



10

Delegatura de Propiedad Industrial
División de Nuevas Creaciones

PCT
SOLICITUD DE

**PATENTE DE INVENCION
PCT ENTRADA EN FASE NACIONAL**

21. EXPEDIENTE No.

07-9818

54. TITULO: PRODUCTO DE PAPEL CON RESISTENCIA RELATIVA A LA TENSIÓN EN HÚMEDO Y SUAVIDAD AUMENTADAS, MÉTODO PARA SU PRODUCCIÓN Y USO DE DICHO PRODUCTO

52. CLASIFICACION INTERNACIONAL:

71. SOLICITANTE: SCA HYGIENE PRODUCTS GMBH

DOMICILIO: Sandhofer Strasse 176, 68305 Mannheim -
ALEMANIA

74. APODERADO: Dra. MARGARITA CASTELLANOS A.

22. BOGOTA, D.C.,

- 1 FEB. 2007

✓

PETITORIO



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Rad: 07-009818- -00000-0000
Fec: 2007-02-01 14:57:49 Dep. 2020 NUECREACIONES
Tra. 11 PATENTEIYII
Eve: 378 FASENACIONALI
Act 411 PRESENTACION Folios. 75

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

SOLICITUD DE:

①

☒ Patente de Invención.☐ Patente de Modelo de Utilidad.☒ Capítulo I☐ Capítulo II

②

SOLICITANTE (71)

Nombre: SCA HYGIENE PRODUCTS GMBH

Dirección: Sandhofer Strasse 176, 68305
Mannheim - ALEMANIANacionalidad o Domicilio: Mannheim -
ALEMANIA

Lugar de Constitución: ALEMANIA

Teléfono: Fax:
E-mail:

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☐ NIT ☐C.E. ☐ Otro ☐Número Cual

③

REPRESENTANTE
O APODERADO (74)

Nombre: MARGARITA CASTELLANOS A.

Dirección: CALLE 94A No. 7A-09

Teléfono: 610 7420 Fax: 610 0706

E-mail: info@castellanosyco.com

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒ NIT ☐C.E. ☐ Otro ☐

Número 39'779.654 TPA 70,819

④

INVENTOR (ES) (72)

Nombre: VER ANEXO # 1

Dirección:

Nacionalidad o Domicilio

⑤

PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/EP2005/007962 Fecha 21/07/2005

Publicación Internacional No. WO 2006/015698 Fecha 16/02/2006

⑥

Título (54)

PRODUCTO DE PAPEL CON RESISTENCIA RELATIVA A LA TENSION EN HUMEDO Y
SUAVIDAD AUMENTADAS, MÉTODO PARA SU PRODUCCIÓN Y USO DE DICHO
PRODUCTO

⑦

Clasificación Internacional (51) D21H 21/20

⑧

Prioridad

(33) País de Origen

(32) Fecha

(31) Número de Solicitud

SI ☒ NO ☐

DE

05/08/2004

10 2004 038 132.1

⑨

Comprobante de pago No. 07-5,587 Fecha Enero 18 de 2007

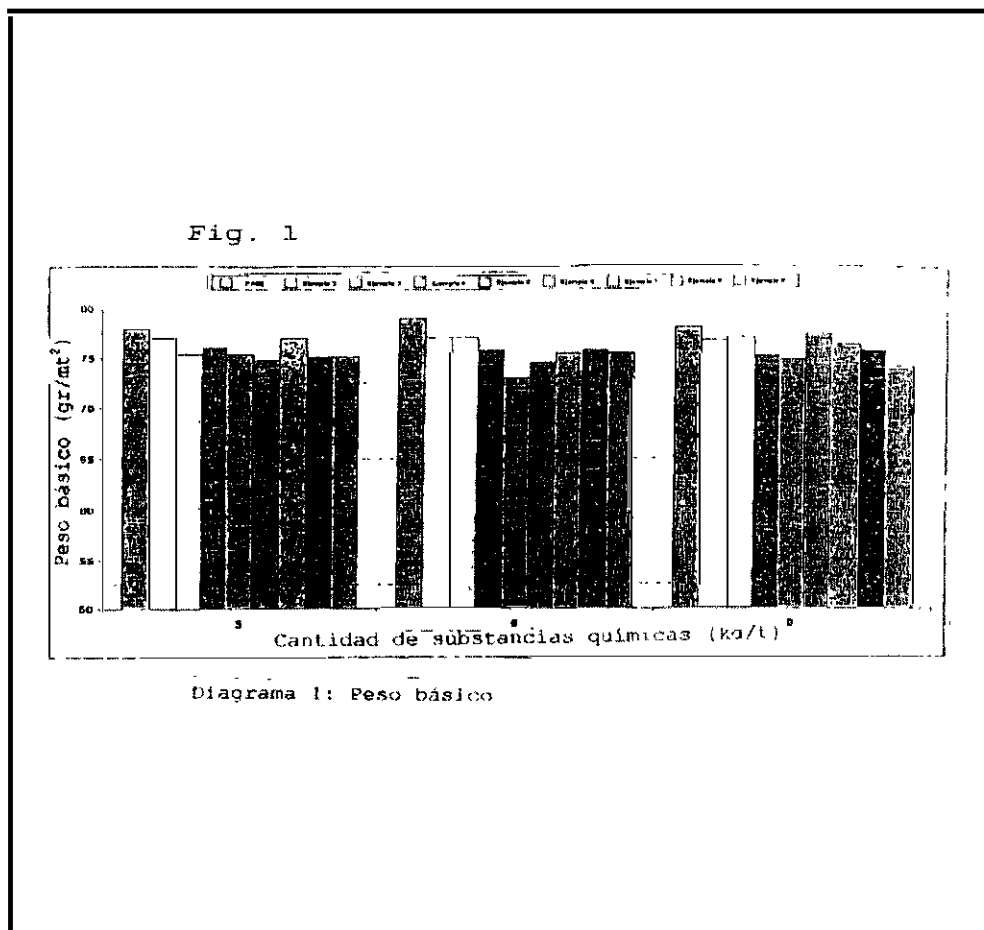
Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página.

10

Anexos

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.
- ☐ Documento que acredite la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☐ Poderes, si fuere el caso, junto con la sustitución del mismo a mi favor
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones.
- ☐ Copia de la solicitud internacional (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos).
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos).
- ☐ Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen Preliminar (IPEA).
- ☐ Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☒ Arte final 12x12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional.
- ☒ Otros Tarjeta Propietario, Extracto para la Publicación y Forma PCT/IB/304

11 FIGURA CARACTERISTICA:



12 Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO
FIRMA: Margarita Castellanos
C.C. No: 39'779.654 Usaquén - TPA 70.819 C.S.J.

