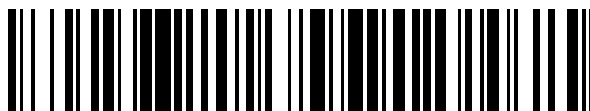


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 670 841**

51 Int. Cl.:

D21H 21/14 (2006.01)
D21H 25/00 (2006.01)
D21H 17/55 (2006.01)
D21H 17/10 (2006.01)
D21H 17/52 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.03.2006 E 06004638 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.04.2018 EP 1703019**

54 Título: **Adhesivo de crespado estabilizado con ácido fosfórico**

30 Prioridad:

15.03.2005 US 81387

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

01.06.2018

73 Titular/es:

GPCP IP HOLDINGS LLC (50.0%)
133 Peachtree Street, N.E.
Atlanta, Georgia 30303, US y
GEORGIA-PACIFIC CHEMICALS LLC (50.0%)

72 Inventor/es:

BOETTCHER, JEFFERY J.;
CLUNGEON, NANCY S.;
CHOU, HUNG LIANG;
RINGOLD, CLAY E. y
JOHNSON, DEXTER C.

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 670 841 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

Adhesivo de crespado estabilizado con ácido fosfórico

- 5 La invención pertenece al campo de adhesivos de crespado de poliamida-epihalohidrina.

En la fabricación de productos de papel tisú y papel para toallas, una etapa común es el crespado del producto para proporcionar propiedades estéticas y de rendimiento deseadas al producto. El crespado se usa comúnmente tanto en los procesos de secado con circulación de aire como de prensa húmeda convencionales. Muchas de las propiedades estéticas de los productos de papel tisú y papel para toallas dependen más de las percepciones del consumidor que de las propiedades que pueden medirse cuantitativamente. Cosas como la suavidad y el volumen percibido no se cuantifican fácilmente, pero tienen un impacto significativo en la aceptación del consumidor. Sin embargo, tanto la suavidad como el volumen mejoran drásticamente mediante el proceso de crespado. El crespado se logra generalmente escorzando o compactando mecánicamente papel en la dirección de la máquina con una cuchilla flexible, denominada rasqueta, contra un secador Yankee en una operación en la máquina. Esta cuchilla también se denomina a veces cuchilla de crespado o simplemente crespador. Al romper un número significativo de enlaces entre fibras y ralentizar las velocidades entre el secador Yankee y la bobina, el crespado aumenta el gramaje (masa por área unitaria) del papel y efectúa cambios significativos en muchas propiedades físicas, particularmente cuando se mide en la dirección de la máquina. Por tanto, el crespado potencia el volumen y el estiramiento, y aumenta la suavidad percibida del producto resultante.

Un secador Yankee es un tambor de gran diámetro, generalmente de 8-20 pies, que está diseñado para presurizarse con vapor para proporcionar una superficie caliente para completar el secado de las bandas de fabricación de papel al final del proceso de fabricación del papel. La banda de papel que se forma en primer lugar sobre un portador de formación foraminífero, tal como una tela de formación, donde se libera del abundante agua necesaria para dispersar la lechada fibrosa, se transfiere luego habitualmente a un fieltro o tela o bien para deshidratar en una sección de prensa donde la deshidratación se continúa compactando mecánicamente el papel o bien mediante otro método de eliminación de agua tal como secado con circulación de aire caliente, antes de transferirse finalmente en la condición semiseca a la superficie del secador Yankee para que se complete el secado. Antes de la transferencia al secador Yankee, se aplica un adhesivo directamente al secador Yankee.

La obtención y el mantenimiento de la adhesión de los productos de papel tisú y papel para toallas en los secadores Yankee es un factor importante para determinar la calidad del crespado. La rehumectabilidad, la capacidad de rascado y el nivel de adhesión son propiedades importantes de un adhesivo de crespado. La capacidad del adhesivo para rehumectarse sobre la superficie del secador ayuda a evitar la acumulación sobre el tambor y sobre la cuchilla de crespado. Una adhesión inadecuada da como resultado un crespado malo, flotación de la hoja y una mala manipulación de la hoja mientras que una adhesión excesiva puede dar como resultado que se arranque la cuchilla de crespado, que se atasque la hoja detrás de la cuchilla de crespado y que la hoja se rompa debido a una tensión excesiva. Tradicionalmente, se han aplicado adhesivos de crespado solos o en combinación con modificadores y/o agentes antiadhesivos a la superficie del secador con el fin de proporcionar la adhesión adecuada para producir el crespado deseado. El recubrimiento del adhesivo también sirve para proteger las superficies del secador Yankee y la cuchilla de crespado de un desgaste excesivo. En esta función, los agentes de recubrimiento proporcionan una ejecutabilidad mejorada de la máquina de papel tisú. A medida que las cuchillas de crespado se desgastan, deben sustituirse por unas nuevas. Este proceso de sustitución representa una fuente significativa de tiempo de inactividad de la máquina de papel tisú, o pérdida de producción.

Se han usado diversos tipos de adhesivos de crespado para adherir bandas fibrosas a superficies de secadores tales como secadores Yankee. Algunos ejemplos de adhesivos de crespado de la técnica anterior dependen de combinaciones de polímeros blandos autorreticubles con una emulsión de polímero duro que no forma película (patente estadounidense n.º 4.886.579). Algunos otros implican resinas termoestables (patentes estadounidenses n.ºs 4.528.316 y 4.501.640). La capacidad para controlar las propiedades mecánicas de los polímeros, así como la adhesión y liberación de la banda fibrosa del secador Yankee, está limitada cuando se usan estos tipos de adhesivos de crespado. Se ha hecho una variedad de propuestas para intentar mejorar las propiedades de determinados adhesivos. Por ejemplo, la patente estadounidense n.º 5.370.773 describe el uso de un tensioactivo de fosfato con una composición de adhesivo que incluye un oligómero o polímero no autorreticulable que tiene grupos funcionales que pueden reticularse de manera iónica usando un agente de reticulación metálico de alta valencia. La patente estadounidense n.º 6.280.571 describe el uso de un ácido seleccionado de ácido hipofosforoso, ácido fosforoso, ácido hipodifosfórico, ácido difosforoso, ácido hipofosfórico, ácido pirofosforoso, o sus sales, para estabilizar un polímero seleccionado de resina de poli(amidoamina)-epiclorhidrina, resina de poliamina-epiclorhidrina, productos de reacción de epiclorhidrina con poliamidoaminas altamente ramificadas y poli(alcohol vinílico).

Los adhesivos de crespado de tipo poli(aminoamida)-epihalohidrina (también denominados resinas PAE), ejemplificados por poli(aminoamida)-epiclorhidrina, proporcionan una clase de resinas distinta de los polímeros anteriores. Se han usado resinas de este tipo durante muchos años en la fabricación de papel y se describen en las patentes estadounidenses n.ºs 2.926.116 y 3.058.873. Se preparan generalmente haciendo reaccionar una

epihalohidrina y una poliamida que contiene grupos amina secundaria o terciaria, seguid por estabilizar los productos de reacción mediante acidificación con ácido sulfúrico o clorhídrico. Tienen propiedades muy útiles cuando se aplican de manera reciente en la ejecutabilidad y rehumectabilidad inicial y capacidad de rascado. Sin embargo, un problema con los adhesivos de crespado de tipo poli(aminoamida)-epihalohidrina es el fenómeno de acumulación de recubrimiento. Este problema resulta evidente por puntos elevados en el recubrimiento sobre el secador Yankee y/o acumulación sobre la superficie posterior de la cuchilla, particularmente a lo largo de los bordes o de las esquinas de la cuchilla de crespado, que puede provocar marcas de vibración, o rebote de la cuchilla. Finalmente, partes de la hoja pueden desplazarse por debajo de la cuchilla de crespado, provocando picos o agujeros en la hoja, lo que conduce a roturas de la hoja y a tiempo de inactividad de la máquina. Comúnmente, se han usado aerosoles de agua para eliminar o minimizar la acumulación de adhesivo, pero al final pueden resultar inadecuados.

Con el fin de producir un papel tisú voluminoso y suave con máquinas de papel de prensa húmeda convencionales, la hoja de papel se seca preferiblemente hasta niveles de humedad muy bajos (por ejemplo, menos del 3%), por tanto, las consideraciones económicas a menudo requieren un adhesivo que funcione a temperaturas de la hoja muy altas. Pero los problemas anteriores con los adhesivos de crespado de tipo poli(aminoamida)-epihalohidrina pueden ser particularmente graves a temperaturas superiores.

