

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 381 999**

51 Int. Cl.:  
**D21H 19/66** (2006.01)  
**D21H 23/22** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07730254 .5**  
96 Fecha de presentación: **20.06.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2038478**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.03.2009**

54 Título: **Método para aprestar papel y de productos de papel**

30 Prioridad:  
**27.06.2006 EP 06116165**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**04.06.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**04.06.2012**

73 Titular/es:  
**BASF SE**  
**67056 Ludwigshafen , DE**

72 Inventor/es:  
**CHAMP, Simon y**  
**ETTL, Roland**

74 Agente/Representante:  
**Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 381 999 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**

Método para aprestar papel y de productos de papel

5 La presente invención hace referencia a un método para aprestar papel y productos de papel tratando la superficie de papel y productos de papel con al menos un apresto y a los papeles y productos de papel aprestados que pueden obtenerse según el método.

A fin de mejorar las propiedades de papel y productos de papel, se trata por ejemplo la superficie de papel o productos de papel con aprestos como agentes fijadores, agentes de hidrofugación, agentes de hidrofilización y/o composiciones para recubrimiento de papel. Los aprestos siempre se aplican en tal caso por toda el área sobre el lado superior y/o el lado inferior del papel o de los productos de papel.

10 De la solicitud alemana previa DE 10 2005 050 658.5 es un método para reducir la absorción de agua y vapor de agua y para elevar la estabilidad dimensional de papel y productos de papel. En este caso se comprime primero las fibras de celulosa o un producto de papel obtenido de esto drenando sobre un tamiz, luego se pone en contacto el producto de papel comprimido con una solución acuoso y/o dispersión del material reactivo, luego la compresión se anula bajo la acción adicional de la solución y/o dispersión acuosas, el producto de papel se seca y se calienta a una  
15 temperatura a la que el material reactivo reacciona consigo mismo y/o con las fibras de celulosa por lo cual se produce una reticulación. Como materiales reactivos se toman en consideración, por ejemplo, aglutinantes que pueden curar térmicamente como productos de adición de urea-formaldehído, sistemas mono- o bi-componentes a base de resinas epóxicas, poliacrilatos y polimetacrilatos. En este método también se trata todo el lado superior o el lado inferior del papel con al menos un material reactivo.

20 La US 2004/013 1842 revela un método para la preparación de papeles tisú, de acuerdo con el cual una composición hidrófuga se imprime por partes sobre la superficie de una hoja de tisú. La composición hidrófuga provoca suavidad del papel tisú junto con buenas propiedades de absorción.

US 3,667,422 revela un dispositivo para aplicar materiales adhesivos a un panel.

25 La DE 3707480 revela un pañuelo de papel que se asperge por partes con un agente oleoso o grasoso como producto para el cuidado personal. En los pañuelos la suavidad es precisamente una característica importante.

La EP 333 417 describe un método para el recubrimiento de productos de papel aplicando sustratos sobre la superficie de los productos de papel que mejoran la firmeza de la superficie y con esto la capacidad de imprimirse.

La US 4968 534 se refiere a un método para impregnar productos de papel por medio de un dispositivo que aplica el producto para impregnar en forma de un patrón.

30 El objeto fundamental de la invención esmejorar las propiedades del papel y de los productos de papel, principalmente de su rigidez, capacidad de imprimirse, capacidad de laminarse y acción biocida frente a los microorganismos en el sentido que al comparar con los métodos conocidos se logre una acción suficiente ya con una pequeña cantidad de aprestos.

35 El objeto se logra de acuerdo con la invención con un método para el acabado de papel y de productos de papel tratando la superficie de papel o de productos de papel con al menos un apresto, si sobre el lado superior y/o el lado inferior del papel o de los productos de papel se aplica al menos un apresto en forma de un patrón y como apresto se emplea al menos un producto que eleva la rigidez del papel. El apresto se aplica preferentemente con ayuda de un método de impresión sobre el lado superior y/o el lado inferior del papel o de los productos de papel. Tales métodos de impresión pertenecen al estado de la técnica. Usualmente se aplican para estampar papeles encolados o estucados o textiles con pastas de impresión que son diferentes de los aprestos de papel. El apresto puede  
40 estamparse, por ejemplo según el método de serigrafía, de impresión por inyección de tinta, de flexografía o de impresión ófset sobre el lado superior y/o el lado inferior del papel o de los productos de papel.