CASTELLANOS & CO LTDA
ABOGADOS
Calle 84 A No. 7 A-09
Bogotá, D.C. – COLOMBIA

ANEXO # 1
INVENTOR(ES) (72)

	NOMBRE	DIRECCION	NACIONALIDAD O DOMICILIO
1	JOACHIM STORSBERG	Loewensteiner Ring 6, 55286 Woerrstadt, ALEMANIA	ALEMAN
2	STEFANO BRUZZANO	Weinbergstr. 35, 14469 Potsdam, ALEMANIA	ALEMAN
3	ANDRE LASCHEWSKY	Am Sandberg 16, 14469 Potsdam, ALEMANIA	ALEMAN
4	NATHALIE SIEVERLING	Weinbergstr. 35, 14469 Potsdam, ALEMANIA	ALEMAN
5	STEPHAN EICHHORN	Tannenstr. 25, 64579 Gernsheim, ALEMANIA	ALEMAN
6	SIEGFRIED STAPEL	Altdammer Str. 6, 68307 Mannheim, ALEMANIA	ALEMAN

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
16. Februar 2006 (16.02.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/015698 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: D21H 21/20

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/007962

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. Juli 2005 (21.07.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 038 132.1 5. August 2004 (05.08.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Hansastrasse. 27c, 80686 München (DE). SCA HYGIENE PRODUCTS GMBH [DE/DE]; Sandhofer Strasse 176, 68305 Mannheim (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): STORSBERG, Joachim [DE/DE]; Loewensteiner Ring 6, 55286 Wonnstadt (DE). BRUZZANO, Stefano [DE/DE]; Weinbergstr. 35, 14469 Potsdam (DE). LASCHEWSKY, André [DE/DE]; Am Sandberg 16, 14469 Potsdam (DE). SIEVERLING, Nathalie [DE/DE]; Weinbergstr. 35, 14469 Potsdam (DE). EICHHORN, Stephan [DE/DE]; Tannenstr. 25, 64579 Gernsheim (DE). STAPEL, Siegfried [DE/DE]; Altdammer Str. 6, 68307 Mannheim (DE).

(74) Anwalt: PFENNING, MEINIG & PARTNER GBR; Mozartstrasse 17, 80336 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CZ, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: PAPER PRODUCT WITH INCREASED RELATIVE WET TENSILE STRENGTH AND SOFTNESS METHOD FOR PRODUCTION AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: PAPIERERZEUGNIS MIT ERHÖHTER RELATIVER NASSREISSFESTIGKEIT UND WEICHHEIT, VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG SOWIE DESSEN VERWENDUNG

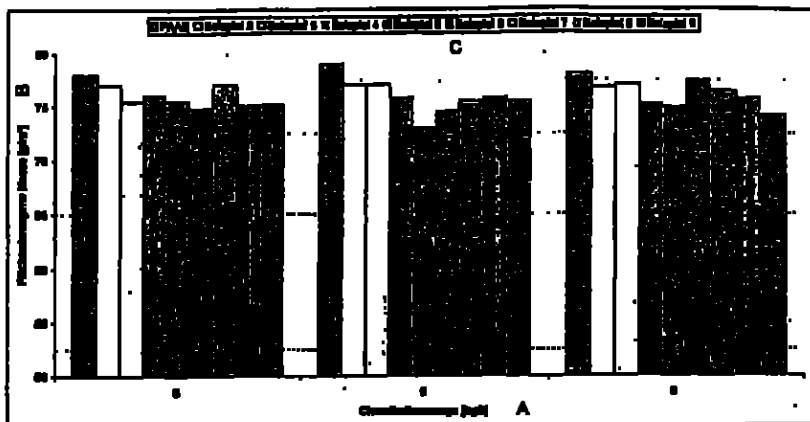


Abb. 1: Flächenbezogene Masse

FIG 1... MASS PER UNIT AREA
A... CHEMICAL AMOUNTS [KG/T]
B... MASS PER UNIT AREA [G/M2]
C... EXAMPLE

(57) Abstract: The invention relates to flat paper products with increased relative wet tensile strength and softness, a method for production thereof and the use of such paper products in the form of tissue products. The above is achieved by means of a cross-linking of the cellulose fibres contained in the paper product with a cationic graft copolymer made up of polyethylene oxide or polyethylene glycol segments and polyethylene imine segments.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

BE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchebericht

(84) *Bestimmungstaxen (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart):* ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), arabisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft flächige Papiererzeugnisse mit erhöhter relativer Nassreißfestigkeit und Weichheit, ein Verfahren zur Herstellung derselben sowie die Verwendung derartiger Papiererzeugnisse in Form von Tissueprodukten. Erreicht wird dies durch eine Vernetzung der im Papiererzeugnis enthaltenen Cellulosefasern mit einem kationischen Pfropfcopolymer, das auf Basis von Polyethylenoxid- bzw. Polyethylenglycol-Segmenten und Polyethylenimin-Segmenten aufgebaut ist.

5

10

15

Papiererzeugnis mit erhöhter relativer Nassreißfestigkeit und Weichheit, Verfahren zu dessen Herstellung sowie dessen Verwendung

20

25

30

Die vorliegende Erfindung betrifft flächige Papiererzeugnisse mit erhöhter relativer Nassreißfestigkeit und Weichheit, ein Verfahren zur Herstellung derselben sowie die Verwendung derartiger Papiererzeugnisse in Form von Tissueprodukten. Erreicht wird dies durch eine Vernetzung der im Papiererzeugnis enthaltenen Cellulosefasern mit einem kationischen Pfropfcopolymer, das auf Basis von Polyethylenoxid- bzw. Polyethylenglycol-Segmenten und Polyethylenimin-Segmenten aufgebaut ist.

35

Die gegenseitige Vernetzung von Cellulosefasern im Papierherstellungsprozess ist entscheidend für die Qualität und die Eigenschaften des produzierten Papiers. Ohne Haftvermittler bilden Cellulosefasern hauptsächlich nur Wasserstoffbrückenbindungen an den

Kreuzungspunkten aus. Ein solches Papier besitzt keine Nassfestigkeit und hat nur eine eingeschränkte Elastizität bzw. Weichheit. Unter Nassfestigkeit versteht man die Festigkeit von Papieren im völlig durchnässten Zustand. Um die Haftung der Cellulosefasern untereinander und somit die Gebrauchseigenschaften des Papiers zu verbessern, werden weltweit u.a. polymere Haftvermittler auf Epichlorhydrin-Basis oder auf Polyacrylamid-Basis als sog. Nassfestmittel eingesetzt.

Die bei der Papierherstellung verwendeten Cellulosefasern sind negativ geladen. Für eine einfache und wirtschaftliche, dem Fachmann bekannte Papierherstellungsmethode ist es am günstigsten, wenn Behandlungschemikalien, z.B. Nassfestmittel direkt zu der wässrigen Zellstoffsuspension dosiert werden, mit der dann das Papier hergestellt wird. Im Nachfolgenden sei der technische Tissue-Herstellungsprozess kurz erläutert.