Otra dificultad con las resinas PAE es el efecto adverso de encolantes tales como dímero de alquilceteno (AKD), dímeros de alquilenceteno y anhídrido alquilensuccínico (ASA) sobre el proceso de crespado. Estos encolantes, particularmente AKD, se añaden a veces a bandas de papel para conferir propiedades de resistencia a la humedad para algunas calidades especiales de papel. Sin embargo, AKD realiza una fuerte liberación sobre el secador Yankee. Cuando se añade AKD a la composición de fabricación en el extremo húmedo, la mayoría de los adhesivos de PAE presentan problemas para generar suficiente adhesión entre la superficie del secador Yankee y la hoja, dando como resultado a menudo un crespado malo y problemas de manipulación de la hoja o limitando la cantidad de estos encolantes que puede incorporarse en la hoja si se desea un buen crespado.

La presente invención proporciona un método mejorado para fabricar papel tisú usando un adhesivo de crespado de poli(aminoamida)-epihalohidrina mejorado que es rehumectable, y que reduce la acumulación, o facilita su eliminación, con la consiguiente disminución significativa en el tiempo de inactividad y el mantenimiento. Además, se ha descubierto que, en una aplicación particularmente exigente, el adhesivo de crespado de la presente invención proporciona una mejora particularmente impresionante. Cuando los sustratos de papel tisú, tales como los que podrían usarse en soporte para servilletas, se tratan con encolantes tales como AKD, pueden volverse particularmente difíciles de crespado. Se ha encontrado que los adhesivos de crespado de la presente invención proporcionan un rendimiento de crespado drásticamente mejorado cuando se usa con hojas base tratadas con AKD, tal como se dan a conocer en la solicitud estadounidense con n.º de serie 10/995457 presentada el 22/11/04 titulada "Multi-Ply Paper Product With Moisture Strike Through Resistance And Method of Making The Same".

El adhesivo se prepara de la manera habitual para preparar adhesivos de crespado de poli(aminoamida)-epihalohidrina con un cambio en una etapa, un cambio que parece ser simple, pero que, muy sorprendentemente, da como resultado un alivio esencialmente sustancial de los problemas de acumulación de adhesivo. Esto se logra al final de la reacción de polimerización, en la etapa de extinción, sustituyendo el ácido sulfúrico o ácido clorhídrico habitual por ácido fosfórico.

Más particularmente, se prepara un adhesivo de crespado de poli(aminoamida)-epihalohidrina haciendo reaccionar en primer lugar un ácido carboxílico dibásico, o su derivado de éster, semiéster o anhídrido, con una polialquilenpoliamina, preferiblemente en disolución acuosa, en condiciones adecuadas para producir una poliamida soluble en agua. Entonces se hace reaccionar la poliamida soluble en agua con una epihalohidrina hasta que se reticula de manera sustancialmente completa, y se estabiliza mediante acidificación con ácido fosfórico al final de la reacción de polimerización para formar la resina de poliamida-epihalohidrina catiónica soluble en agua de esta invención. La epihalohidrina usada en la preparación de la resina de poli(aminoamida)-epihalohidrina estabilizada con ácido fosfórico es preferiblemente epiclorhidrina, para preparar una resina de poli(aminoamida)-epiclorhidrina estabilizada con ácido fosfórico.

El método de fabricación incluye aplicar un adhesivo de crespado a la superficie de un secador Yankee, mientras se usa un fieltro o tela portadora para aplicar una banda de papel fibrosa incipiente preformada al adhesivo de crespado sobre la superficie del secador, retirando después de eso la banda de papel del secador Yankee mediante el uso de una cuchilla de crespado y enrollando el papel secado sobre un rodillo. El método puede incluir además opcionalmente aplicar agua o un modificador, por ejemplo, mediante pulverización, a los bordes expuestos del tambor Yankee dirigidos principalmente contra las superficies del tambor que no entran en contacto con el fieltro o tela portadora, para controlar la acumulación.

La presente invención se refiere a un método para fabricar papel tisú, papel para toallas o papel para servilletas a partir de una banda continua de papel alimentada sobre la superficie exterior de un tambor de secado de papel, que comprende:

aplicar una composición de adhesivo de crespado a la superficie exterior del tambor de secado de papel, antes de

que la banda entre en contacto con la superficie del tambor, comprendiendo el adhesivo un adhesivo de crespado de poli(aminoamida)-epihalohidrina estabilizado con ácido fosfórico;

poner en contacto la superficie del tambor que porta el adhesivo de crespado con una banda continua de papel;

secar la banda continua de papel; y

crespar el papel continuo seco con una cuchilla de crespado para formar el papel tisú, papel para toallas o papel para servilletas crespado.

En una realización preferida el adhesivo de crespado de poli(aminoamida)-epihalohidrina es un adhesivo de poli(aminoamida)-epiclorhidrina.

En una realización adicional preferida el adhesivo de crespado de poli(aminoamida)-epihalohidrina se prepara haciendo reaccionar en primer lugar un ácido carboxílico dibásico, o su derivado de éster, semiéster o anhídrido, con una polialquilenpoliamina en condiciones adecuadas para producir una poliamida soluble en agua, entonces se hace reaccionar la poliamida soluble en agua con una epihalohidrina, y se estabiliza mediante acidificación con ácido fosfórico hasta un pH de 3,5 - 7,0 al final de la reacción de polimerización.

El polímero de poli(aminoamida)-epihalohidrina se estabiliza preferiblemente con ácido ortofosfórico.

El ácido dicarboxílico, o su éster, semiéster o anhídrido del mismo, es preferiblemente uno de un ácido carboxílico dibásico alifático saturado, derivado de éster, semiéster o anhídrido, que contiene desde aproximadamente 3 hasta aproximadamente 10 átomos de carbono.

En una realización particularmente preferida el ácido dicarboxílico es ácido adípico.

La epihalohidrina usada en la preparación del polímero de poli(aminoamida)-epihalohidrina es preferiblemente epiclorhidrina.

El adhesivo de crespado de poli(aminoamida)-epihalohidrina estabilizado con ácido fosfórico está reticulado preferiblemente de manera sustancialmente completa.

La poliamida soluble en agua se hace reaccionar preferiblemente con epihalohidrina hasta que la poli(aminoamida)-epihalohidrina se reticula de manera sustancialmente completa.

El secador es preferiblemente un secador Yankee y la composición de adhesivo de crespado se aplica a la superficie exterior del tambor del secador Yankee.

La banda de papel se aplica preferiblemente a la superficie exterior recubierta con adhesivo del tambor mediante un tela portadora que no se extiende hasta uno o más bordes de la superficie del tambor mediante lo cual uno o ambos bordes de la superficie del tambor están expuestos, e incluyendo la etapa de aplicar agua a dichos uno o más bordes expuestos del tambor recubierto con adhesivo.

La invención se refiere además a un método para fabricar papel tisú, papel para toallas o papel para servilletas a partir de una banda continua de papel alimentada sobre la superficie exterior de un tambor de secador Yankee, que comprende:

pulverizar una composición de adhesivo de crespado sobre la superficie exterior del tambor del secador Yankee antes de que la banda entre en contacto con la superficie del tambor, comprendiendo el adhesivo un adhesivo de crespado de poli(aminoamida)-epiclorhidrina estabilizado con ácido fosfórico reticulado de manera sustancialmente completa preparado haciendo reaccionar en primer lugar ácido adípico con una polialquilenpoliamina en condiciones adecuadas para producir una poliamida soluble en agua, entonces se hace reaccionar la poliamida soluble en agua con epiclorhidrina hasta que el polímero se reticula de manera sustancialmente completa, y se estabiliza mediante acidificación con ácido ortofosfórico al final de la reacción de polimerización;

aplicar la banda de papel a la superficie del tambor que porta el adhesivo de crespado mediante un tela portadora que no se extiende hasta uno o más bordes de la superficie del tambor mediante lo cual uno o ambos bordes de la superficie del tambor están expuestos;

pulverizar agua o un modificador sobre dichos uno o más bordes expuestos del tambor recubierto con adhesivo;

secar la banda continua de papel; y

crespar el papel continuo seco con una cuchilla de crespado para formar el papel tisú, papel para toallas o papel para servilletas crespado.

La invención se refiere además a un adhesivo de crespado de poli(aminoamida)-epihalohidrina estabilizado con ácido fosfórico.

- 5 El adhesivo de crespado de poli(aminoamida)-epihalohidrina es preferiblemente adhesivo de poli(aminoamida)-epiclorhidrina.

10 El adhesivo de crespado de poli(aminoamida)-epihalohidrina se prepara preferiblemente haciendo reaccionar en primer lugar un ácido carboxílico dibásico, o su derivado de éster, semiéster o anhídrido, con una polialquilenpoliamina en condiciones adecuadas para producir una poliamida soluble en agua, entonces se hace reaccionar la poliamida soluble en agua con una epihalohidrina, y se estabiliza mediante acidificación con ácido fosfórico hasta un pH de 3,5 - 7,0 al final de la reacción de polimerización.