45 Preferentemente el apresto se imprime según el método de impresión por inyección de tinta sobre el lado superior del papel o de los productos de papel. El papel puede estar sin encolar, por ejemplo, o puede ser un papel encolado o un producto de papel encolado en masa. Como producto para encolar en masa se consideran, por ejemplo, alquildicetenos, anhídridos de ácido alquenilsuccínico o cola de resina.

50 Son objeto de la invención, además, papeles y productos de papel que pueden obtenerse respectivamente según el método de la invención. Esencialmente son papeles para escribir y para imprimir, papeles para empacar, cartón ondulado, papeles tapices, cartón, filtros y materiales laminados, por ejemplo, de una unión de cartón o papel y al menos una lámina de un material sintético termoplástico, por ejemplo polietileno, polipropileno, poliamida, poliéster o policarbonato.

Los aprestos se imprimen según la invención, por ejemplo, en forma de una cuadrícula, de un rombo, en forma de espiral, en forma circular, bidimensional, en forma de rayas o en forma de puntos sobre el lado superior y/o el lado inferior de papel o de los productos de papel, en cuyo caso la disposición del patrón puede efectuarse en forma ordenada o en forma aleatoria (de manera estocástica). Los aprestos se aplican en este caso siempre de acuerdo con un patrón. En contraposición a los métodos de aplicación de aprestos conocidos para papel en los que el apresto se aplica sobre todo el lado superior o todo el lado inferior del papel, el apresto en el método de la invención se aplica de tal manera sobre la superficie de papel que no toda el área está recubierta con el mismo. Por ejemplo, la fracción de un área impresa en total con un apresto es de 0,1 a 90, preferentemente de 1 a 70 % y se encuentra la mayoría de las veces en el rango de 10 a 50 %. La otra parte de la superficie del papel, que no se ha tratado con un apresto permanece sin tratar. Después de la impresión, el papel impreso, o el producto de papel impreso, se seca y opcionalmente se calienta a una temperatura a la que los aprestos se reticulan, por ejemplo a temperaturas en el rango de 35 a 200°C.

El efecto logrado respectivamente con ayuda del método de la invención, por ejemplo la rigidez de un papel, depende de varios factores, ante todo de la composición y cantidad del apresto, de la estructura del apresto impresa respectivamente sobre el papel y de la orientación del papel, es decir la rigidez del papel depende de la orientación de las fibras de celulosa. Esta es diferente en una hoja de papel en orientación de la máquina que transversal a la misma. El apresto se imprime en forma de un patrón y puede aplicarse, por ejemplo, en forma de una cuadrícula, de un rombo, de un polígono (por ejemplo, hexágono, octágono), en forma de espiral, en forma circular, bidimensional, en forma de rayas o en forma de puntos sobre el lado superior y/o el lado inferior del papel o de los productos de papel. Las rayas individuales de una cuadrícula o de un rombo pueden tener diferentes dimensiones, por ejemplo un grosor de 0,1 a 100 mm, preferentemente de 1 a 10 mm y una longitud de 0,1 a 100 mm, preferentemente de 1 a 10 mm. La distancia entre las rayas individuales de una cuadrícula, es decir los sitios no impresos, pueden tener, por ejemplo, una distancia de 0,1 a 100 mm, preferentemente 1 a 10 mm. La cuadrícula puede ser cuadrática, rectangular o con forma de rombo. Si el papel se imprime en forma de rayas, las rayas pueden extenderse por toda la longitud o todo el ancho del papel.

El papel también puede imprimirse en forma de puntos con una gran cantidad de puntos o bidimensionalmente, en cuyo caso por bidimensional debe entenderse que una gran área está provista con un apresto, por ejemplo un área con las dimensiones 2 x 2 a 10 cm o 4 x 1 a 10 cm. Áreas en forma circular que estén impresas sobre un papel pueden tener, por ejemplo, un diámetro de 1 mm a 10 cm.

