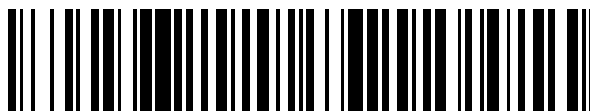


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 426 366**

51 Int. Cl.:

D21H 21/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.05.2005 E 05747981 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2013 EP 1753914**

54 Título: **Procedimiento para la obtención de papel crepé**

30 Prioridad:

24.05.2004 DE 102004025861

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

22.10.2013

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**LINHART, FRIEDRICH;
ESSER, ANTON y
KANNENGIESSER, DETLEF**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 426 366 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).

DESCRIPCION

Procedimiento para la obtención de papel crepé

La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de papel crepé mediante pegado de un rollo de papel húmedo con ayuda de un polímero orgánico sintético como adherente en el cilindro de creponado, recalcado y extracción del papel crepé del cilindro de creponado.

Papeles que se emplean con fines de limpieza o para el secado, como toallas, servilletas, pañuelos de papel, papel higiénico y paños de limpieza técnicos, deben ser blandos y flexibles, adaptarse a irregularidades, y absorber rápidamente líquidos mediante aplicación de gran superficie. La suavidad de los papeles necesaria a tal efecto se obtiene bien mediante selección de fibras apropiadas, mediante tratamiento del papel con medios mecánicos o mediante procedimientos de obtención de papel apropiados.

Un medio mecánico probado para el plastificado de productos de papel es el creponado. En este caso, en la mayor parte de los casos en el transcurso de la obtención de papel, el rollo de papel húmedo se hace pasar por un cilindro de papel pulido de grandes dimensiones, el denominado cilindro de creponado, para el secado, pegándose ligeramente con ayuda de un agente auxiliar de creponado, o una mezcla del mismo. En el caso de procedimientos más modernos, por ejemplo el procedimiento TAD (Through Air Drying), el rollo de papel ya seco se hace pasar por el cilindro de metal pulido, y se pega ligeramente a través de un agente auxiliar de creponado o una mezcla que contiene el mismo. En determinado punto se presiona en el cilindro seco una cuchilla afilada o esquina, un denominado rascador. En este caso se recalca el rollo de papel, se despega del cilindro, y se continúa conduciendo bajo tracción reducida y con velocidad reducida para el arrollado. Este recalcado concede al papel, según medida deseada, pliegues transversales del tamaño deseado, el denominado creponado. De este modo se reduce la rigidez del papel, y se ajusta la plasticidad de papel deseada.

El creponado de papel se efectúa casi siempre en el proceso de obtención de papel. No obstante, también es posible creponar un papel ya seco. Por lo tanto, el creponado se puede llevar a cabo también independientemente de la obtención de papel, humedeciéndose, a modo de ejemplo, con una disolución acuosa de un agente adhesivo apropiado.

Un creponado sin problemas y óptimo depende de diversos factores, como las propiedades de la pasta de papel, por ejemplo de los productos químicos empleados en la misma, y de la carga superficial de las fibras, de la superficie y de la temperatura del cilindro de creponado, de la velocidad de la máquina, de la propiedad cortante y del ángulo de ajuste del rascador. El creponado exige una medida de experiencia muy elevada por parte de los fabricantes de papel. En especial se debe conseguir pegar el papel sobre el cilindro de secado, de modo que a las altas velocidades de máquina no se escape debido a la fuerza centrífuga, que se pueda despegar del rascador sin ser recalcado, y que, por otra parte, no se pegue muy sólidamente sobre el cilindro de secado, y de este modo se pueda retirar del cilindro intacto y limpiamente por medio del rascador. Además, el agente adherente no puede formar un revestimiento duro, frágil y adhesivo, que influya negativamente sobre la lisura del cilindro pulido, y deje marcas sobre el papel. El revestimiento será flexible, se deberá poder desprender en gran medida con el papel, y renovar de nuevo. Para poder dominar este acto de equilibrio, los fabricantes de papel emplean agentes adherentes y mezclas de agentes adherentes, que se combinan frecuentemente con agentes auxiliares de separación (release agents).