15 El polímero de poli(aminoamida)-epihalohidrina se estabiliza preferiblemente con ácido ortofosfórico.

El ácido dicarboxílico, o su derivado de éster, semiéster o anhídrido, es preferiblemente uno de un ácido carboxílico dibásico alifático saturado, derivado de éster, semiéster o anhídrido, que contiene desde aproximadamente 3 hasta aproximadamente 10 átomos de carbono.

20 El ácido dicarboxílico es preferiblemente ácido adípico.

La epihalohidrina usada en la preparación del polímero de poli(aminoamida)-epihalohidrina es preferiblemente epiclorhidrina.

25 El adhesivo de crespado de poli(aminoamida)-epihalohidrina estabilizado con ácido fosfórico está reticulado preferiblemente de manera sustancialmente completa.

La poliamida soluble en agua se hace reaccionar preferiblemente con epihalohidrina hasta que la poli(aminoamida)-epihalohidrina se reticula de manera sustancialmente completa.

30 La invención se refiere además a un adhesivo de crespado de poli(aminoamida)-epiclorhidrina estabilizado con ácido fosfórico reticulado de manera sustancialmente completa preparado haciendo reaccionar en primer lugar ácido adípico con una polialquilenpoliamina en condiciones adecuadas para producir una poliamida soluble en agua, entonces se hace reaccionar la poliamida soluble en agua con epiclorhidrina hasta que el polímero se reticula de manera sustancialmente completa, y se estabiliza mediante acidificación con ácido ortofosfórico al final de la reacción de polimerización.

40 La invención se refiere además a un método de preparación de un adhesivo de crespado de poli(aminoamida)-epihalohidrina estabilizado con ácido fosfórico, que comprende:

hacer reaccionar en primer lugar un ácido carboxílico dibásico, o su derivado de éster, semiéster o anhídrido, con una polialquilenpoliamina en condiciones adecuadas para producir una poliamida soluble en agua;

hacer reaccionar la poliamida soluble en agua con una epihalohidrina; y

45 estabilizar el producto resultante al final de la reacción de polimerización mediante acidificación con ácido fosfórico hasta un pH de 3,5 - 7,0.

El polímero de poli(aminoamida)-epihalohidrina se estabiliza preferiblemente con ácido ortofosfórico.

50 El ácido dicarboxílico, o su derivado de éster, semiéster o anhídrido, es preferiblemente uno de un ácido carboxílico dibásico alifático saturado, derivado de éster, semiéster o anhídrido, que contiene desde aproximadamente 3 hasta aproximadamente 10 átomos de carbono.

55 El ácido dicarboxílico es preferiblemente ácido adípico.

La epihalohidrina usada en la preparación del polímero de poli(aminoamida)-epihalohidrina es preferiblemente epiclorhidrina.

60 La invención se refiere además a un método de preparación de un adhesivo de crespado de poli(aminoamida)-epihalohidrina estabilizado con ácido fosfórico reticulado de manera sustancialmente completa, que comprende:

en primer lugar hacer reaccionar ácido adípico con una polialquilenpoliamina en condiciones adecuadas para producir una poliamida soluble en agua;

65 hacer reaccionar la poliamida soluble en agua con epiclorhidrina hasta que el polímero se reticula de manera

sustancialmente completa; y

estabilizar el producto resultante al final de la reacción de polimerización acidificando el polímero reticulado de manera sustancialmente completa con ácido ortofosfórico.

5 La figura 1 es una ilustración esquemática de un secador Yankee al que se le presenta, seca, crespa y después se enrolla una banda de papel tisú para dar un rollo suave;

10 la figura 2 es una fotografía que muestra los lados de transmisión, a la izquierda en la fotografía, de dos cuchillas de crespado ejecutadas durante aproximadamente 80 minutos, con un adhesivo de poli(aminoamida)-epiclorhidrina estabilizado con ácido sulfúrico sobre la cuchilla superior en la fotografía, y con adhesivo de poli(aminoamida)-epiclorhidrina estabilizado con ácido fosfórico de esta invención sobre la cuchilla inferior;

15 la figura 3 es una fotografía de los lados de transmisión y operador, respectivamente lados izquierdo y derecho en la fotografía, de 3 cuchillas ejecutadas con el adhesivo de poli(aminoamida)-epiclorhidrina estabilizado con ácido fosfórico de esta invención, de arriba a abajo con modificador de sorbitol al 5% en peso de sólidos de adhesivo, al 10% en peso de sólidos de adhesivo y al 20% en peso de sólidos de adhesivo durante aproximadamente 100 minutos cada una, mostrando la cuchilla más inferior el efecto de pulverización de agua sobre el adhesivo con modificador de sorbitol al 10% en peso de sólidos de adhesivo; y

20 la figura 4 es una tabla que muestra una comparación de las propiedades físicas del papel tisú producido usando el adhesivo estabilizado con ácido fosfórico de esta invención en comparación con papel tisú producido usando el adhesivo estabilizado con ácido sulfúrico.

25 La figura 1 ilustra etapas en la formación de una banda de papel tisú adecuada para su uso como papel tisú facial. El método ilustrado es un ejemplo esquemático sólo y no se pretende que indique o infiera ninguna limitación en el método, sino que sólo se pretende que ilustre el método en términos amplios, representando una de varias configuraciones posibles usadas en el procesamiento de productos de papel tisú o papel para toallas. El método de fabricación incluye aplicar un adhesivo de crespado a la superficie de un secador Yankee, usando un fieltro o tela

30 portadora para aplicar una banda incipiente fibrosa preformada al adhesivo de crespado sobre la superficie del secador, secar la banda incipiente para formar una banda de papel sobre la superficie del secador Yankee y, después de eso, retirar la banda de papel del secador Yankee mediante el uso de una cuchilla de crespado y enrollar el papel secado sobre un rodillo. El método incluye también opcionalmente aplicar agua o modificador, por ejemplo, mediante pulverización, a bordes expuestos del tambor Yankee, es decir, superficies de tambor que no

35 entran en contacto con el fieltro o tela portadora.

En esta disposición particular, la tela portadora de fieltro de transferencia e impresión designada en 1 porta la banda 2 de papel deshidratada incipiente alrededor del rodillo 3 de presión giratorio a la línea de tangencia entre el rodillo 3 de presión y el tambor 4 del secador Yankee. La tela, la banda y el secador se mueven en las direcciones indicadas

40 por las flechas. La entrada de la banda al secador es bien alrededor del tambor 4 desde una rasqueta 5 de crespado que, tal como se indica esquemáticamente en 6, crespa la banda en desplazamiento desde el secador. La banda 7 crespada que sale del secador se enrolla en una bobina 8 de papel tisú crespado suave. Para adherir la banda 2 incipiente a la superficie del secador, la barra 9 de pulverización pulveriza el adhesivo 10 directamente sobre la superficie exterior del tambor 4 Yankee calentado internamente. Además, se aplica un flujo de aire caliente a la

45 banda de papel adherida mediante una campana 11. Se dan a conocer aparatos adecuados para su uso con la presente invención en las patentes estadounidenses n.^{os} 4.304.625 y 4.064.213.

El aparato puede estar configurado de modo que el fieltro o tela 1 portadora sea de una dimensión suficiente para recubrir por completo la superficie del tambor 4 en contacto con la rasqueta 5. Si no está dimensionado así, lo que normalmente es el caso, entonces según una realización preferida de la invención, posible en parte sustancial por la

50 rehumectabilidad superior del adhesivo obtenido mediante el uso de una etapa de extinción con ácido fosfórico, se aplica agua o modificador al/los borde(s) expuesto(s). Puede usarse un pulverizador 12 de borde para aplicar un pulverizador 13 de agua al borde o bordes expuestos del tambor, es decir, sobre el lado de transmisión y/o lado de operador del tambor Yankee recubierto con adhesivo, según sea el caso.

55 Esta ilustración no incorpora todas las posibles configuraciones usadas en la presentación de una banda incipiente a un secador Yankee. Se usa sólo para describir cómo puede usarse el adhesivo de la presente invención para promover la adhesión e influir de ese modo en el crespado del producto. La presente invención puede usarse con todos los demás procedimientos conocidos que dependen del crespado de la banda a partir de una superficie de crespado. De la misma manera, el método de aplicación del adhesivo a la superficie del secador o la banda no está limitado a aplicaciones de pulverizador, aunque estas son generalmente las más oportunas para la aplicación del adhesivo.