El método de la invención puede integrarse en el proceso de producción de papel. De esta manera es posible, por ejemplo, que el papel aún húmedo se imprima con un apresto y que el papel tratado de esta manera se seque a continuación y opcionalmente se caliente a una temperatura más alta (170 a 200°C) con el fin de reticular el apresto impreso. Sin embargo, el papel también puede imprimirse con un apresto durante la operación de secamiento o después, el material impreso puede secarse y opcionalmente reticularse. Los productos de papel pueden imprimirse con al menos un apresto de manera correspondiente durante o después de la producción.

Como papeles que pueden aprestarse según la invención se toman en consideración preferentemente todos los tipos de papel, principalmente papeles crudos. Por productos de papel deben entenderse, por ejemplo papeles de empaque, cartones ondulados, papeles tapices, cartón y materiales laminados, por ejemplo de una unión de cartón o papel y al menos una lámina de un material sintético termoplástico. Por ejemplo, para la producción de papel y de los productos de papel puede partirse de fibras de celulosa de todo tipo, tanto de fibras naturales como también de fibras recuperadas, principalmente de fibras de papel viejo que se emplean casi siempre en mezcla con fibras frescas (virgin fibers). Por fibras frescas deben entenderse fibras de celulosa que hasta ahora no habían sido procesadas para obtener un producto de papel o que todavía no habían sido secadas. Como materiales de fibra para la producción de pulpas se consideran todas las calidades habituales para esto, por ejemplo pulpa de madera, celulosa blanqueada y no blanqueada así como pulpa de papel de todas las plantas anuales.

La pulpa de madera incluye, por ejemplo, pasta de madera, material termomecánico (TMP), material quimio-termomecánico (CTMP), madera triturada a presión, celulosa semiquímica, celulosa de alto rendimiento y Refiner Mechanical Pulp (RMP). Como celulosa se toman en consideración, por ejemplo, celulosa de sulfato, de sulfito y de soda. Preferentemente se usa celulosa no blanqueada que también se denomina celulosa kraft no blanqueada. Las plantas anuales adecuadas para la preparación de las pulpas de papel son, por ejemplo, arroz, trigo, caña de azúcar y cañamo.

El papel o los productos de papel se imprimen con apresto según un patrón de acuerdo con la invención. Como apresto se emplea al menos un producto que eleva la rigidez de papel. Estos productos también elevan la mayoría de las veces simultáneamente la resistencia en seco y/o en mojado del papel y de los productos de papel. Otros aprestos son agentes de resistencia en seco y/o agentes de resistencia en húmedo usuales para el papel.

A fin de elevar la rigidez de papel y de los productos de papel, según la invención se usa preferentemente un aglutinante, que puede curar térmicamente, del grupo de los productos de adición de urea-formaldehído, productos de adición de urea-glioxal, productos de adición de melamina-formaldehído, productos de adición de fenol-

formaldehído, sistemas mono- y bi-componentes a base de resinas epóxicas, poliuretanos o isocianatos, poliacrilatos, polimetacrilatos, dispersiones de copolímero de estireno-(met)acrilato y/o dispersiones de copolímeros de estireno-butadieno-ácido (met)acrílico. En algunos casos el empleo de mezclas de al menos dos materiales reactivos de interés, por ejemplo mezclas de condensados de melamina/urea-formaldehído. Los materiales reactivos pueden estar presentes como solución acuosa o como dispersión acuosa. En tal caso son posibles las transiciones entre solución y dispersión. Si se emplean dispersiones, el diámetro promedio de partícula de las partículas del polímero dispersas en agua se encuentra, por ejemplo, por debajo de 1  $\mu\text{m}$ , preferentemente por debajo de 500 nm y la mayoría de las veces en el rango de 10 a 100 nm.

La solución acuosa y/o dispersión acuosa contiene de esta manera, por ejemplo, un grupo de un material reactivo, capaz de reticularse, el cual puede estar compuesto de

(i) al menos una sustancia reactiva que forma un polímero,

(ii) opcionalmente al menos un alcohol de  $\text{C}_{1-5}$ , al menos un poliol o sus mezclas y

(iii) al menos un catalizador.