Son ejemplos de agentes adherentes apropiados, que se aplican sobre el cilindro seco, o bien sobre el rollo de papel, y que, en caso dado, contienen otros agentes adherentes, agentes de anclaje o agentes separadores, alcoholes polivinílicos, copolímeros de etileno y acetato de vinilo, acetato de polivinilo, poliacrilatos y resinas de poliamidoamina termoendurecibles, catiónicas. En el caso de las resinas citadas en último lugar se trata de productos de condensación endurecibles por vía térmica constituidas por una poliamidoamina y epiclorhidrina, que contienen aún grupos reactivos, que reticulan, a modo de ejemplo, en el caso de calentamiento a temperaturas más elevadas. Tales resinas se emplean, a modo de ejemplo, como los denominados agentes de solidificación en húmedo en la obtención de papeles tisú. No obstante, como agente auxiliar de creponado no son fáciles de manejar debido a su reactividad, ya que el revestimiento polímero se pega sobre el cilindro de creponado frecuentemente de manera irregular, rígida y quebradiza, de modo que en la obtención de papel se llega a problemas de producción y calidad. Ya que las resinas sólidas en húmedo presentan una concentración relativamente elevada de iones cloruro, en el caso de su empleo como agente auxiliar de creponado se puede llegar a una corrosión notable del cilindro de creponado. Frecuentemente se emplean también fosfatos inorgánicos hidrosolubles como agentes de anclaje adicionales.

En el procedimiento para el creponado de papel conocido por la EP-A-0 856 083 se aplican poliamidoaminas reticuladas con epiclorhidrina, hidrosolubles, no endurecibles por vía térmica, o poliamidoaminas modificadas en forma de disoluciones acuosas, directamente sobre la superficie de un tambor de creponado como agente de adherencia.

Los agentes de adherencia para el creponado de papel conocidos por la US-A-5 602 209 contienen un 1 a un 25 % en peso de polioxazolina, y una resina de poliamidoamina-epiclorhidrina. No obstante, también se puede combinar polioxazolina con otros polímeros, por ejemplo con polivinilamidas, alcoholes polivinílicos, polivinilamidas glioxiladas, óxido de polietileno, polietilenimina, polivinilpirrolidona y polietilenglicoles Carbowax®. Como se desprende de los ejemplos, la eficacia de combinaciones de polioxaxolina y una poliamidoamina es más elevada que la eficacia de los polímeros aislados.

Por la US 5 980 690 A es conocida una mezcla de agentes auxiliares de creponado que está constituida por un polímero de oxazolina, una polietilenimina y una polietilenimina modificada. Esta mezcla de agentes auxiliares de creponado se presenta como concentrado, y antes de la aplicación sobre el cilindro de creponado se diluye con agua.

La presente invención toma como base la tarea de poner a disposición otros agentes adhesivos para el creponado de papel.

Según la invención, la tarea se soluciona con un procedimiento para la obtención de papel crepé mediante pegado de un rollo de papel con ayuda de un polímero orgánico sintético, o mezclas que contienen al mismo, en un cilindro de creponado, recalado y despegado del papel crepé del cilindro de creponado, si se emplea como polímero orgánico sintético

(ii) productos de reacción de polietilenimina de un peso molecular M_w de 500 a 1 millón con al menos un diceteno de alquilo con 14 a 22 átomos de carbono, un ácido monocarboxílico, un éster de un ácido monocarboxílico, o un cloruro de ácido de un ácido monocarboxílico y/o (iii) productos de reacción de polialquilenpoliaminas con un peso molecular de 300 a 1 millón con al menos un éter de bisclorhidrina o éter de bisglicidilo de un polialquilenglicol con un peso molecular M_N de 300 a 3000.