60 La presente invención es útil para la preparación de bandas fibrosas que se crespán para aumentar el grosor de la banda y proporcionar textura a la banda. La invención es particularmente útil en la preparación de productos finales tales como papel tisú facial, servilletas, papel tisú para baño y toallas de papel. La banda fibrosa puede formarse a

partir de diversos tipos de fibras a base de pulpa de madera que se usan para hacer los productos anteriores tales como fibras kraft de madera de frondosas, fibras kraft de madera de coníferas, fibras de sulfito de madera de frondosas, fibras de sulfito de madera de coníferas, fibras de alto rendimiento tales como pulpas quimicotermomecánicas, pulpas termomecánicas o pulpas mecánicas de refinador. Las composiciones de fabricación usadas también pueden contener o estar totalmente compuestas por fibras recicladas (es decir, fibras secundarias). La banda fibrosa, antes de la aplicación al secador Yankee, tiene habitualmente un contenido en agua del 40 al 80% en peso, más preferiblemente del 50 al 70% en peso. En la fase de crespado, la banda fibrosa tiene habitualmente un contenido en agua de menos del 7% en peso, preferiblemente menos del 5% en peso. El producto final, tras el crespado y secado, tiene un gramaje de 3,2 a 36,3 kg por resma (de 7 a 80 libras por resma).

La operación de crespado en sí puede llevarse a cabo en condiciones convencionales excepto porque se sustituye un adhesivo de crespado convencional por el adhesivo de crespado de la presente invención.

Según esta invención, un adhesivo de crespado de poli(aminoamida)-epihalohidrina mejorado que es rehumectable y facilita la eliminación de la acumulación con pulverización de agua para alargar la vida de las cuchillas de crespado, con la consiguiente disminución significativa en el tiempo de inactividad y mantenimiento. El adhesivo se prepara de la manera habitual para preparar adhesivos de crespado de poli(aminoamida)-epihalohidrina con un cambio en una etapa, un cambio que parece ser simple, pero que, muy sorprendentemente, da como resultado un alivio sustancial de los problemas de acumulación de adhesivo; y, en muchos casos, hace posible que el paquete de crespado proporcione un nivel de adhesión aumentado produciendo una hoja crespada más flexible y más suave tal como se refleja por un módulo de tracción disminuido. Este cambio se logra al final de la reacción de polimerización, en la etapa de extinción, sustituyendo el ácido sulfúrico o ácido clorhídrico habitual por ácido fosfórico.

Más particularmente, se prepara un adhesivo de crespado de poli(aminoamida)-epihalohidrina haciendo reaccionar en primer lugar un ácido carboxílico dibásico, o su derivado de éster, semiéster o anhídrido, con una polialquilenpoliamina, preferiblemente en disolución acuosa, en condiciones adecuadas para producir una poliamida soluble en agua. Para formar la resina de poliamida-epihalohidrina soluble en agua de esta invención, entonces se hace reaccionar la poliamida soluble en agua con una epihalohidrina, y se estabiliza mediante acidificación con ácido fosfórico al final de la reacción de polimerización, preferiblemente con ácido ortofosfórico al 85%, 0,1 - 2,0 equivalentes molares basándose en el contenido en polímero hasta un pH de 3,5 - 7,0, lo más preferiblemente hasta 7,0. La acidificación extingue la reacción de reticulación de epihalohidrina, en la que se construye el peso molecular, para evitar la gelificación. Las sales de ácido de los grupos amina restantes en la estructura principal de polímero son menos reactivas hacia los anillos de azetidinio que las aminas libres al pH más alto antes de la extinción.

El grado de reticulación, ya sea parcial o completamente reticulado, puede controlarse con las condiciones de reacción. Para el polímero completamente reticulado, se añade epihalohidrina en alícuotas al polímero base y se hace reaccionar a alta temperatura en cada fase hasta que haya "agotamiento" de la viscosidad, sin más avances. Luego se acidifica el polímero, garantizando que la epihalohidrina disfuncional haya reaccionado completamente con el prepolímero. El punto final de viscosidad correcta se determina controlando cuidadosamente la cantidad de epihalohidrina añadida. Para la reticulación parcial, se añade un pequeño exceso de epihalohidrina (en comparación con completamente reticulado, o bien en alícuotas o bien de una vez) y se hace reaccionar hasta un punto final de viscosidad predeterminada antes de que la reacción se agote. El avance de viscosidad se detiene en el punto final determinado mediante la adición de ácido. Esto garantiza que la epihalohidrina no está completamente reticulada y que queda algo de clorhidrina colgante residual.

Pueden distinguirse diferencias en el grado de reticulación con valoraciones de cloruro total e iónico. C-13 RMN puede detectar clorhidrina colgante presente en resinas parcialmente reticuladas. Además, la viscosidad del material parcialmente reticulado puede hacerse avanzar con calor, y puede cambiar durante el almacenamiento mientras que los materiales completamente reticulados son mucho más estables a lo largo del tiempo.

La polialquilenpoliamina tiene preferiblemente las unidades de repetición



donde n y x son cada uno 2 o más y R es el radical de hidrocarburo divalente del ácido carboxílico dibásico o su derivado que contiene desde aproximadamente 3-10 átomos de carbono. Los grupos amina secundaria de poliamida se derivan preferiblemente de una polialquilenpoliamina, por ejemplo, polietilenpoliamidas, polipropilenpoliaminas o polibutilenpoliaminas, prefiriéndose dietilentriamina.

Las resinas de poli(aminoamida)-epihalohidrina experimentan al menos dos tipos de reacciones que contribuyen a la resistencia en húmedo. Una reacción implica la reacción de un grupo azetidinio en una molécula con un grupo amina secundaria sin reaccionar en otra molécula para producir una reticulación entre las dos moléculas. En la segunda reacción al menos dos grupos azetidinio en una única molécula de resina reaccionan con grupos carboxilo en dos fibras diferentes para producir una reticulación entre fibras. También se conoce utilizar promotores tales como carboximetilcelulosa para potenciar el rendimiento de estos materiales en productos de papel.

El ácido dicarboxílico es uno de los ácidos carboxílicos dibásicos alifáticos saturados que contienen desde aproximadamente 3 hasta aproximadamente 10 átomos de carbono. Ejemplos son ácidos dicarboxílicos malónico, succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, azelaico y sebácico, y mezclas de los mismos. Ejemplos de derivados de éster, semiéster o anhídrido de ácido adípico son adipato de dimetilo, adipato de dietilo, éster monometílico de ácido adípico, éster monoetílico de ácido adípico y anhídrido de ácido adípico. Los ésteres, semiésteres y anhídridos correspondientes de cada uno de los ácidos dibásicos indicados son ejemplos adicionales. También pueden usarse combinaciones de dos o más de derivados de ácidos carboxílicos dibásicos con ácidos dibásicos. Se prefieren ácidos dicarboxílicos que contienen desde 4 hasta 8 átomos de carbono, y sus derivados, siendo el ácido adípico (ácido hexanodioico) el más preferido. Preferiblemente, la razón molar de polialquileno con respecto a ácido carboxílico dibásico, o cantidad equivalente de su derivado, es de desde aproximadamente 0,8 a 1 hasta de aproximadamente 1,5 a 1. La razón molar de epihalohidrina con respecto a grupos amina secundaria en la poliamida es preferiblemente de desde aproximadamente 0,01 a 1 hasta de aproximadamente 2 a 1.

La epihalohidrina usada en la preparación de la resina de poli(aminoamida)-epihalohidrina es preferiblemente epiclorhidrina, para preparar una resina de poli(aminoamida)-epiclorhidrina estabilizada con ácido fosfórico.

Finalmente, como última etapa, la resina de poli(aminoamida)-epihalohidrina se estabiliza mediante acidificación hasta un pH de 3,5-7,0, preferiblemente hasta 7,0, al final de la reacción de polimerización. Según esta invención, en lugar de la acidificación habitual con ácido sulfúrico, o en algunos casos con ácido clorhídrico, la resina de poli(aminoamida)-epihalohidrina se estabiliza con fosfórico. Preferiblemente, se estabiliza con ácido ortofosfórico al 85%, 0,1 - 2,0 equivalentes molares basándose en el contenido en polímero de ácido fosfórico, hasta un pH de 3,5 - 7,0, lo más preferiblemente hasta 7,0.

Los siguientes ejemplos son ilustrativos de la invención realizada en los mismos.