Ejemplos de (i) una sustancia reactiva que forma un polímero, son productos de adición de urea-glioxal y sus derivados, por ejemplo 1,3- bis(hidroximetil)-4,5-dihidroxiimidazolidinona-2 (llamada a continuación "DMDHEU"). Al imprimir papel o productos de papel puede emplearse solo o conjuntamente con (ii) al menos un alcohol de  $\text{C}_{1-5}$ , un poliol o sus mezclas. Si se emplea 1,3-bis(hidroximetil)-4,5-dihidroxiimidazolidinona-2 conjuntamente con un alcohol y/o un poliol como apresto, se generan 1,3-bis(hidroximetil)-4,5-dihidroxiimidazolidinonas-2 modificadas de manera correspondiente (en lo sucesivo llamadas "mDMDHEU"). Tales compuestos con conocidos, por ejemplo, de la US-A 4,396,391 y de la WO 98/29393. En este caso se trata de productos de reacción de 1,3-bis(hidroximetil)-4,5-dihidroxiimidazolidinona-2 con al menos un alcohol de  $\text{C}_{1-5}$ , al menos un poliol o sus mezclas.

Los compuestos del grupo (ii) incluyen alcoholes de  $\text{C}_{1-5}$ , por ejemplo metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol, isobutanol, ter.-butanol y n-pentanol, preferiblemente es metanol, así como polioles como etilenglicol, dietilenglicol, 1,2- y 1,3-propilenglicol, 1,2-, 1,3-, y 1,4-butilenglicol, glicerina, trimetilolpropano y polialquilenglicoles como polietilenglicol, polipropilenglicol, copolímeros en bloque de etilenglicol y propilenglicol. Se prefieren polietilenglicoles de la fórmula  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$  donde n significa de 3 a 20 y dietilenglicol.

A fin de preparar 1,3-bis(hidroximetil)-4,5-dihidroxiimidazolidinona-2 modificada (DMDHEU), se mezclan DMDHEU y el alcohol monohídrico y/o el poliol, en cuyo caso el alcohol monohídrico y/o el poliol se emplean en una cantidad cada uno de 0,1 a 2,0 equivalentes molares respecto de DMDHEU. La cantidad de DMDHEU, del alcohol monohídrico y/o el poliol se hace reaccionar, por ejemplo, a temperaturas de 20 a 70°C y un valor de pH de 1 a 2,5, en cuyo caso el valor de pH se ajusta a 4 hasta 8 después de la reacción.

Por (i) una sustancia reactiva que forma un polímero pueden entenderse los productos de adición de urea-formaldehído y también los productos de adición de urea-glioxal así como respectivamente sus derivados. Los siguientes compuestos pueden mencionarse a manera de ejemplo: dimetilolurea, bis(metoximetil)urea, tetrametilolacetilendiurea, metilolmetilurea y 1,3-dimetil-4,5-dihidroxiimidazolidinona-2, 1,3-bis(hidroximetil)imidazolidinona-2 o sus mezclas. Estos compuestos del grupo (i) también pueden emplearse como aprestos opcionalmente en presencia de (ii) al menos un alcohol de  $\text{C}_{1-5}$ , de al menos un poliol o de sus mezclas. Alcoholes y polioles adecuados ya se han nombrado arriba. Se prefieren metanol, dietilenglicol o sus mezclas.

La solución acuosa del apresto contiene los compuestos reactivos del grupo (i) y los compuestos del grupo (ii), por ejemplo en una concentración de 1 a 70 % en peso, preferentemente 10 a 60 % en peso y principalmente 20 a 60 % en peso. El agente de impregnación contiene preferentemente 1,3- bis(hidroximetil)-4,5-dihidroxiimidazolidinona-2 (DMDHEU) como compuesto del grupo (i).

El apresto siempre contiene, además de (i) y opcionalmente (ii), un catalizador (iii). Catalizadores adecuados (iii) son, por ejemplo, sales de metal del grupo de los haluros de metal, sulfatos de metal, nitratos de metal, tetrafluoroboratos de metal, fosfatos de metal o sus mezclas. Ejemplos individuales de (iii) son cloruro de magnesio, sulfato de magnesio, cloruro de cinc, cloruro de litio, bromuro de litio, trifluoruro de boro, cloruro de aluminio, sulfato de aluminio, nitrato de cinc y tetrafluoroborato de sodio. Los compuestos mencionados pueden emplearse ya sea solos o en mezcla como catalizador.