Como polietileniminas (ii) modificadas apropiadas como agente auxiliar de creponado entran en consideración productos de reacción de polietilenimina de un peso molecular M_w de 500 a 1 millón con al menos un diceteno de alquilo con 14 a 22 átomos de carbono, un ácido monocarboxílico, un éster de un ácido monocarboxílico, o un cloruro de ácido de un ácido monocarboxílico. En el caso de estos productos de reacción se trata esencialmente de polietileniminas no reticuladas, parcial o completamente amidadas. En la reacción se efectúa únicamente una amidación de grupos NH primarios o secundarios en la polietilenimina, y no se efectúa un enlace de moléculas de polietilenimina. Productos de este tipo son conocidos, a modo de ejemplo, por la WO-A-94/12650 y la WO-A-98/50630. Mientras que según el estado de la técnica se añaden éstas a una pasta de papel que contiene sustancias interferentes como agente de fijación antes de la formación de hojas, según la invención se emplean las mismas como agente auxiliar de creponado. Se obtienen mediante reacción de polietilenimina como alquildicetenos, como estearildiceteno, palmitildiceteno, behenildiceteno y/u oleildiceteno en medio acuoso a temperaturas, a modo de ejemplo, de 20 a 100°C, preferentemente a 40 hasta 70°C, haciéndose reaccionar, por ejemplo, 1 parte en peso de polietilenimina con 0,001 a 0,05, preferentemente 0,002 a 0,02 partes en peso de al menos un alquildiceteno. En lugar de alquildicetenos se puede emplear al menos un ácido monocarboxílico con 1 a 22 átomos de carbono, al menos un éster de tal ácido monocarboxílico con un alcohol monovalente con 1 a 22 átomos de carbono, o al menos un cloruro de ácido de un ácido monocarboxílico con 1 a 22 átomos de carbono. Las polietileniminas se pueden emplear tanto en forma de bases libres, como también como sales con ácidos minerales o ácidos orgánicos. Los agentes adherentes (ii) empleados preferentemente son productos de reacción de polietilenimina de un peso molecular M_w de 500 a 1 millón con al menos un diceteno de alquilo con 14 a 22 átomos de carbono.

Como agentes auxiliares de creponado (iii) entran en consideración productos de reacción de polialquilenpoliaminas, preferentemente polietileniminas con un peso molecular de 300 a 1 millón, con al menos un éter de bisclorhidrina o éter de bisglicidilo de un polialquilenglicol con un peso molecular M_N de 300 a 3000. La reacción se efectúa en disolución acuosa a temperaturas hasta 100°C, preferentemente a 70 hasta 95°C. Por parte en peso de polialquilenpoliamina se emplea, a modo de ejemplo, 0,005 a 0,10, preferentemente 0,01 a 0,05 partes en peso de éter de bisclorhidrina o bisglicidilo. Tales productos de reacción son conocidos, a modo de ejemplo, por la DE-A-24 36 386. Como polialquilenpoliamina entra en consideración preferentemente polietilenimina con un peso molecular M_w de 500 a 750 000. Los polialquilenglicoles que sirven como base se derivan preferentemente de polietilenglicoles de un peso molecular M_N de 300 a 3000, en especial 500 a 1750. En lugar de polietilenglicol se puede emplear como polialquilenglicoles también copolímeros en bloques de etilenglicol y propilenglicol. Los polialquilenglicoles se transforman, a modo de ejemplo, mediante reacción con epiclorhidrina en proporción molar de al menos 1 : 2, en los correspondientes éteres de bisclorhidrina, o bien compuestos de bisglicidilo. Los productos de condensación (iii) de polialquilenpoliaminas y al menos un éter de bisclorhidrina o bisglicidilo de polialquilenglicoles tienen, a modo de ejemplo, pesos moleculares M_w de 100 000 a 4 millones, preferentemente 300 000 a 3 millones. También en el caso de polietileniminas modificadas, los polímeros con un peso molecular más elevado tienen un poder adhesivo más elevado frente a los polímeros con un peso molecular más reducido.

Los agentes adhesivos descritos anteriormente, que se emplean como agente auxiliar de creponado según la invención, se emplean habitualmente en disoluciones acuosas al 0,5 hasta al 15, en la mayor parte de los casos al 2

hasta al 5 % en peso, o mezclas. Los productos comerciales, que tienen una concentración de polímero, a modo de ejemplo, de un 15 a un 25 % en peso, se diluyen mediante adición de agua o se incorporan en las mezclas antes de la aplicación como agente adherente en el proceso de creponado. El valor de pH de las disoluciones acuosas de polímero listas para empleo asciende, a modo de ejemplo, a 4 hasta 12, preferentemente 6 a 9.