Ejemplo 1

Síntesis de prepolímero de poliamida

Un reactor de 2,5 l (2,5 litros) equipado con baño de aceite caliente, eje de agitación de acero inoxidable, agitador, termómetro y un condensador de reflujo con entrada de nitrógeno. Se configuró el condensador del reactor para reflujo. Se cargaron 990,2242 gramos de DETA (dietilentriamina) líquida en el reactor a 25°C y presión atmosférica. A esto se le añadieron 1446,0327 gramos de ácido adípico sólido a lo largo de un periodo de 30 minutos en seis partes iguales con agitación y a presión atmosférica. La reacción era exotérmica, elevando la temperatura de desde 40°C hasta aproximadamente 147°C durante el transcurso de las adiciones de ácido adípico. Tras completarse la carga de ácido adípico, se cambió el condensador del reactor de reflujo a destilación y se aplicó calor para elevar la temperatura de reacción hasta un máximo de 165°C. El agua empezó a destilar de la mezcla de reacción a aproximadamente 160°C, y se proporcionó calor para ascender lentamente la temperatura de reacción hasta una temperatura máxima de 165°C. Una vez se obtuvo el grado deseado de polimerización tal como se determina mediante pruebas de viscosidad de corte (es decir, comparando la viscosidad de pequeñas muestras tomadas durante esta polimerización con la viscosidad de una muestra que tiene un grado conocido de polimerización obtenida durante una síntesis previa), entonces se cambió de nuevo el condensador a reflujo, y se cargó gradualmente agua dulce al prepolímero fundido a 158°C y presión atmosférica. La adición de agua llevó el prepolímero hasta aproximadamente el 66% de concentración y redujo la temperatura de reacción hasta aproximadamente 100°C. Entonces se diluyó el prepolímero hasta el 45% de productos no volátiles, y la viscosidad era de 290 cP por Brookfield.

Ejemplo 2

Síntesis de adhesivo de crespado estabilizado con ácido fosfórico

A un reactor de vidrio de 5 l equipado con eje de agitación, serpentines de enfriamiento de acero inoxidable, manto calefactor, condensador de reflujo, sonda de pH/temperatura y embudo de adición de igual presión se le añadieron 3295,71 gramos de prepolímero de poliamida del ejemplo 1. A esto se le añadieron 1372,32 gramos de agua. Entonces se calentó la mezcla hasta 40°C. Se añadieron 23,24 gramos de epiclorhidrina mediante el embudo de adición a la mezcla calentada en 2 alícuotas a lo largo de un periodo de 2 horas. Tras la adición de la primera alícuota de epiclorhidrina, se calentó la reacción hasta 90°C. Se monitorizó la viscosidad de la mezcla con tubos de burbujas de Gardner-Holdt cada diez minutos a lo largo del periodo de 2 horas. La mezcla de reacción avanzó hasta un máximo de viscosidad de tubo de burbujas de Gardner-Holdt GH. Cuando la viscosidad dejó de avanzar adicionalmente con calentamiento continuo a 90°C, se enfrió la mezcla de reacción hasta 25°C y se añadieron lentamente 407 gramos de ácido fosfórico al 85% para ajustar el pH de la mezcla a 7,0. Se añadió agua para diluir la mezcla de polímero terminado hasta un contenido en productos no volátiles del 35%, con una viscosidad de Brookfield de 150 cP y pH 7,0.

Ejemplo 3

Síntesis de adhesivo de crespado estabilizado con ácido sulfúrico de la técnica anterior

A un reactor de vidrio de 2,5 l equipado con eje de agitación, serpentines de enfriamiento de acero inoxidable, manto calefactor, condensador de reflujo, sonda de pH/temperatura y embudo de adición de igual presión se le añadieron 1647,86 gramos de prepolímero de poliamida del ejemplo 1. A esto se le añadieron 686,16 gramos de agua. Entonces se calentó la mezcla hasta 40°C. Se añadieron 14,32 gramos de epiclorhidrina mediante el embudo de adición a la mezcla calentada en 3 alícuotas a lo largo de un periodo de 2 horas. Tras la adición de la primera alícuota de epiclorhidrina, se calentó la reacción hasta 90°C. Se monitorizó la viscosidad de la mezcla con tubos de burbujas de Gardner-Holdt cada diez minutos a lo largo del periodo de 2 horas. La mezcla de reacción avanzó hasta un máximo de viscosidad de tubo de burbujas de Gardner-Holdt GGH. Cuando la viscosidad dejó de avanzar adicionalmente con calentamiento continuo a 90°C, se enfrió la mezcla de reacción hasta 25°C y se añadieron lentamente 116,52 gramos de ácido sulfúrico al 93% para ajustar el pH de la mezcla a 7,0. Se añadió agua para diluir la mezcla de polímero terminado hasta un contenido en productos no volátiles del 35%, con una viscosidad de Brookfield de 130 cP y pH 7,0.

Propiedades físicas de los adhesivos

Se muestran las propiedades físicas de las formulaciones del ejemplo 2 (denominadas 378G55) y del ejemplo 3 (denominadas 315D54) en la tabla 1. Se analizaron los materiales para determinar el peso molecular basándose en patrones de poli(vinilpiridina). Para determinar el % en peso de sólidos, se secaron porciones secadas de cada muestra durante 4 horas a 105°C en una bandeja de aluminio pesada. Se enfriaron las muestras secadas y se pesaron de nuevo para determinar la pérdida de agua. Para el análisis de C-13 RMN, se combinaron 2,8 ml del adhesivo con 0,4 ml de D₂O y TSP en un tubo de RMN. Se tomaron espectros de C-13 y P-31 RMN cuantitativos a 25°C en un instrumento de RMN Varian UNITY® 300 MHz usando condiciones Overhauser nucleares suprimidas convencionales. Para el análisis de P-31 RMN, se examinaron las muestras en primer lugar para determinar la presencia de fósforo obteniendo un espectro de banda ancha, entonces se analizaron cuantitativamente las muestras que contenían fósforo después de que se les añadieran adiciones conocidas con una cantidad conocida de fosfato de trimetilo. Se incluyen las propiedades correspondientes de cuatro adhesivos de poli(aminoamida)-epiclorhidrina comerciales típicos designados en la tabla 1 como PAE H, PAE CT, PAE R y PAE C para comparación.

Tabla 1

ID de muestra	Número promedio (MN)	Peso mol. Pico (Mp)	Peso promedio (Mw)	Promedio z (Mz)	Polidispersdad (Mw/Mn)	Azetidinio % en moles, DETA	Carga (meq/g)
378G55	2260	3320	24,400	119,100	10,8	0	0
315D54	1950	3410	18,100	79,400	9,29	0	0
PAEH	1310	970	90,800	614,300	69,2	2,9	0,11
PAE CT	2630	2630	127,300	719,300	48,5	23,8	0,88
PAE R	1720	2450	114,500	666,700	66,5	6,3	0,21
PAE C	3000	2650	131,000	689,500	43,6	4,1	0,16

Además de las ventajas en la rehumectabilidad proporcionadas por la estabilización con ácido fosfórico, los datos en la tabla 1 demuestran que, debido a que 378G55 está completamente reticulado, ha desarrollado bastante de tanto adhesión en seco como en húmedo. Además, tiene un peso molecular relativamente menor que el de los adhesivos de PAE comerciales típicos (es decir, 1/6 o menos en Mz), tiene una densidad de carga mínima o nula y azetidinio residual no detectable. Como resultado, no se somete a termoendurecimiento y, por tanto, es mucho más blando que los adhesivos de PAE comerciales cuando la temperatura de crespado es alta. El efecto beneficioso de la reticulación sobre la adhesión en seco y en húmedo del se muestra mediante los resultados de pegajosidad en seco y en húmedo en la tabla 2, en la que las formulaciones de los ejemplos 2 (378G55) y 3 (315D54) se comparan con adhesivos parcialmente reticulados. Es evidente que tanto los adhesivos parcialmente reticulados de alto peso molecular como los de bajo peso molecular no actuaron tan bien como los adhesivos completamente reticulados.

Tabla 2

Ref.	Adhesivo	Estructura principal	Sólidos	pH	Ácido	Reticulación	Peso x 1000	Pegajosidad en seco	Pegajosidad en húmedo	Rehumectación
13/A	378G55	Adípico	35	7	Fosfórico	Completa	90	10	10	Se disuelve
13/E	315D54	Adípico	35	7	Sulfúrico	Completa	90	7	10	Se disuelve
7649/58/S	457T20	Adípico	15	7	Sulfúrico	Completa	325	5	7	Se hincha

13/B	473G03	Adípico	15	4	Fosfórico	Parcial	325	2	2	Se hincha
13/C	473G05	Adípico	35	7	Fosfórico	Parcial	90	3	2	Se hincha lentamente
13/D	378G95	Glutárico	15	4	Fosfórico	Parcial	250	2	2	Se hincha
7649/58/M	C77	Glutárico	15	4	Sulfúrico	Parcial	250	6	3	Se disuelve

Aunque tanto el adhesivo extinguido con ácido fosfórico completamente reticulado de bajo peso molecular tenía buenos valores de pegajosidad en húmedo, el adhesivo a base de ácido fosfórico presentó valores de pegajosidad en seco significativamente mejores.

