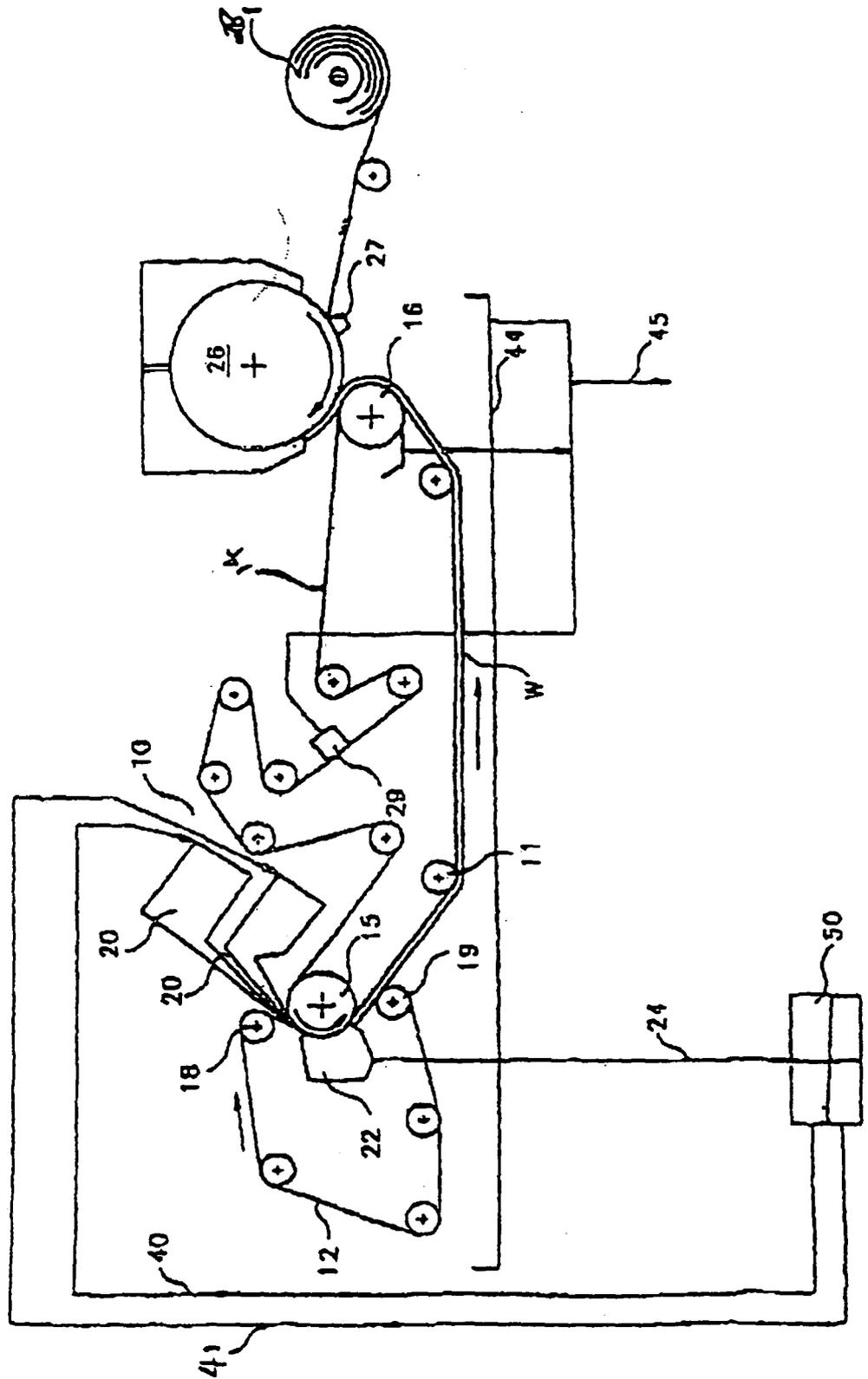
15. La composición de adhesivo de crespado de acuerdo con la reivindicación 13 ó 14, que comprende 38 a 60% en peso del poli(alcohol vinílico).

5 16. La composición de adhesivo de crespado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende 39 a 58% en peso de una resina de poliamida soluble en agua, 38 a 60% en peso de poli(alcohol vinílico) y 1 a 18% en peso del modificador, en la que los porcentajes en peso en cada caso están basados en el contenido de sólidos de la composición total de adhesivo de crespado.

17. La composición de adhesivo de crespado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende 1 a 20% en peso de por lo menos una sal de circonio, basado en el contenido de sólidos de la composición total de adhesivo de crespado.

10

FIG. 1 - ESQUEMA DE PROCESO CONVENCIONAL CON PRENSAS HÚMEDAS



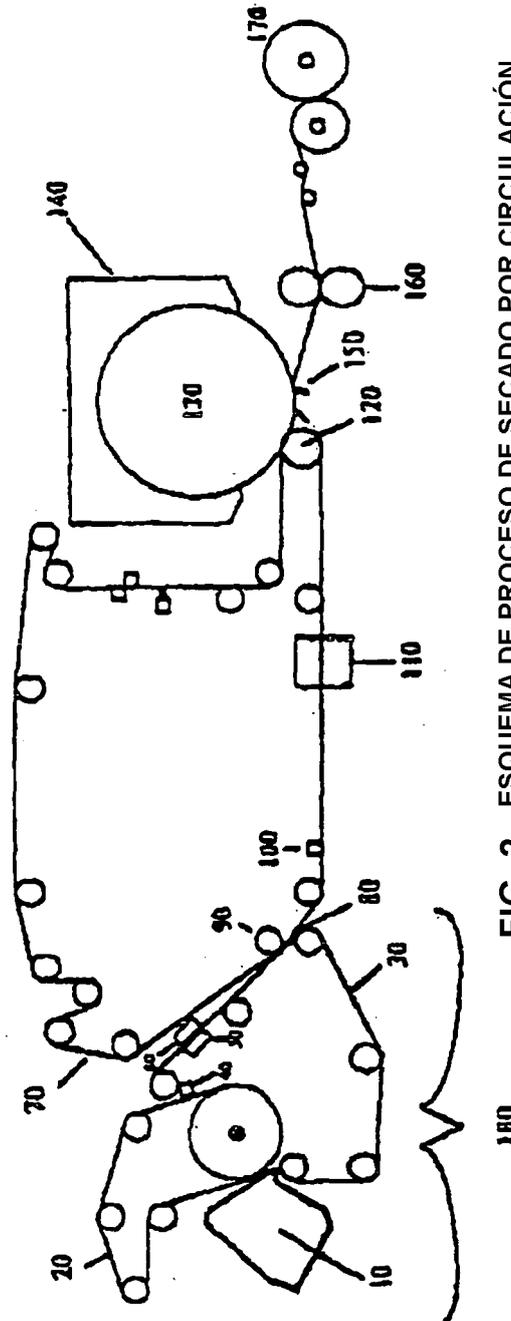


FIG. 2 - ESQUEMA DE PROCESO DE SECADO POR CIRCULACIÓN DE AIRE CALIENTE