5 Además es objeto de la invención el empleo de

10 (ii) productos de reacción de polietilenimina de un peso molecular M_w de 500 a 1 millón con al menos un diceteno de alquilo con 14 a 22 átomos de carbono, un ácido monocarboxílico, un éster de un ácido monocarboxílico, o un cloruro de ácido de un ácido monocarboxílico y/o (iii) productos de reacción de polialquilendipoliaminas con un peso molecular de 300 a 1 millón con al menos un éter de bisclorhidrina o éter de bisglicidilo de un polialquilenglicol con un peso molecular M_N de 300 a 3000,

como agente auxiliar de creponado.

15 Los agentes adhesivos a emplear según la invención se pueden emplear no sólo como componentes aislados, sino también en mezclas entre sí. No obstante, también se pueden mezclar con agentes adhesivos conocidos, como por ejemplo con los alcoholes polivinílicos, copolímeros de etileno y acetato de vinilo, acetato de polivinilo, poliamidoaminas, poli(met)acrilatos y ácidos poliacrílicos y ácidos polimetacrílicos mencionados anteriormente, así como con otros aditivos, en tanto los productos sean compatibles en las mezclas, y no se coagulen entre sí. También es posible la mezcla de agentes adhesivos según la invención y sus mezclas con agentes de separación para el mejor control de la adherencia en el cilindro de creponado, al igual que la mezcla de un agente adhesivo adicional.

20 Los polímeros (ii) y (iii) a aplicar como agente auxiliar de creponado según la invención se pueden pulverizar sobre el rollo de papel húmedo o aplicar sobre el cilindro de creponado, a modo de ejemplo, dentro del proceso de obtención de papel. No obstante, también es posible someter posteriormente un papel desecado a un proceso de creponado. A tal efecto, el papel seco se humedece en primer lugar con agua (por ejemplo a un contenido en humedad de aproximadamente un 5 a un 20 % en peso) o se pulveriza directamente con una disolución acuosa de un agente adhesivo (ii) a (iii) a emplear según la invención. Preferentemente, por ejemplo en máquinas TAD modernas, el papel se aplica en seco sobre el cilindro, que se pulveriza con el agente adhesivo por su parte. La cantidad de aplicación se puede situar, a modo de ejemplo, entre 2 mg y 250 mg, preferentemente 2 mg y 50 mg por metro cuadrado de papel. La temperatura del cilindro de creponado asciende, a modo de ejemplo, a 100 hasta 150°C, en la mayor parte de los casos 125 a 145°C.

30 Los agentes adhesivos (ii) y (iii) descritos anteriormente se pueden emplear por separado, o bien en mezcla entre sí, como agente auxiliar de creponado. No obstante, también es posible emplear los mismos en mezcla con agentes auxiliares de creponado conocidos. Tales mezclas pueden contener, a modo de ejemplo, un 10 a un 90, preferentemente un 20 a un 70 % en peso de al menos uno de los siguientes polímeros: alcohol polivinílico, copolímeros de etileno y acetato de vinilo, acetato de polivinilo, poliamidoaminas, poli(acrilatos), polimetacrilatos, ácido poliacrílico y ácido polimetacrílico. Los citados polímeros, y en caso dado otros aditivos, como agentes separadores o agentes de anclaje, se deben analizar en cuanto a su compatibilidad con los agentes adhesivos a emplear según la invención antes de la obtención de las mezclas, para que los componentes de mezcla no se coagulen entre sí. Agentes separadores apropiados son, a modo de ejemplo, aceites minerales y compuestos tensoactivos, que ejercen adicionalmente un efecto plastificante sobre el papel. Son agentes de anclaje, a modo de ejemplo, fosfatos hidrosolubles inorgánicos.

Los datos porcentuales en los ejemplos significan tanto por ciento en peso.

Ejemplo 1

45 En una máquina de papel se obtuvo crepé de toilette con un peso por unidad de superficie de aproximadamente 25 g/m² a base de papel usado destintado. Como agente adhesivo se pulverizaron continuamente, por metro cuadrado de papel, 0,35 g de una disolución acuosa al 10 % de un producto de reacción neutralizado con ácido fórmico, constituido por polietilenimina de peso molecular M_w 600 000 con un éter de bisclorhidrina de peso molecular M_N 1500 con ayuda de una viga de pulverizado sobre el cilindro de creponado. El creponado de papel se desarrolló sin problema. En el intervalo de tiempo de observación de 2 días no se descubrieron depósitos interferentes ni ningún tipo de signo de picaduras por corrosión sobre el papel de creponado. En el agua de escape de la máquina de papel 50 no se encontraron apenas trazas mensurables de compuestos de cloro orgánicos, que procedían del papel usado empleado.