Die wässrige Zellstoffsuspension wird im technischen Prozess dann auf das/die Maschinensieb(e) gegeben, dort formiert und teilentwässert und gelangt anschließend in die Trockenpartie der Tissuemaschine. In der Trockenpartie befindet sich der sogenannte dampfbeheizte Yankee-Zylinder, welcher eine Oberflächentemperatur von 80 bis 140°C aufweist. Darüber können sich zusätzlich eine oder mehrere gasbeheizte Hauben befinden, durch die heiße Luft auf die Tissuebahn geblasen wird. Die Luft wird hierfür auf Temperaturen von 200 bis 750°C erwärmt. Während einer extrem kurzen Kontaktzeit von wenigen ms am Zylinder beginnt der Aushärtungsprozess der Nassfestmittel, der während der anschließenden Lagerung der fertigen Tissuebahn abgeschlossen wird, der sog. Nachrei-

fung.

Damit man ein potentiell^{es} Nassfestmittel bei der Anwendung auf die Zellstoffsuspension auf die Cellulosefaser aufziehen kann, ist dieses vorteilhaft wasserlöslich bzw. wasserdispergierbar und kationisch, da die bei der Papierherstellung verwendeten Cellulosefasern negativ geladen sind. Als derzeitiger Stand der Technik wird daher die Verwendung kationischer Polymere als Nassfestmittel in der Papier- bzw. Tissueindustrie angesehen, die auf z.T. sehr unterschiedlichen chemischen Strukturierungen wie Polyamiden oder Polyacrylamiden basieren. Diese Nassfestmittel werden üblicherweise bei Haushaltstüchern in Mengen von 8 bis 10 kg/Tonne zugesetzt. Die Zellulosefasern des Papiers oder Tissues halten im trocken Zustand im Netzwerk eines Blattes durch Faser-Faser-Kontaktstellen zusammen, die auf van-der Waals- bzw. Wasserstoffbrückenbindungen beruhen. Diese Bindungen sind sehr sensitiv gegenüber Wasser, d.h. je feuchter das Tuch wird, desto lockerer werden diese Bindungen. Um sogenannte nassfeste Papiere wie z.B. Küchen- bzw. Haushalttücher oder Hygienepapiere herstellen zu können, werden Nassfestmittel zugesetzt, welche die Aufgabe haben, Bindungen zu formieren, die gegen Wasser zumindest zeitweise beständig sind. Nach dem gegenwärtigen Stand der Technik stehen verschiedene chemisch basierende polymere Nassfestmittel in der Papier- bzw. Tissueherstellung zur Verfügung, die in der einschlägigen Literatur, z.B. in „Papermaking Chemistry“, Book 4, Ed. Leo Neimo, pp 288-301, beschrieben sind. Zum Einsatz kommen überwiegend Melamin-Formaldehyd Harze (MF) (US 4,461,858) und kationische Polymere auf Basis von Polyamid-Epichlorhydrin (PAE) und Polyamidoamin-Epichlorhydrin (PAAE) (US 2,926,116, US 2,926, 154, US 3,733,290,

US 4,566,943, US 4,605,702).

Nachteil bei den vorgenannten Nassfestmitteln ist zum einen, dass das behandelte Tissue zwar eine erhöhte Nassfestigkeit hat, jedoch eine verringerte Weichheit aufweist. Die angestrebte Weichheit muss dann durch eine zusätzliche mechanische Behandlung des Tissues erreicht werden. Ein weiterer Nachteil der PAE's ist der herstellungsbedingte Gehalt an organischen Halogenverbindungen. Die WO 00/40639 beschreibt ein PAE-basierendes Nassfestmittel mit niedrigem Gehalt an organisch gebundenem Chlor. Weiterhin werden in der DE 196 40 205 A1 wasserdispergierbare Nassfestmittel auf Polyisocyanatbasis beschrieben, welche durch Umsetzung der Ausgangskomponenten Polyisocyanat, Polyalkylenoxidpolyetheralkohol, eines quaternisierten Aminopolyalkylenoxid-polyetheralkohols, sowie gegebenenfalls weiterer Hilfs- und Zusatzstoffe erhalten werden. Ferner lehrt die DE 698 14 359 T2, dass z.B. Polyethylenimin zu den temporären Nassfestmitteln gehört.

Weiterhin ist dem Fachmann bekannt, dass Polymere, die einen niedrigen Glasübergangspunkt, d.h. $\leq RT$, besitzen, weiche Eigenschaften besitzen. Die DE 689 16 860 beschreibt ausführlich ein Verfahren zur Herstellung aufsaugender Strukturen, bei denen die absorbierenden Strukturen aus gemischten Papierrohstoffen, von denen einer mit einem Latex mit Elastomerkern behandelt wird, hergestellt werden. Hierbei wird die Weichheit durch den Latex mit niedrigem Glasübergangspunkt erreicht. Damit die Latices im Nassverfahren auf die Cellulosefaser aufziehen, haben diese eine polymere Hülle auf Basis von Oleyl-Polyethoxylat, welches eine quaternäre funktionelle (Trimethyl)-Ammonium-Gruppe am Ende der Ethoxylat-Kette

trägt. Nachteilig bei diesem Verfahren ist jedoch, dass die weichen Latices von hydrophober Natur sind und somit das Aufsaugvermögen des daraus hergestellten Papiers bei einer einfachen „one batch“ Anwendung negativ beeinflussen. Darum muss bei diesem Verfahren mit verschiedenen Zellstoffsuspensionen gearbeitet werden, von denen nur eine mit dem Latex behandelt wird. In einem weiteren Schritt wird die mit Latex behandelte Zellstoffsuspension mit einer unbehandelten Fasersuspension vermischt, um so die wasseraufsaugende Wirkung des Papiers zu erreichen. Die WO 96/33310 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von weich-gekrepptem Tissue, welches durch einen speziell geführten Herstellungsprozess, vornehmlich durch mechanische Behandlung, erhalten wird.

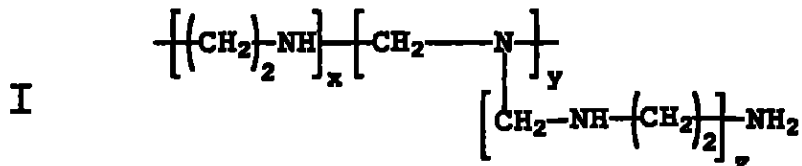
Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Nassfestmittel zu entwickeln, das die vorgenannten Probleme überwindet. Dabei sollte die Nassfestigkeit erhöht werden, ohne negative Auswirkungen auf die Weichheit zu haben. Gleichzeitig sollte auch die Saugfähigkeit des Papiers nicht negativ beeinflusst werden. Weiterhin sollte die Anwendung der Chemikalie möglichst einfach direkt in der Zellstoffpulpe oder während der Herstellung des Papiererzeugnisses erfolgen. Mehrstufige Verfahren, wie z.B. das Mischen von behandelter Pulpe mit unbehandelter Pulpe, wie beispielsweise in DE 689 16 860 T2 beschrieben, sollten hingegen vermieden werden. Weiterhin sollte der Einsatz organisch gebundener Halogene in den Behandlungsschemikalien vermieden werden.