Ejemplo 4

Comparación del adhesivo estabilizado con ácido fosfórico con el adhesivo de crespado estabilizado con ácido sulfúrico de la técnica anterior

Se usaron las formulaciones de los ejemplos 2 y 3 en ejecuciones preparando papel tisú en un tambor Yankee con aparato en el que la tela portadora no se extendía hasta todos los lados de transmisión y operador, dejando expuestos los bordes de transmisión y operador. Con referencia a la figura 2, la cuchilla superior se ejecutó con el adhesivo estabilizado con ácido sulfúrico del ejemplo 3, mientras que la parte inferior se ejecutó con el adhesivo estabilizado con ácido fosfórico del ejemplo 2. Cada cuchilla se ejecutó durante 4 bobinas, aproximadamente 80 minutos. Tal como se muestra en la figura 2, el adhesivo estabilizado con ácido fosfórico no formó un recubrimiento duro sobre los bordes de la superficie de la cuchilla trasera cuando se aplicó una pulverización de agua a 20 psi sobre los bordes de la superficie del secador Yankee. En las mismas condiciones, el adhesivo estabilizado con ácido sulfúrico formó un recubrimiento duro sobre ambos bordes de la superficie de la cuchilla trasera. Esto demuestra que el adhesivo estabilizado con ácido fosfórico puede rehumectarse mientras que el adhesivo estabilizado con ácido sulfúrico no presentó suficiente rehumectabilidad para eliminar la acumulación. Este resultado es bastante significativo porque la acumulación de recubrimiento sobre los bordes de la cuchilla a menudo puede dar como resultado que la hoja se atasque, se arranque y se roce.

Las diferencias entre los dos adhesivos en propiedades físicas clave también se observan en la tabla de la figura 4, que muestra una comparación de las propiedades físicas de papel tisú producido usando el adhesivo estabilizado con ácido fosfórico del ejemplo 2 (denominado 378G55) en comparación con papel tisú producido usando el adhesivo estabilizado con ácido sulfúrico del ejemplo 3 (denominado 315D54). A altas temperaturas, 378G55 es más rehumectable que 315D54 tal como se indica al no tener una acumulación de recubrimiento significativa en el borde de la cuchilla de crespado a la temperatura de hoja de 125°C (257°F) con pulverización del borde con agua. El 315D54 tenía bastante acumulación de recubrimiento sobre los bordes de la cuchilla de crespado a 127°C (260°F) incluso con una pulverización del borde con agua similar. Sin embargo, la acumulación de recubrimiento en los bordes se redujo con 315D54 cuando la temperatura de hoja se reduce hasta 121°C (250°F). Esta humectabilidad mejorada proporcionó una mejora considerable de la adhesión dando como resultado una hoja más suave tal como se refleja por una reducción significativa en el módulo GM de la hoja base cuando se cambió el adhesivo de 315D54 (es decir, módulo GM de 59 g/%) a 378G55 (es decir, GMM de 49,6 g/%) a la temperatura de hoja próxima a 127°C (260°F). Sin embargo, cuando la temperatura de hoja cayó hasta 121°C (250°F), la hoja base producida con 315D54 tuvo un módulo GM (es decir, 47,6 g/%) similar al de la hoja base producida con 378G55 a 125°C (257°F) de temperatura de hoja. Es evidente que 378G55 actúa bien a temperaturas de hoja mayores mientras que 315D54 sólo puede actuar tan bien a temperaturas de hoja menores.

Con referencia a las muestras 18-1 a 21-1 de la figura 4, añadir el 2% del agente de humectación fosfato de monoamonio (MAP) al adhesivo extinguido con ácido sulfúrico de la técnica anterior (315D54) no mejoró ninguna propiedad de la hoja base clave ni eliminó la acumulación de recubrimiento en los bordes. Añadir MAP a 315D54 da como resultado un recubrimiento más duro con menos rehumectabilidad y menos adhesión. Esto demuestra las ventajas significativas y sorprendentes de estabilizar el adhesivo con ácido fosfórico.

Ejemplo 5

Comparación de la efectividad del adhesivo estabilizado con ácido fosfórico con los adhesivos de PAE y PVOH comerciales sobre hojas base de crespado que comprenden AKD

Para demostrar el rendimiento superior obtenido con los adhesivos de crespado de la presente invención (Unicrepe PAE), se realizó una serie de ensayos de crespado usando cuatro adhesivos de crespado a base de PAE o PVOH diferentes comercialmente disponibles convencionales a una tasa de adición de 2 kg de adhesivo de crespado por 1000 kg (4 libras por tonelada) de papel que se hace pasar por el secador Yankee. Se intentó el crespado con dos hojas base: una hoja base de resistencia en húmedo convencional para material de servilletas que estaba sustancialmente libre de cualquier material de liberación/barrera, y una hoja base de servilleta de barrera que comprendía dímero de alquencilceteno en las cantidades indicadas. Todos los adhesivos de crespado eran

- 5 satisfactorios con una hoja base convencional. Sólo el adhesivo de crespado de la presente invención era adecuado para su uso con hojas base que contenían 1,63 kg de dímero de alquencilceteno por 1000 kg (3,25 libras por tonelada) de papel tisú. Con referencia a la tabla 4, tal como se indica en la columna de comentarios, los adhesivos de crespado convencionales dieron como resultado un mal crespado y hojas inestables. Se cree que este resultado puede atribuirse a la fuerza de crespado muy baja observada con cada uno de los adhesivos convencionales. En todos los ejemplos, se usó un bisel de cuchilla de 5°.

Tabla 4

Ejemplo	Adhesivo de crespado	Fuerza de crespado (n.º/12 pulgadas) (n.º/ 30,5 cm)	AKD n.º/ton	Comentarios
N-1	Hercules (PAE convencional)	1,0	0	Buen crespado y estabilidad de hoja
N-2	"	0,3	1,75	Mal crespado, mucho depósito sobre el secador Yankee
N-3	Unicrepe PAE extinguido con H ₃ PO ₄	1,4	0	Buen crespado y estabilidad de hoja
N-4	"	0,8	3,25	Buen crespado y estabilidad de hoja
N-5	Solvox 4480 (PAE convencional)	1,4	0	Buen crespado y buena estabilidad de hoja
N-6	"	0,2	3,25	La hoja flotaba, mal crespado
N-7	Celvol 540	0,8	Cero	Buen crespado y estabilidad de hoja
N-8	"	0,4	3,25	Mal crespado, mucho depósito sobre el secador Yankee
N-9	Ultra crepe HT	1	0	Buen crespado y buena estabilidad de hoja
N-10	"	0	3,25	Mal crespado, superficie dura cocida sobre el secador Yankee

REIVINDICACIONES

1. Método para fabricar papel tisú, papel para toallas o papel para servilletas a partir de una banda continua de papel alimentada sobre la superficie exterior de un tambor de secado de papel, que comprende:
 - 5 aplicar una composición de adhesivo de crespado a la superficie exterior del tambor de secado de papel, antes de que la banda entre en contacto con la superficie del tambor, comprendiendo el adhesivo un adhesivo de crespado de poli(aminoamida)-epihalohidrina estabilizado con ácido fosfórico;
 - 10 poner en contacto la superficie del tambor que porta el adhesivo de crespado con una banda continua de papel;
 - secar la banda continua de papel; y
 - 15 crespas el papel continuo seco con una cuchilla de crespado para formar el papel tisú, papel para toallas o papel para servilletas crespado.
2. Método de preparación de un adhesivo de crespado de poli(aminoamida)-epihalohidrina estabilizado con ácido fosfórico, que comprende:
 - 20 hacer reaccionar en primer lugar un ácido carboxílico dibásico, o su derivado de éster, semiéster o anhídrido, con una polialquilenpoliamina para producir una poliamida soluble en agua;
 - hacer reaccionar la poliamida soluble en agua con una epihalohidrina; y
 - 25 estabilizar el producto resultante al final de la reacción de polimerización mediante acidificación con ácido fosfórico hasta un pH de 3,5 - 7,0.
3. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en el que el adhesivo de crespado de poli(aminoamida)-epihalohidrina es un adhesivo de poli(aminoamida)-epiclorhidrina.
4. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 3, en el que el adhesivo de crespado de poli(aminoamida)-epihalohidrina se prepara haciendo reaccionar en primer lugar uno de un ácido carboxílico dibásico, o su derivado de éster, semiéster o anhídrido, que contiene desde aproximadamente 3 hasta aproximadamente 10 átomos de carbono, con una polialquilenpoliamina para producir una poliamida soluble en agua, entonces se hace reaccionar la poliamida soluble en agua con una epihalohidrina, y se estabiliza mediante acidificación con ácido fosfórico hasta un pH de 3,5 - 7,0 al final de la reacción de polimerización.
- 40 5. Método según la reivindicación 4, en el que el ácido dicarboxílico es ácido adípico.
6. Método según la reivindicación 4, en el que la epihalohidrina usada en la preparación del polímero de poli(aminoamida)-epihalohidrina es epiclorhidrina.
- 45 7. Método según la reivindicación 4, en el que el adhesivo de crespado de poli(aminoamida)-epihalohidrina estabilizado con ácido fosfórico está reticulado de manera sustancialmente completa.
8. Método según la reivindicación 1, en el que el secador es un secador Yankee y la composición de adhesivo de crespado se aplica a la superficie exterior del tambor del secador Yankee, aplicándose la banda de papel a la superficie exterior recubierta con adhesivo del tambor mediante un tela portadora que no se extiende hasta uno o más bordes de la superficie del tambor mediante lo cual uno o ambos bordes de la superficie del tambor están expuestos, e incluyendo la etapa de aplicar agua a dichos uno o más bordes expuestos del tambor recubierto con adhesivo.
- 50 9. Adhesivo de crespado de poli(aminoamida)-epihalohidrina estabilizado con ácido fosfórico.
10. Adhesivo según la reivindicación 9, en el que el adhesivo de crespado de poli(aminoamida)-epihalohidrina es un adhesivo de poli(aminoamida)-epiclorhidrina.
- 60 11. Adhesivo según la reivindicación 9, en el que el adhesivo de crespado de poli(aminoamida)-epihalohidrina se prepara haciendo reaccionar en primer lugar un ácido carboxílico dibásico, o su derivado de éster, semiéster o anhídrido, con una polialquilenpoliamina para producir una poliamida soluble en agua, entonces se hace reaccionar la poliamida soluble en agua con una epihalohidrina, y se estabiliza mediante acidificación con ácido fosfórico hasta un pH de 3,5 - 7,0 al final de la reacción de polimerización.
- 65 12. Adhesivo según la reivindicación 11, en el que el ácido dicarboxílico, o su derivado de éster, semiéster o