Ejemplo comparativo 1

5 Se repitió el ejemplo 1 con la única excepción de pulverizar ahora como agente adhesivo 0,35 g de una disolución acuosa de una resina de poliamidoamina-epiclorhidrina al 10 % (Luresin® KNU de la firma BASF Aktiengesellschaft), como es conocida a modo de agente de solidificación en húmedo, con ayuda de una viga de pulverizado sobre el cilindro de creponado. En el cilindro de creponado se formaron depósitos interferentes ya tras un tiempo breve, de modo que hubo que interrumpir la producción de papel y se tuvo que pulir posteriormente el cilindro de creponado. Además, a través de la recirculación del desecho de producto, de cortes marginales y otros restos de elaboración, llegaron compuestos de cloro orgánicos al circuito de agua de la máquina de papel.

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la obtención de papel crepé mediante pegado de un rollo de papel con ayuda de un polímero orgánico sintético como agente adhesivo en un cilindro de creponado, recalcado y despegado del papel crepé del cilindro de creponado, caracterizado porque como polímero orgánico sintético se emplea
- 5 (ii) productos de reacción de polietilenimina de un peso molecular M_w de 500 a 1 millón con al menos un diceteno de alquilo con 14 a 22 átomos de carbono, un ácido monocarboxílico, un éster de un ácido monocarboxílico, o un cloruro de ácido de un ácido monocarboxílico y/o
- (iii) productos de reacción de polialquilenpoliaminas con un peso molecular de 300 a 1 millón con al menos un éter de bisclorhidrina o éter de bisglicidilo de un polialquilenglicol con un peso molecular M_N de 300 a 10 3000.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como agente adhesivo (ii) se emplea productos de reacción de polietilenimina de un peso molecular M_w de 500 a 1 millón con al menos un diceteno de alquilo con 14 a 22 átomos de carbono.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque como agente adhesivo (ii) se emplea 15 productos de reacción de 1 parte en peso de polietilenimina con 0,001 a 0,05 partes en peso de al menos un diceteno de alquilo.
- 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como agente adhesivo (iii) se emplea productos de reacción de polietilenimas con un peso molecular de 300 a 1 millón con al menos un éter de bisclorhidrina o éter de bisglicidilo de un polialquilenglicol con un peso molecular M_N de 300 a 3000.
- 20 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 4, caracterizado porque como agente adhesivo (iii) se emplea productos de reacción de polietilenimas con un peso molecular de 300 a 1 millón con al menos un éter de bisclorhidrina o éter de bisglicidilo de un polietilenglicol con un peso molecular M_N de 500 a 1750.
- 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque los agentes adhesivos (ii) a (iii) se emplean en mezcla con al menos un polímero orgánico sintético del grupo de alcoholes polivinílicos, copolímeros de 25 etileno y acetato de vinilo, acetato de polivinilo, poliamidoaminas, poli(met)acrilatos y ácidos poliacrílicos y ácidos polimetacrílicos.
- 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque los agentes adhesivos contienen un agente separador.
- 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque por metro cuadrado de papel se 30 emplea 2 a 250 mg de al menos un agente adhesivo (i), (ii) y/o (iii).
- 9.- Empleo de
- (ii) productos de reacción de polietilenimina de un peso molecular M_w de 500 a 1 millón con al menos un diceteno de alquilo con 14 a 22 átomos de carbono, un ácido monocarboxílico, un éster de un ácido monocarboxílico, o un cloruro de ácido de un ácido monocarboxílico y/o
- 35 (iii) productos de reacción de polialquilenpoliaminas con un peso molecular de 300 a 1 millón con al menos un éter de bisclorhidrina o éter de bisglicidilo de un polialquilenglicol con un peso molecular M_N de 300 a 3000,
- como agente auxiliar de creponado.