Diese Aufgabe wird durch das Papiererzeugnis mit den Merkmalen des Anspruchs 1 und das Verfahren zur Herstellung des Papiererzeugnisses mit den Merkmalen des Anspruchs 12 gelöst. Die weiteren abhängigen Ansprüche

che zeigen vorteilhafte Weiterbildungen auf. In Anspruch 23 wird die Verwendung des erfindungsgemäßen Papiererzeugnisses beschrieben.

5 Erfindungsgemäß wird ein Papiererzeugnis mit erhöhter relativer Nassreißfestigkeit und Weichheit bereitgestellt, das Cellulosefasern enthält, die mit einem Pfropfcopolymer aus einem Polyethylenimin-Segment der allgemeinen Formel I,

10

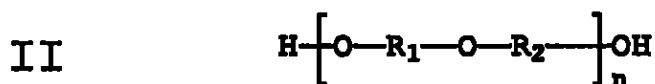


15

wobei x, y und z so gewählt sind, dass die Molmasse des Polyethylenimin-Segments im Bereich von 1000 bis 2000000 Dalton liegt,

20

sowie mindestens einem Polyalkylenoxid- und/oder mindestens einem Polyalkylenglycol-Segment der allgemeinen Formel II,



25

30

mit R₁ und R₂ unabhängig voneinander C₁ bis C₁₂-Alkyl, wobei n so gewählt ist, dass die Molmasse des Polyalkylenoxid- oder Polyalkylenglycol-Segments im Bereich von 350 bis 2000000 Dalton liegt,

vernetzt sind.

35

Es wurde überraschenderweise gefunden, dass durch die Anwendung von Pfropfcopolymerisation in der wässrigen Zellstoffsuspension, die aus verzweigtem oder linea-

rem Polyethylenimin (PEI) bestehen, auf die Polyalkylenglykol- bzw. Polyalkylenoxid-Segmente gepfropft wurden, d.h. durch kovalente Bindung chemisch mit den N-Atomen des PEI verknüpft wurden, die vorgenannten Probleme überwunden werden können. Alternativ lassen sich die vorgenannten Probleme durch die Anwendung von Pfropfcopolymerisation in der wässrigen Zellstoffsuspension überwinden, die aus Polyalkylenglykol- bzw. Polyalkylenoxid-Segmenten bestehen, auf die Polyethylenimin gepfropft wurde. Die vorgenannten Probleme werden hingegen nicht überwunden, wenn Mischungen aus Polyalkylenglykol-Homopolymeren und PEI-Homopolymeren oder nur Polyalkylenglykol-Homopolymer oder nur PEI-Homopolymer eingesetzt werden. Erst durch die gepfropfte Polymerstruktur wird die erfindungsgemäße Wirkung erreicht.

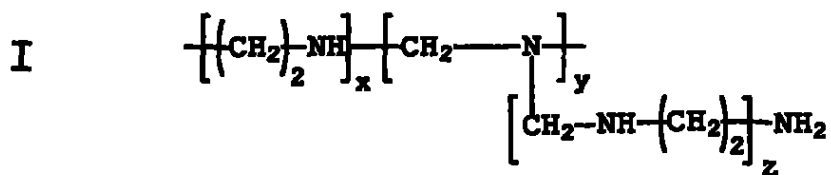
Vorzugsweise besteht das Rückgrat des Pfropfcopolymers aus Polyethylenimin, wobei an diesem Pfröpfe aus mindestens einem Polyalkylenoxid und/oder mindestens ein Polyalkylenglykol gebunden sind. Eine andere Variante sieht vor, dass das Pfropfcopolymer ein Rückgrat aus mindestens einem Polyalkylenoxid und/oder mindestens einem Polyalkylenglykol aufweist, wobei dann Pfröpfe aus Polyethylenimin vorliegen.

Vorzugsweise besteht das Pfropfcopolymer aus Polyethylenimin mit einer Molmasse im Bereich von 20000 bis 1000000 Dalton.

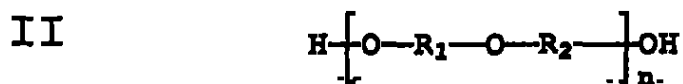
Als Polyalkylenglykol wird vorzugsweise Polyethylen-glykol bzw. als Polyalkylenoxid vorzugsweise Polyethylenoxid eingesetzt. Diese weisen dabei bevorzugt eine Molmasse im Bereich von 350 bis 1000000 Dalton, besonders bevorzugt von 350 bis 80000 Dalton auf.

Eine endständige Hydroxylgruppe des Polyalkylenoxids und/oder Polyalkylenglykols ist vorzugsweise blockiert. Bevorzugt ist die terminale Hydroxygruppe dabei mit einer Metoxy-, Ethoxy-, Propyloxy-, Butyloxy- und/oder Benzyloxygruppe blockiert. Die freie terminale Hydroxylgruppe des Polyalkylenglykols oder Polyalkylenoxids wird in eine chemisch-reaktive Gruppe, z.B. durch Reaktion mit Epihalogenhydrin durch Bildung eines Polyethylenglykolyglycidylethers überführt. Derart modifizierte Polyalkylenglykole bilden dann durch chemische Reaktion mit den primären und sekundären Amingruppen des Polyethylenimins die für die erfindungsgemäßen Papiererzeugnisse gewünschten Pfropfcopolymere.

Erfindungsgemäß wird ebenso ein Verfahren zur Herstellung flächiger Papiererzeugnisse mit erhöhter relativer Nassreißfestigkeit und Weichheit aus einer Zellstoffsuspension bereitgestellt, bei dem der Zellstoffsuspension ein Pfropfcopolymer aus einem Polyethylenimin-Segment der allgemeinen Formel I



wobei x, y, z so gewählt sind, dass die Molmasse im Bereich von 1000 bis 2000000 Dalton liegt, sowie mindestens ein Polyalkylenoxid- und/oder mindestens ein Polyalkylenglykol-Segment der allgemeinen Formel II



mit R_1 und R_2 unabhängig voneinander C_1 bis C_{12} -Alkyl und n so gewählt ist, dass dessen Molmasse im Bereich von 350 bis 2000000 Dalton liegt,

5

zugemischt wird und/oder das Papiererzeugnis während seiner Herstellung oder nachträglich mit dem Pfropfcopolymer behandelt wird.