anhídrido, es uno de un ácido carboxílico dibásico alifático saturado, derivado de éster, semiéster o anhídrido, que contiene desde aproximadamente 3 hasta aproximadamente 10 átomos de carbono.

- 5 13. Adhesivo según la reivindicación 11, en el que la poliamida soluble en agua se hace reaccionar con epihalohidrina hasta que la poli(aminoamida)-epihalohidrina se reticula de manera sustancialmente completa.

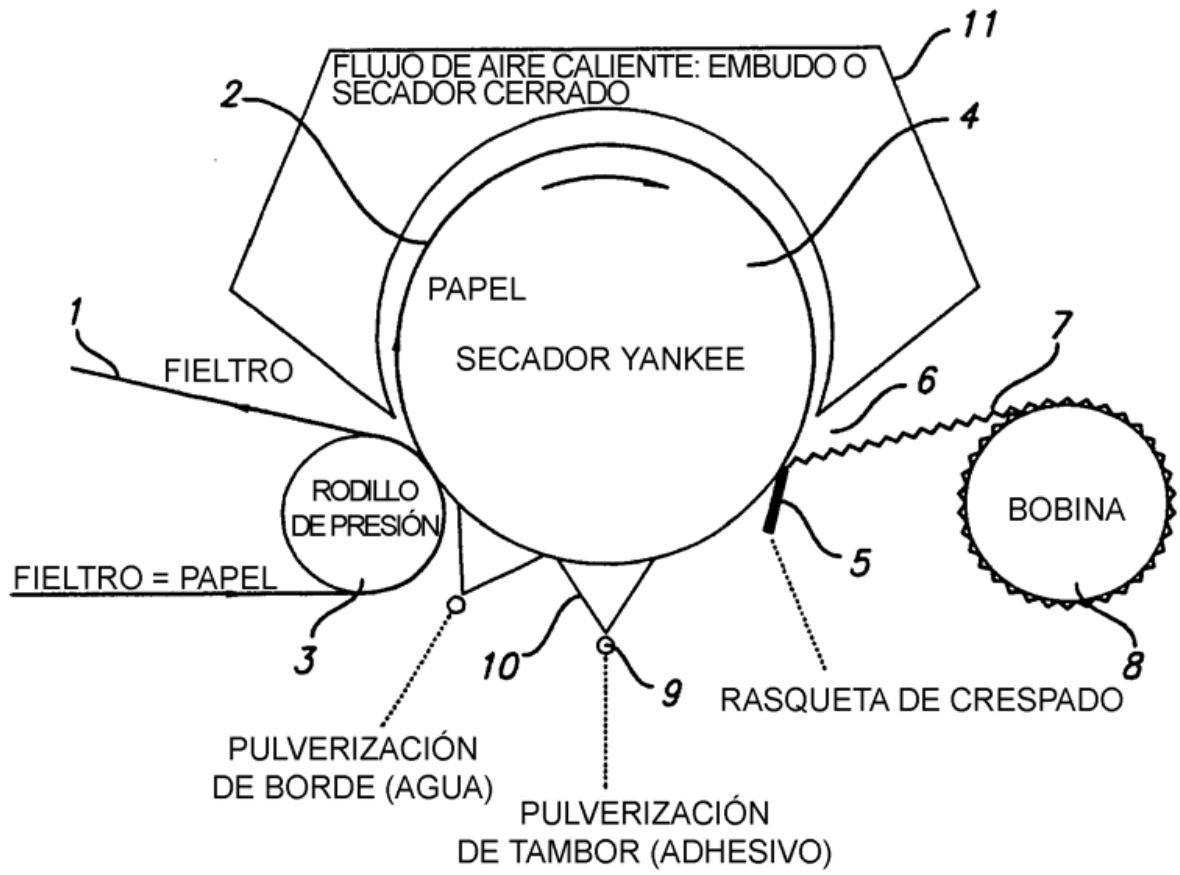
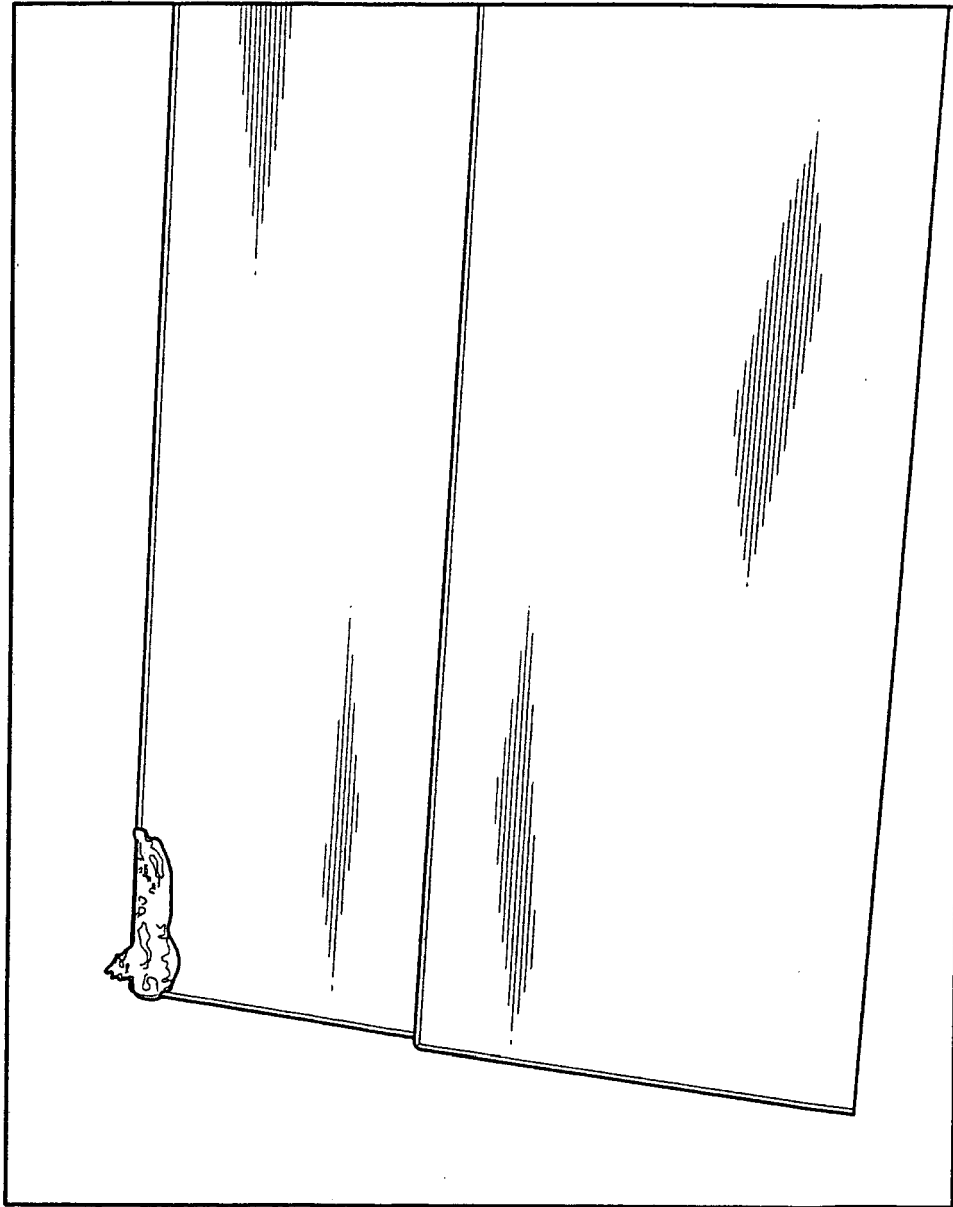