Otros catalizadores adecuados (iii) son sales de aluminio como cloruro de amonio, sulfato de amonio, oxalato de amonio, fosfato de diamonio o sus mezclas. Además, como catalizador pueden emplearse ácidos orgánicos y/o inorgánicos. Ejemplos de estos son ácido maléico, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido oxálico, ácido p-toluenosulfónico, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido bórico o sus mezclas.

Como compuestos del grupo (iii) se usan preferiblemente cloruro de magnesio, cloruro de cinc, sulfato de magnesio, sulfato de aluminio o mezclas de estos compuestos. Particularmente se prefiere cloruro de magnesio.

El catalizador (iii) está contenido, por ejemplo, en una concentración de 0,1 a 10 % en peso, preferible de 0,2 a 8 % en peso, particularmente preferible de 0,3 a 5 % en peso, respecto de los componentes (i) - (iii) del material reactivo.

5 De los productos arriba descritos que contienen formaldehído incorporado por condensación principalmente se emplean productos de condensación pobres en formaldehído. Por pobre en formaldehído en el presente contexto debe entenderse que los materiales reactivos no contienen cantidades esenciales de formaldehído libre y que incluso al secarse o curar las fibras de celulosa, o los productos de papel, tratados con los primeros, no se liberan cantidades esenciales de formaldehído. En general, tales materiales reactivos contienen < 100 ppm de formaldehído.

10 Otros materiales reactivos que reaccionan consigo mismos y/o con fibras de celulosa y se produce reticulación, se toman en consideración aglutinantes libres de formaldehído, capaces de curar térmicamente. Tales aglutinantes se describen en los siguientes documentos, a saber: US 4 076 917, EP-A 0 445 578, EP-A 0 583 086, EP-A 0 651 088, WO 97/31036, página 4, renglón 12 a página 12, renglón 14, WO 97/31059, página 2, renglón 22 a página 12, renglón 5, WO 97/31060, página 3, renglón 8 a página 12, renglón 36,

15 DE-A 199 49 591, página 3, renglón 5 a página 7, renglón 38, WO 01/27163, página 5, renglón 34 a página 22, renglón 2 así como los aglutinantes que pueden curar con radiación, conocidos de DE-A 199 17 965.

20 Como aglutinantes que pueden curar térmicamente, aparte de los aglutinantes que se describen en los documentos arriba mencionados, se toman en consideración todos los aglutinantes que pueden curar, que por ejemplo se describen en la bibliografía para la compactación de telas de fibras sin tejer y/o que se usan para este propósito en la práctica, como resinas curables térmicamente a base de fenol y formaldehído, las resinas melamina-formaldehído arriba mencionados y resinas de urea-formaldehído, resina de urea-glioxal así como principalmente sistemas mono- y bi-componentes libres de formaldehído a base de resinas epóxicas o poliuretanos, poliacrilatos, polimetacrilatos, poli(acetatos de vinilo), dispersiones de copolímero de estireno-acrilato, dispersiones de copolímero de estireno-

25 metacrilato, dispersiones de copolímero de estireno-butadieno-ácido (met)acrílico así como mezclas de las dispersiones mencionadas con una mezcla de un ácido policarboxílico y de un alcohol polihídrico en calidad de componente de reticulación.

Ejemplos de aprestos que se toman en consideración son aglutinantes curables térmicamente en forma de mezclas de

30 (a) un polímero que puede obtenerse mediante polimerización por radicales libres y que contiene incorporado al polímero 5 a 100 % en peso de un anhídrido de ácido carboxílico etilénicamente insaturado o de un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado, cuyos grupos de ácido carboxílico pueden formar un grupo anhídrido, y

(b) al menos una alcanolamina que contiene al menos dos grupos hidroxilo en la molécula y/o al menos un alcohol polihídrico.

35 Ejemplos específicos de tales mezclas son soluciones, y/o dispersiones, acuosas que contienen aproximadamente 40 a 60 % en peso de sólidos de un copolímero hecho de 80 % en peso de ácido acrílico y 20 % en peso de ácido maléico con una masa molar Mw de 15 000 a 900 000 en combinación con trietanolamina o soluciones acuosas de un copolímero hecho de 55 % en peso de ácido acrílico y 45 % en peso de ácido maléico en combinación con trietanolamina. Estos aglutinantes pueden contener opcionalmente un catalizador de esterificación y/o un compuesto que contiene fósforo enlazado como ácido hipofosforoso como acelerante de la reacción.