10

Polyalkylenglykole lassen sich mit Polyethylenimin durch verschiedene Methoden kuppeln, um so die gewünschten Pfropfcopolymere zu erhalten. Sung et al. (Biol. Pharm. Bull. 26(4), 492-500 (2003)) beschreiben die Synthese von auf PEI gepfropften Polyalkylenglykolen. Dabei gehen sie in der Synthese von einem einseitig mit einer Methylgruppe terminierten Polyethylenglycol (MPEG) aus, welches mit Epichlorhydrin unter Baseneinwirkung zu einem Epoxy-terminierten MPEG umgesetzt wird. Dieses Epoxy-terminierte MPEG wird in einem weiteren Syntheseschritt auf das PEI gepfropft, so dass ein Pfropfcopolymer erhalten wird. Durch Variation der eingesetzten MPEG-Molekulargewichte sowie aus dem Verhältnis von Epoxy-terminierten MPEG zu PEI lassen sich verschiedene Strukturen mit unterschiedlichen Pfropfgraden und Längen der Pfropfstäbe synthetisieren.

15

20

25

30

Eine weitere Methode um Pfropfcopolymere auf Basis von Polyalkylenglykol-Polyethylenimin zu synthetisieren besteht darin, eine Polyalkylenglykol-Carbonsäure mit den aus der Peptidchemie bekannten gängigen Kuppelungsmethoden mit den primären bzw. sekundären Amingruppen des PEI durch das Knüpfen von Peptidbindungen

zu verbinden. Die gängigen Kupplungsmethoden, z.B. mit Hilfe von Carbodiimiden, sind beispielsweise in "Aminosäuren, Peptide, Proteine", H. Jakubke, H. Jeschkeit, Lizenzausgabe für den Verlag Chemie, Weinheim, 1982, ISBN 3-527-25892-2 beschrieben. Neuere Kupplungsmethoden mit wasserlöslichen Kupplungsreagenzien, wie z.B. dem N-(3-Dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimidhydrochlorid, sind beispielsweise beschrieben im Sheehan et al (J. Am. Chem. Soc. 95, 875 (1973)), Nozaki et al. (Bull. Chem. Soc. Jpn. 55, 2165 (1982)) und Schmidt et al. (J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1687 (1992)).

Mit den vorgenannten Methoden ist es auch möglich, Polyethylenimine auf Polyethylenglykole zu pfpfen. Dies ist beispielsweise möglich durch Verwendung von bifunktionellen Polyethylenglykolen wie z.B. Polyethylenglykoldisäuren oder Polyethylenglykolbisglycidylether.

Besonders bevorzugt sind Kupplungsmethoden mit Aktivatoren, welche die Kupplung unter wässrigen Bedingungen erlauben, wie z.B. dem N-(3-Dimethylaminopropyl)-N'-Ethylcarbodiimid-hydrochlorid. Die Kupplung kann prinzipiell auch mit organischen wasserfreien Lösungsmitteln mittels Carbodiimiden und Carbonyldiimidazolen durchgeführt werden.

Das vorgenannte Pfpfcopolymer wird als Additiv einem Papiererzeugnis, insbesondere einem sog. Tissueprodukt beigelegt. Weitere Papiererzeugnisse, welchen das beschriebene Pfpfcopolymer als Additiv zugesetzt werden kann, sind u.a. graphische Papiere, Zeitungspapier, Pappe, Kopierpapier sowie Spezialpa-

17
5 piere wie beispielsweise Banknoten oder aber Filter-
papiere. Von üblichen Papieren unterscheidet sich ein
sog. Tissuepapier, aus welchem Tissueprodukte beste-
hen, insbesondere durch sein sehr geringes Flächenge-
wicht von üblicherweise weniger als 40 g/m².

10 Als „Tissuepapiere“ oder besser als Rohtissuepapiere
beschreibt man im allgemeinen die von der Papierma-
schine kommenden einlagigen Zwischenprodukte aus
leichten, d.h. mit niedrigem Flächengewicht erzeugten
Papieren, die in der Regel auf einem sog. Yankee-
Zylinder mit Hilfe eines Kreppschabers trocken-
gekreppt wurden. Dabei kann das einlagige Rohtissue
aus jeweils einer oder aus mehreren Schichten aufge-
15 baut sein.

20 Als „Tissueprodukte“ bezeichnet man sämtliche aus
Rohtissue hergestellten ein- oder mehrlagigen Endpro-
dukte, die auf die Bedürfnisse des Endverbrauchers
ausgerichtet, d.h. mit unterschiedlichstem Anforde-
rungsprofil konfektioniert sind.

25 Typische Eigenschaften von Tissuepapieren sind die
gute Fähigkeit Zugspannungsenergie zu absorbieren,
ihre Drapierbarkeit, eine gute textilartige Flexibi-
lität, Eigenschaften, die oft als Knüllweichheit be-
zeichnet werden, eine hohe Oberflächenweichheit, ein
hohes spezifisches Volumen mit einer fühlbaren Dicke,
eine möglichst hohe Flüssigkeits-Absorptionsfähigkeit
30 und je nach Anwendung eine geeignete Nass- und Tro-
ckenfestigkeit sowie ein interessantes optisches Er-
scheinungsbild der äußeren Produktoberfläche. Auf-
grund dieser Eigenschaften werden Tissuepapiere zu
Tissueprodukten (Tissue-Papierprodukten) verarbeitet
35 und stehen dann dem Endverbraucher in unterschied-
lichster Form und Konfektionierung zur Verfügung, -- -- --

beispielsweise als Wischtücher, Handtücher, Haushaltstücher, insbesondere als Küchentücher, als Sanitärprodukte (z.B. Toilettenpapiere), als Papiertaschentücher, Kosmetiktücher oder Servietten.

5

Für den erfolgreichen Einsatz von Tissueprodukten in den unterschiedlichsten Anwendungs-Bereichen sind, abhängig vom Verwendungszweck, häufig unterschiedliche und zum Teil einander entgegenlaufende Eigenschaften erforderlich.

10

Tissuepapiere werden heute in der Regel mit drei unterschiedlichen Verfahren hergestellt. Diese Verfahren sind:

15

- der Nasskrepp-Prozess
der Trockenkrepp Prozess und
- das Durchströmtrocknungsverfahren (Through Air Drying).

20

Die Verfahren unterscheiden sich durch den Aufbau der Tissuemaschine. So wird bei dem Durchströmtrocknungsverfahren die Presse zur mechanischen Entwässerung der Tissuebahn durch Durchströmzylinder, durch die heiße Luft geblasen wird, ersetzt (energetische Trocknung). Auch der Aufbau der sog. Siebpartie, in der die Bahn formiert und teilentwässert wird, kann unterschiedlich sein. Die Blattbildung kann auf nur einem Sieb (Brustwalzenformer) zwischen zwei Sieben (C-Wrap- oder S-Wrap-Former) oder zwischen einem Sieb und einem Filz (Crescent-Former) gebildet werden.