FIG. 1

FIG. 2



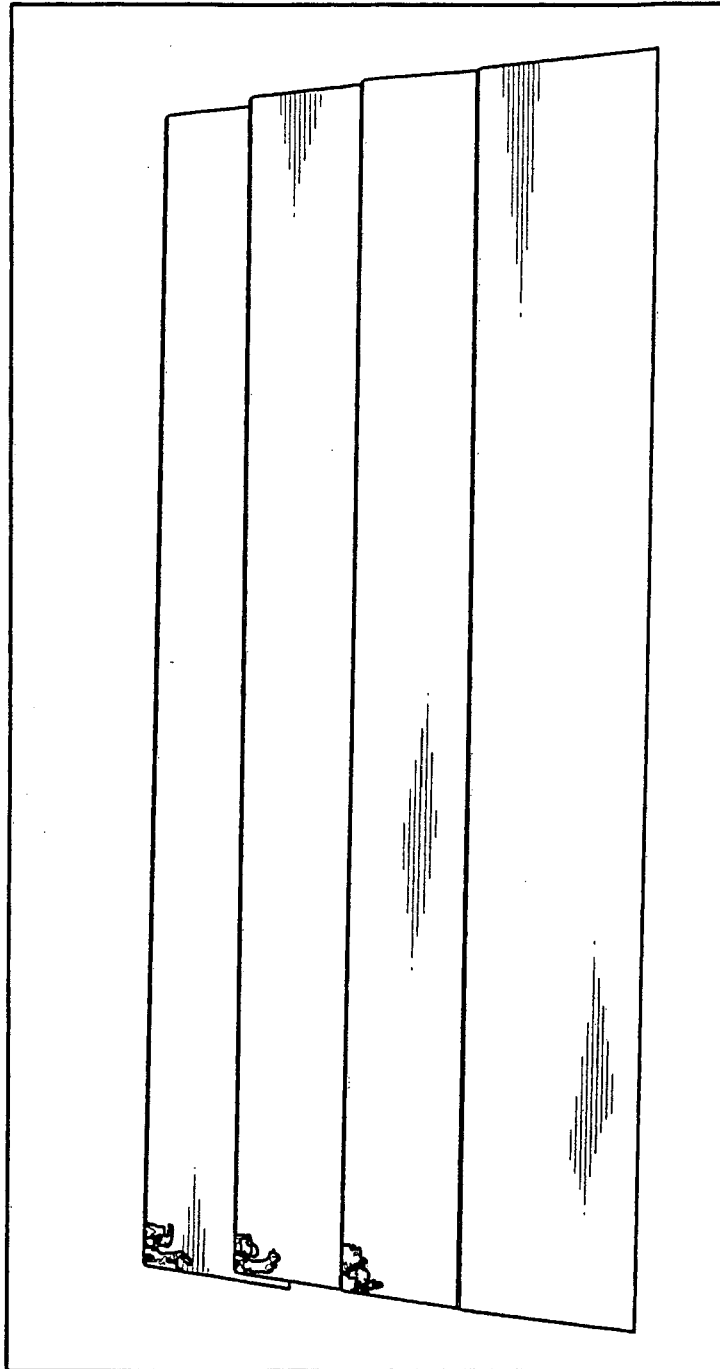


FIG. 3

mils/8 sht = 25.4 μ m/8 sht; lb/3000 ft² = 1.627 g/m²

Muestra	Hoja calibre 8	Gramaje	Tracción				Tracc. húmedo		Tracción de rotura	TMI Fric	Volumen
			MD	Estiramiento	Tracción	Estiramiento	Finch	Tracción			
	mils/8 sht	lb/3000 ft²	g/3 pul. (g/7.62 cm)	%	g/3 pul. (g/7.62 cm)	%	g/3 pul. (g/7.62 cm)	g/3	GM	4 Scan-W	peso inc.
315D54 a 260° F (127°C)											
2-1	41.13	14.27	954	26.9	486	4.8	40.84	680	65.05	0.414	912.603
3-1	43.53	13.90	692	25.4	422	4.0	31.05	540	54.35	0.370	917.533
4-1	40.98	13.66	704	27.1	456	3.8	21.28	566	56.06	0.430	914.194
5-1	42.00	13.76	875	28.4	463	3.9	26.83	636	60.60	0.474	862.064
Promedio	41.91	13.90	806	27.0	457	4.1	30.00	606	59.01	0.42	901.598
Est.	1.17	0.27	129.38	1.20	26.57	0.48	8.26	64.02	4.81	0.04	26.44
378G55 a 260° F (127°C)											
378G55											
6-1	40.95	13.08	497	24.0	373	3.8	16.82	431	44.23	0.316	940.732
7-1	41.70	12.96	523	24.2	397	3.8	26.51	455	48.43	0.465	1,033.400
8-1	38.88	13.19	665	26.1	433	3.8	21.55	535	53.77	0.438	942.214
9-1	39.30	13.48	680	27.1	433	4.3	19.68	542	50.10	0.366	1,000.139
Promedio	40.21	13.18	591	25.4	409	3.9	21.14	491	49.13	0.40	979.121
Est.	1.34	0.22	94.70	1.49	29.37	0.22	4.07	56.41	3.96	0.07	45.55
378G55 a 260° F (127°C)											
10-1	48.00	14.28	692	27.1	401	4.5	26.04	526	49.33	0.363	873.266
11-1	45.58	14.62	724	27.9	423	4.5	22.16	554	51.33	0.448	934.544
12-1	43.08	14.19	611	26.4	387	4.0	22.01	484	47.87	0.367	860.159
13-1	43.75	14.42	724	27.6	459	4.3	18.53	574	50.04	0.437	877.665
Promedio	45.10	14.38	688	27.2	418	4.3	22.19	535	49.64	0.40	886.414
Est.	2.20	0.19	53.30	0.67	31.34	0.25	3.07	38.97	1.44	0.04	32.94
315D54 a 250° F (121°C)											
14-1	44.58	14.42	686	25.8	395	3.6	17.13	520	52.69	0.397	879.752
15-1	46.00	14.21	660	27.2	404	4.3	24.84	516	46.57	0.382	879.334
16-1	43.98	14.40	612	26.6	369	4.0	18.19	475	46.53	0.372	967.857
17-1	42.65	14.09	656	26.7	363	4.2	17.75	488	44.49	0.360	904.714
Promedio	44.30	14.28	653	26.6	383	4.0	19.48	500	47.57	0.37	907.914
Est.	1.39	0.16	30.78	0.56	19.91	0.31	3.60	22.06	3.55	0.02	41.69
315D54+MAPa2%a250° F (121°C)											
18-1	46.55	14.44	686	25.9	347	4.1	22.54	488	48.53	0.397	931.209
19-1	45.50	14.29	720	26.5	387	3.9	21.90	527	50.74	0.435	926.159
20-1	41.48	14.17	727	25.6	422	4.2	21.95	553	54.13	0.355	920.881
21-1	42.58	14.06	741	26.1	448	4.3	26.70	576	53.62	0.318	913.953
Promedio	44.03	14.24	719	26.0	401	4.1	23.27	536	51.75	0.38	923.051
Est.	2.39	0.16	23.40	0.37	43.80	0.19	2.30	37.95	2.62	0.05	7.39

Nota:

Tracción MD - Tracción en la dirección de la máquina en g/3" de muestra
Tracción CD - Tracción en la dirección transversal de la máquina en g/3" de muestra
Tracción GM - Raíz cuadrada de (MDT x CDT)
Módulo de GM de rotura - Raíz cuadrada de ((Tracción MD/Estiramiento MD)* (Tracción CD/Estiramiento CD))
Las diferencias más significativas entre esos datos es el módulo GM que es uno de los dos parámetros clave para predecir la suavidad del producto terminado.

FIG. 4