40 El copolímero (a) descrito arriba puede estar compuesto, por ejemplo, de

- 50 a 99,5 % en peso de al menos un ácido mono- o dicarboxílico etilénicamente insaturado,

45 - 0,5 a 50 % en peso de al menos un compuesto etilénicamente insaturado del grupo de los ésteres de ácidos monocarboxílicos etilénicamente insaturados y los monoésteres y los diésteres de ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados con una amina que tiene al menos un grupo hidroxilo y

- hasta 20 % en peso de otro monómero.

Composiciones acuosas, térmicamente curables que contienen al menos un copolímero (a) y al menos una alcanolamina o β-hidroxiálquilamina de alta funcionalidad y/o al menos un alcohol polihídrico, pueden contener opcionalmente además, de manera adicional, al menos un surfactante.

Otros aglutinantes térmicamente curables, que pueden usarse como apresto, se basan en mezclas de

5 - Poli(ácidos carboxílicos) como poli(ácido acrílico), poli(ácido metacrílico), copolímeros de ácido acrílico y ácido maléico, copolímeros de ácido metacrílico y ácido maléico, copolímeros de etileno y ácido maléico, estireno y ácido maléico, o copolímeros de ácido acrílico o ácido metacrílico y ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico con alcoholes preferentemente monohídricos que contienen 1 a 24 átomos de C, en cuyo caso los poli(ácidos carboxílicos) tienen un valor K de 50 a 100 (medido en forma no neutralizada de los poli(ácidos carboxílicos) según H. Fikentscher en dimetilformamida a 25°C y una concentración de polímero de 0,1 % en peso) y

- alcoholes polihídricos como trimetilolpropano, glicerina, 2-hidroximetilbutandiol-1,4 o poli(alcohol vinílico) y/o aminas polifuncionales y/o alcanolaminas.

10 Poli(ácidos carboxílicos), alcoholes polihídricos, alcanolaminas y aminas polifuncionales se emplean en aquellas cantidades de tal manera que el número de la función ácido del número total de funciones hidroxilo alcohólicas y de amina sea equivalente, véase EP-A 0 445 578. Además, son adecuados los materiales reticulables que se componen de una solución acuosa de un poli(ácido carboxílico) (homo- o copolímero) preferentemente con una masa molar  $M_w$  de 10000 o inferior y un poliol como trietanolamina y en los cuales la proporción de los equivalente de los grupos hidroxilo a los equivalentes de grupos carboxilo está en el rango de 0,4 : 1 a 1,0 : 1, véase EP-A 0 990 727.

20 En el método de la invención como apresto se emplean con particular ventaja materiales reactivos que se venden bajo la marca comercial Acrodur® de BASF S.A. Un ejemplo de esto es una dispersión acuosa de polímero de estireno-acrilato, que se modifica con un poli(ácido carboxílico) y un alcohol polihídrico como componente de reticulación. Se reticula ya a una temperatura de 130°C. Sin embargo, con el fin de lograr altas velocidades de producción, la reticulación se realiza preferiblemente a temperaturas de 180 a 200°C. Otro aglutinante libre de formaldehído está disponible en el comercio, por ejemplo, como solución acuosa, transparente, incolora hasta ligeramente amarillenta, de un poli(ácido carboxílico) modificado con un alcohol polihídrico como componente de reticulación. Se reticula, por ejemplo, a temperaturas de secado de cerca de 160 a 180°C.

25 Particularmente se prefieren materiales reactivos libres de formaldehído que contienen al menos un poli(ácido carboxílico) y al menos un alcohol polihídrico y/o alcanolamina o amina polifuncional. Las composiciones que contienen estos productos reactivos pueden contener además opcionalmente otros polímeros libres de formaldehído, por ejemplo poliacrilatos, los cuales se venden bajo la marca comercial Acronal® de BASF S.A. Las soluciones y/o dispersiones acuosas de un material reactivo empleadas para la impresión contienen al material reactivo, por ejemplo, en una cantidad de 1 a 70 % en peso, preferentemente 10 a 60 % en peso y casi siempre de 30 a 50 % en peso.