30

Trotz dieser Unterschiede haben alle Anlagen einen ähnlich aufgebauten sog. konstanten Teil. Dieser unterscheidet sich vornehmlich darin, ob der Stoffauf-
lauf mit nur einer oder mehreren Schichten betrieben

35

5 wird. Werden nach dem sog. Mehrschichtverfahren mehrschichtige Tissuepapiere hergestellt, müssen einige Aggregate, wie z.B. die Stoffauflaufpumpe, sooft vorhanden sein, wie das fertige Tissuepapier Schichten haben soll.

10 Der konstante Teil einer Tissuemaschine beginnt mit dem Pulper, in dem getrockneter Zellstoff aufgelöst wird, oder mit einem Stapelturm, in dem bis zu mehrere hundert Kubikmeter Zellstoffsuspension gelagert werden können, und endet am Stoffauflauf. Da in mehreren Kreisläufen Stoff-Wasser-Suspensionen von der Maschine an verschiedene Stellen im konstanten Teil zurückgeführt werden, fallen diese Kreisläufe auch in
15 den Bereich konstanter Teil (z.B. Siebwasser oder Maschinenausschuss). Pulper werden eingesetzt, wenn getrockneter Zellstoff aufgelöst werden soll. Dieser Zellstoff wird in der Regel von einer externen Zellstofffabrik geliefert. Stapeltürme werden eingesetzt,
20 wenn Zellstoff im gleichen Werk hergestellt wird (integrierte Fabrik) oder Altpapier aufbereitet wird. Diese beiden Rohstoffe werden dann vor Einsatz auf der Tissuemaschine nicht getrocknet, sondern nur bis zu einer Stoffdichte von maximal 25 % (250 g Fasern in 1 l Wasser) entwässert, um die Kreisläufe der Tissuemaschine und der Zellstofffabrik bzw. Altpapieraufbereitung zu trennen.
25

30 Als Fasermaterial können bei der Tissueerzeugung die verschiedensten Zellstoffe bzw. Altpapiersorten eingesetzt werden. Sowohl Sulfat- als auch Sulfitzellstoffe kommen zum Einsatz. Die Bleiche kann chlorfrei oder mit chlorbeinhaltenden Chemikalien durchgeführt werden, wie z.B. Hypochlorit. Der Zellstoff wird
35 meistens aus verschiedenen Hölzern (Laub- und Nadelhölzern) hergestellt. Andere Faserstoffe, wie z.B. ...

CTMP (Chemical Thermo Mechanical Pulp - chemisch mechanischer Holzstoff), können ebenfalls verwendet werden. Die Fasermaterialien können einzeln oder gemischt verwendet werden. Wird ein Mehrschicht-

5 Stoffauflauf verwendet, wird zumeist in den unterschiedlichsten Schichten verschiedenes Fasermaterial eingesetzt. Daher können in den unterschiedlichen Strängen des konstanten Teiles verschiedene Aggregate zum Einsatz kommen.

10

Das Fasermaterial hat sowohl einen Einfluss auf die verwendeten Aggregate im konstanten Teil der Tissuemaschine als auch auf die Dosierstelle von verwendeten Chemikalien. Abhängig von der Faserart müssen

15 z.B. mehr oder weniger Reinigungsaggregate (Dickstoffreiniger, Cleaner, Drucksortierer, etc.) verwendet werden. Auch Refiner werden ja nach Faserart unterschiedlich eingesetzt.

20 Die Tissueherstellung wird durch den Einsatz von Chemikalien unterstützt, verbessert bzw. kontrolliert. Dabei unterscheidet man üblicherweise zwischen Prozesschemikalien, funktionellen Chemikalien, Belagschemikalien für den Yankee-Zylinder und Chemikalien zur Reinigung.

25

Prozesschemikalien sind u.a. pH-Regulatoren, Entschäumer, Retentions- und Flockungshilfsmittel zur Verbesserung der Faserretention bei der Blattbildung

30 bzw. zum Ausflocken der Fasern in einem Scheibenfilter oder einer Mikroflotation, Störstofffixierer zum Binden von nicht gewünschten Partikeln im System sowie Biozide zur Bekämpfung von Bakterien und zur Vermeidung der Schleimbildung.

35

~~Funktionelle Chemikalien dienen u.a. als Nassfestmit-~~

2/
tel zur Erhöhung der Festigkeit des nassen Tissuepapiers, als Trockenfestmittel zur Erhöhung der Festigkeit des trockenen Tissuepapiers, als sog. Softener/Debonder zur Verbesserung der Oberflächenweichheit und der Verringerung der Steifigkeit des Tissuepapiers, sowie als Farbstoffe und optische Aufheller zur Steigerung des Weißgrades.

Belagschemikalien für den Yankee-Zylinder werden u.a. zur Steuerung der Adhäsion des Tissuepapiers am Yankee-Zylinder eingesetzt, wobei die Zahl der verwendeten Chemikalien üblicherweise zwischen eins und etwa fünf variieren kann.

Geeignete Chemikalien zur Reinigung sind u.a. organische und anorganische Säuren und Laugen. Diese werden üblicherweise zur Reinigung der Siebe und Filze in der Tissuemaschine eingesetzt.

Der Einsatzort derartiger Chemikalien und damit auch der erfindungsgemäß als Nassfestmittel zu verwendenden Pfropfcopolymere innerhalb der Tissuemaschine können sehr unterschiedlich sein. Üblicherweise sollen aber die funktionellen Chemikalien und damit auch die beschriebenen Pfropfcopolymere an einer Stelle zudosiert werden, an der unmittelbar nach ihrer Dosierung eine gute Durchmischung mit der Fasersuspension erfolgt. Geeignete Stellen der Tissuemaschine sind daher u.a. der Schnellmischer, der Stoffniveaustutzen oder Stutzen unmittelbar vor Pumpen. Weitere mögliche Zugabeorte liegen sowohl im Nassteil der Tissuemaschine, am Ende der Siebpartie, vor oder innerhalb der Pressenpartie, sowie in der nach der Pressenpartie angeordneten Trockenpartie. Darüber hinaus besteht auch die Möglichkeit, Behandlungskemikalien wie z.B. Nassfestmittel durch Sprühauftrag auf den

Yankee-Zylinder zu applizieren. Die Zugabe solcher
Behandlungschemikalien kann auch auf den Pope-Roller
unter Erzeugung eines Behandlungsmittelfilms erfol-
gen, der anschließend auf die Tissuebahn während des
5 Aufrollvorgangs transferiert wird. Behandlungschemi-
kalien können auch innerhalb von Doubliermaschinen
bzw. innerhalb von Verarbeitungsmaschinen auf die Au-
ßenlagen des Tissuepapiers bzw. des Tissueprodukts
zugegeben werden.

10

Die Dosierstelle ist nicht nur abhängig von den im
konstanten Teil enthaltenen Aggregaten, sondern auch
von dem verwendeten Fasermaterial, der Prozesswasser-
qualität (pH-Wert, Wasserhärte, Leitfähigkeit, etc.)
15 sowie dem Einsatz verschiedener Chemikalien an der
gleichen Tissuemaschine. Werden beispielsweise Nass-
festmittel zusammen mit Trockenfestmitteln und/oder
Softenern eingesetzt, muss darauf geachtet werden,
dass beide oder alle drei Chemikalien auf die Faser
20 aufziehen können, und die Dosierstellen müssen so ge-
wählt werden, dass die Chemikalien nicht miteinander
reagieren können, bevor sie auf den Fasern fixiert
sind.

25

Auch die Reaktionszeit mit dem Fasermaterial kann un-
terschiedlich lange sein. Daher kann die Dosierstelle
je nach eingesetztem Fasermaterial näher und weiter
entfernt vom Stoffauflauf liegen.

30

Sind die eingesetzten Chemikalien empfindlich gegen
Scherbeanspruchung, muss darauf geachtet werden, dass
keine Aggregate zwischen der Dosierstelle und dem
Stoffauflauf liegen, in den die Chemikalie wieder von
den Fasern abgeschert werden kann.

35

Anhand der nachfolgenden Beispiele soll der anmel-

dungsgemäße Gegenstand näher erläutert werden, ohne diesen auf die hier gezeigten Ausführungsbeispiele zu beschränken.

5 Fig. 1 zeigt die flächenbezogene Masse der nach den Beispielen hergestellten Pfropfcopolymere im Vergleich zu einem Nassfestmittel des Standes der Technik.

10 Fig. 2 zeigt die Reißlänge im trockenen Zustand der Pfropfcopolymere gemäß den Beispielen 2 bis 9 im Vergleich zu einem Nassfestmittel des Standes der Technik.

15 Fig. 3 zeigt die Reißlänge im nassen Zustand der Pfropfcopolymere gemäß den Beispielen 2 bis 9 im Vergleich zu einem Nassfestmittel des Standes der Technik.

20 Fig. 4 zeigt die relative Nassfeuchtigkeit der Pfropfcopolymere nach den Beispielen 2 bis 9 im Vergleich zu einem Nassfestmittel des Standes der Technik.

25 **Beispiel 1: Synthese von Epoxy-terminierten Methoxy-poly(ethylenglykol)-glycidylether (MPEG)**

Polyethylenglykolmonomethylether (Fluka, 35 g; M = 350 g/mol; 0,1 mol) wurde zu einer Mischung aus
30 Epichlorhydrin (Aldrich, 27,76 g; 0,3 mol; M = 92,53 g/mol, Sdp.: 115-117°C), Natriumhydroxyd (3,2 g; 0,08 mol; M = 40 g/mol) und Wasser (0,5 ml) gegeben und für 16 h auf 60°C unter Argonatmosphäre erhitzt. Danach wurde für 1,5 h auf 90°C erwärmt.

35

Das Reaktionsgemisch wurde in 150 ml Chloroform gelöst und mit 100 ml Wasser versetzt. Durch Zugabe von Natriumdihydrogenphosphat (NaH_2PO_4) wurde die wässrige Phase auf einen pH-Wert von 7 eingestellt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und verworfen. Nach Abtrennen der wässrigen Phase wurde die organische Phase zweimal mit 50 ml Wasser gewaschen und anschließend mit Natriumsulfat getrocknet. Anschließend wurde das Chloroform im Vakuum abdestilliert. Im Produkt verbliebenene Epichlorhydrin-Rückstände wurden im Hochvakuum bei 10^{-2} - 10^{-3} mbar entfernt. Zur Überprüfung der vollständigen Entfernung von Epichlorhydrin wurde eine Probe im wässrigen, basischen Milieu erwärmt, dann mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat versetzt. Der Test war negativ (keine Fällung von Silberchlorid) was eine Halogenfreiheit des Produkts bedeutet.

Beispiel 2: Synthese von PEI-graft-PEG

Zu einer Lösung aus Methoxy-poly(ethylenglykol)-glycidylether (aus Beispiel 1) (12,0 g; 0,03 mol; $M_w = 400$ g/mol) in 10 ml Methanol wurde eine Lösung aus Polyethylenimin (Aldrich, $M_w = 40000$ g/mol, 14,9 g, 0,0006 mol) in 30 ml Methanol gegeben. Die homogene Mischung wurde 12 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch durch Dialyse gegen Wasser (Dialyseschlauch ZelluTrans von Roth, MWCO 40006000 g/mol) aufgereinigt. Das resultierende Pfropfcopolymer wurde durch Gefriertrocknung isoliert.

Beispiel 3: Synthese von PEI-graft-PEG

5 Zu einer Lösung aus Methoxy-poly(ethylenglykol)-glycidylether) (aus Beispiel 1) (10,0 g; 0,025 mol; Mw = 400 g/mol) in 10 ml Methanol wurde eine Lösung aus Polyethylenimin (Aldrich, Mw = 40000 g/mol, 20,0 g, 0,0005 mol) in 30 ml Methanol gegeben. Die homogene Mischung wurde 12 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch durch Dialyse gegen Wasser (Dialyseschlauch ZelluTrans von Roth, MWCO 40006000 g/mol) aufgereinigt. Das resultierende Pfropfcopolymer wurde durch Gefriertrocknung isoliert.

15 Beispiel 4: Synthese von PEI-graft-PEG (PEI-PEG 3)

20 Zu einer Lösung aus Methoxy-poly(ethylenglykol)-glycidylether) (aus Beispiel 1) (0,4 g; 0,001 mol; Mw = 400 g/mol) in 10 ml Methanol wurde eine Lösung aus Polyethylenimin (Aldrich, Mw = 40000 g/mol, 8,0 g, 0,0002 mol) in 30 ml Methanol gegeben. Die homogene Mischung wurde 12 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch durch Dialyse gegen Wasser (Dialyseschlauch ZelluTrans von Roth, MWCO 40006000 g/mol) aufgereinigt. Das resultierende Pfropfcopolymer wurde durch Gefriertrocknung isoliert.

Ausbeute: 74 % d. Th

Beispiel 5: PEI-PEG 7

5 Zu einer Lösung aus Methoxy-poly(ethylenglykol)-
glycidylether) (aus Beispiel 1) (0,88 g; 0,0022 mol;
Mw = 400 g/mol) in 10 ml Methanol wurde eine Lösung
aus Polyethylenimin (Aldrich, Mw = 40000 g/mol,
8,0 g, 0,0002 mol) in 30 ml Methanol gegeben. Die ho-
mogene Mischung wurde 12 h unter Rückfluss gerührt.
10 Anschließend wurde das Reaktionsgemisch durch Dialyse
gegen Wasser (Dialyseschlauch ZelluTrans von Roth,
MWCO 4000-6000 g/mol) aufgereinigt. Das resultierende
Pfropfcopolymer wurde durch Gefriertrocknung iso-
liert.