35 Frente al método de impregnación conocido, el método de la invención tiene la ventaja de que se requieren cantidades de apresto ostensiblemente más bajas para obtener propiedades aproximadamente comparables de los papeles y de los productos de papel y de esta manera pueden producirse papeles y productos de papel de manera más rentable.

Mientras que del contexto no se desprenda algo diferente, los datos de porcentaje en los ejemplos se refieren a porcentaje en peso.

## Ejemplos

Determinación de la rigidez

40 Una hoja DIN A4 se imprimió de acuerdo con la invención con un apresto, se secó y se climatizó por 24 horas a 25°C y 60% de humedad del aire. Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente a la respectiva presión del aire existente. Del centro de la hoja DIN A4 impresa con un apresto según la invención se cortó una pieza de prueba con las dimensiones 100 x 100 mm. La pieza de prueba se fijó entre dos bloques de madera de tal manera que sobresaliera el 50% de la pieza de prueba. La parte de la pieza de prueba sobresaliente de los bloques se cargó a 45 continuación con pesas de 1 a 50 g, poniendo las pesas en el medio de la pieza de prueba a una distancia de 10 mm del borde externo. Tan pronto el extremo de la pieza de prueba sobresaliente del bloque alcanzó 25 mm o la pesa cayó del papel, se midió la carga necesaria para esto en g como medida de la rigidez.

Se emplearon los siguientes aprestos:

50 Aprestos: 1: Mezcla de un poli(ácido carboxílico) y una amina polifuncional en forma de una solución acuosa al 35% (Acrodur® 950L)

Apresto 2: Mezcla de un poli(ácido carboxílico) y una amina polifuncional en forma de una dispersión acuosa al 35% (Acrodur® D3515)

Apresto 3: solución acuosa al 70% de una resina de urea-formaldehído curable al calor (Fixapret® ECO)

**Ejemplos 1 a 36 y ejemplos comparativos 1 a 16**

- 5 Las hojas DIN A4 se imprimieron respectivamente con las cantidades de aprestos indicadas en la tabla siguiente con ayuda del método de impresión por inyección de tinta con los patrones indicados también en la tabla. Las hojas impresas con los aprestos 1 a 3 se almacenaron respectivamente por 15 minutos a 140°C a fin de reticular los polímeros. Después se determinó la rigidez del papel respectivamente de acuerdo con el método descrito arriba. Los resultados se indican en la tabla.
- 10 En la tabla "Línea (MD)" significa líneas impresas sobre la hoja DIN A4 que corren en dirección de la máquina de la hoja durante la producción del papel y "Línea (CD)" significa líneas impresas que corren transversalmente a la dirección de la máquina.

En los ejemplos comparativos 1 a 6 se imprimió agua en los patrones de impresión indicados sobre la hoja y la hoja tratada de esta manera se secó respectivamente antes de la determinación de la rigidez.

Tabla

Ejemplo No.	Aprresto No.	Contenido de sólido [%]	Patrón impreso	Cantidad impresa [g/m <sup>2</sup> ]	Rigidez en dirección de la máquina	Rigidez transversal a la dirección de la máquina
1	1	12,5	Línea (MD)	5	15	1
2	1	12,5	Línea (CD)	5	1	20
3	1	12,5	Espiral	5	7	6
4	1	12,5	Círculos concéntricos	5	7	7
5	1	12,5	Cuadrado	5	10	1
6	1	12,5	Rombo	5	20	9
7	1	25	Línea (MD)	15	18	1
8	1	25	Línea (CD)	20	1	16
9	1	25	Espirales	15	12	12
10	1	25	Círculos concéntricos	15	12	12
11	1	25	Cuadrado	20	12	1
12	1	25	Rombo	15	22	22
13	2	12,5	Línea (MD)	5	17	1
14	2	12,5	Línea (CD)	5	2	23
15	2	12,5	Espirales	5	14	12
16	2	12,5	Círculos concéntricos	4	17	17
17	2	12,5	Cuadrado	5	25	6
18	2	12,5	Rombo	4	7	12
19	2	25	Línea (MD)	12	12	7
20	2	25	Línea (CD)	15	1	24
21	2	25	Espirales	14	19	19
22	2	25	Círculos concéntricos	20	21	19
23	2	25	Cuadrado	14	>30	4
24	2	25	Rombo	8	27	9
25	3	12,5	Línea (MD)	4	7	1
26	3	12,5	Línea (CD)	5	1	5
27	3	12,5	Espirales	4	6	7
28	3	12,5	Círculos concéntricos	4	6	6
29	3	12,5	Cuadrado	4	8	1
30	3	12,5	Rombo	4	8	4
31	3	25	Línea (MD)	20	16	1
32	3	25	Línea (CD)	16	1	17
33	3	25	Espirales	17	12	12
34	3	25	Círculos concéntricos	15	9	8
35	3	25	Cuadrado	11	19	2
36	3	25	Rombo	8	10	4

ES 2 381 999 T3

Ejemplos comparativos					
1	Agua	Línea (MD)	0	6	1
2	Agua	Línea (CD)	0	6	1
3	Agua	Espirales	0	6	1
4	Agua	Círculos concéntricos	0	4	1
5	Agua	Cuadrado	0	5	1
6	Agua	Rombo	0	5	2
7	1	área completa	5	5	1
8	1	área completa	20	7	2
9	1	área completa	100	22	20
10	2	Área completa	5	4	1
11	2	área completa	20	7	2
12	2	área completa	100	25	23
13	3	área completa	5	5	1
14	3	área completa	20	6	3
15	3	área completa	100	20	23
16	Papel de prueba no impreso y no recubierto			6	1

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Método para el acabado de papel y productos de papel tratando la superficie de papel o productos de papel con al menos un apresto, caracterizado porque sobre el lado superior y/o el lado inferior del papel o de los productos de papel se aplica al menos un apresto en forma de un patrón, y porque como apresto se emplea al menos un producto que eleva la rigidez del papel.
2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el apresto se aplica con ayuda de un método de impresión sobre el lado superior y/el lado inferior del papel o de los productos de papel.
- 10 3. Método según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el apresto se imprime sobre el lado superior y/o el lado inferior del papel o de los productos de papel según el método de serigrafía, impresión por inyección de tinta, flexografía o Impresión ófset.
4. Método según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el apresto se imprime según el método de impresión por inyección de tinta sobre el lado superior de papel o de los productos de papel.
- 15 5. Método según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se emplea un papel, o producto de papel, encolado en la masa.
6. Método según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque los productos para el acabado se imprimen en forma de una cuadrícula, de un rombo, en forma de espiral, en forma circular, bidimensional, en forma de rayas o en forma de puntos sobre el lado superior y/o el lado inferior del papel o de los productos de papel, en cuyo caso el patrón impreso se presenta respectivamente ordenado o en forma aleatoria.
- 20 7. Método según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque como apresto se emplea un agente fijador.
8. Método según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque como apresto se emplea un agente de resistencia en seco y/o un agente de resistencia en húmedo para el papel.
- 25 9. Método según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque como apresto se emplea al menos un aglutinante, que puede curarse térmicamente, del grupo de los productos de adición de urea-formaldehído, productos de adición de urea-glioxal, productos de adición de melamina-formaldehído, productos de adición de fenol-formaldehído, productos de adición de uno y dos melamina-formaldehído, productos de adición de fenol-formaldehído, sistemas mono- y bi-componentes a base de resinas epóxicas, poliuretanos o isocianatos, poliacrilatos, polimetacrilatos, dispersiones de copolímeros de estireno-(met)acrilato y/o dispersiones de copolímeros de estireno-butadieno-ácido (met)acrílico.
- 30 10. Método según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque como apresto se emplea al menos un aglutinante que puede curar térmicamente de una mezcla de
- (a) un polímero que puede obtenerse mediante polimerización por radicales libres y que contiene incorporado al polímero 5 a 100 % en peso de un anhídrido de ácido carboxílico etilénicamente insaturado o de un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado cuyos grupos carboxílicos pueden formar un grupo anhídrido y
- 35 (b) al menos una alcanolamina que contiene al menos dos grupos hidroxilo en la molécula y/o al menos un alcohol polihídrico.
11. Método según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque como apresto se emplea al menos un aglutinante que puede curar térmicamente compuesto de una mezcla acuosa de al menos un ácido policarboxílico y al menos un alcohol polihídrico y/o al menos una amina polifuncional y/o una alcanolamina.
- 40 12. Papel y productos de papel que pueden obtenerse respectivamente según el método de las reivindicaciones 1 a 11.