15

Ausbeute: 90 % d. Th

Beispiel 6: PEI-PEG 14

20 Zu einer Lösung aus Methoxy-poly(ethylenglykol)-
glycidylether) (aus Beispiel 1) (1,76 g; 0,0044 mol;
Mw = 400 g/mol) in 10 ml Methanol wurde eine Lösung
aus Polyethylenimin (Aldrich, Mw = 40000 g/mol,
8,0 g, 0,0002 mol) in 30 ml Methanol gegeben. Die ho-
mogene Mischung wurde 12 h unter Rückfluss gerührt.
25 Anschließend wurde das Reaktionsgemisch durch Dialyse
gegen Wasser (Dialyseschlauch ZelluTrans von Roth,
MWCO 4000-6000 g/mol) aufgereinigt. Das resultierende
Pfropfcopolymer wurde durch Gefriertrocknung iso-
liert.

30

Ausbeute: 82 % d. Th

Beispiel 7: PEI-PEG 20

5 Zu einer Lösung aus Methoxy-poly(ethylenglykol)-
glycidylether) (aus Beispiel 1) (6,00 g; 0,015 Mol;
Mw = 400 g/mol) in 10 ml Methanol wurde eine Lösung
aus Polyethylenimin (Aldrich, Mw = 40000 g/mol,
20,0 g, 0,0005 Mol) in 30 ml Methanol gegeben. Die
homogene Mischung wurde 12 h unter Rückfluss gerührt.
10 Anschließend wurde das Reaktionsgemisch durch Dialyse
gegen Wasser (Dialyseschlauch ZelluTrans von Roth,
MWCO 4000-6000 g/mol) aufgereinigt. Das resultierende
Pfropfcopolymer wurde durch Gefriertrocknung iso-
liert.

15

Ausbeute: 75 % d. Th.

Beispiel 8: PEI-PEG hochmolekular

20 Zu einer Lösung aus Methoxypoly(ethylenglykol)-
glycidylether) (aus Beispiel 1) (4,8 g; 0,012 Mol,
Mw = 400 g/mol) in 10 ml einer wässrigen 0,1 M
NaCl-Lösung wurde eine Lösung aus hochmolekularem Po-
lyethylenimin (Fluka, Mw = 800000 g/mol, 16,0 g einer
25 50% wässrigen Lösung, 1×10^{-5} Mol) in 30 ml einer 0,1
M wässrigen NaCl-Lösung gegeben. Die homogene Mischung
wurde 12 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wur-
de das Reaktionsgemisch durch Dialyse gegen Wasser
(Dialyseschlauch ZelluTrans von Roth, MWCO 4000-6000
30 g/mol) aufgereinigt. Das resultierende Pfropfcopoly-
mer wurde durch Gefriertrocknung isoliert.

Ausbeute: 59 % d. Th.

**Beispiel 9: Herstellung eines Pfropfcopolymers über
Peptidkupplung einer PEG-carbonsäure mit PEI
(PEG-COOH- g-PEI)**

5 In einem 100 ml Dreihalskolben, wurden 0,72 g
PEG600-di-säure (Fluka, $M = 600 \text{ g/mol}$; $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$)
und 575,1 mg N-(3-Dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbo-
10 diimidhydrochlorid (Merck, $3 \cdot 10^{-3} \text{ Mol}$) in 10 ml dest.
Wasser gelöst. Anschließend wurde die Lösung mit
345,3 mg N-Hydroxysuccinimid (Fluka, $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$) ver-
setzt. Nach 10 Minuten wurden 4,0 g Polyethylenimin
(Aldrich, $MW = 40000 \text{ g/mol}$; $1 \cdot 10^{-4} \text{ Mol}$) in 20 ml H_2O
15 zugesetzt und bei 20°C 12 h gerührt. Anschließend
wurde das Reaktionsgemisch durch Dialyse gegen Wasser
(Dialyseschlauch ZelluTrans von Roth, $MWCO 4000-6000$
 g/mol) aufgereinigt. Das resultierende Pfropfcopoly-
mer wurde durch Gefriertrocknung isoliert.

20

Ausbeute: 55 % d. Th.

**Beispiel 10: Blattbildungstests mit den in A herge-
stellten Pfropfcopolymeren**

25

Die Laborblattbildung erfolgte nach dem Rapid-Köthen-
Verfahren. Die Herstellung der Laborblätter erfolgte
nach DIN EN ISO 5269-2: 1998. Der Rapid-Köthen-Labor-
blattbildner besteht aus einer Blattbildungseinrich-
30 tung, den Übertragungselementen und mehreren Vakuum-
Trocknern. Prinzipiell wird aus einer Fasersuspension
auf einem Siebtuch durch Saugwirkung ein kreisrundes

Laborblatt gebildet. Das Blatt wird anschließend unter definierten Bedingungen getrocknet.

5 Die flächenbezogene Masse des gebildeten Blattes beträgt $75 \pm 2 \text{ g/m}^2$ otro (ofentrocken), das bedeutet, dass ein Blatt eine Masse von $2,36 \text{ g} \pm 0.06 \text{ g}$ aufweist.

10 Der für die Untersuchungen eingesetzte Zellstoff war nichtvorgetrockneter Fichtensulfit-Zellstoff (Zellstofffabrik Mannheim) mit einem Mahlgrad von 15 SR.

15 Zur Herstellung der Laborblätter wurde eine Zellstoff-Suspension mit einer Stoffdichte von 0,236 % verwendet. Die zu untersuchenden Chemikalien wurden in einer 2,5%igen Lösung einem Liter der Zellstoff-Suspension zugegeben, bis Konzentrationen von 3,6 und 9 kg/t eingestellt waren. Die Reaktionszeit betrug unter konstantem Rühren stets 2 min, danach erfolgte
20 die Laborblattbildung nach dem genannten Verfahren. Zur Untersuchung wurden die Laborblätter auf Normbedingungen (23°C , 50 % rel. Feuchte) klimatisiert (DIN EN 20187 1993).

25 Die Festigkeit (Bruchkraft) von Papier ist die beim Zugversuch gemessene Kraft im Augenblick des Bruches der Probe. Um Schwankungen der flächenbezogenen Masse zu minimieren, wird aus der Bruchkraft die Reißlänge nach folgender Formel ermittelt: Reißlänge = $10^6 \times$
30 Bruchkraft/(flächenbezogene Masse x Streifenbreite x Erdbeschleunigung) [m].

Die verwendeten Proben hatten eine Breite von 15 mm, die freie Einspannlänge betrug 100 mm. Die Prüfung erfolgte in Anlehnung an DIN EN ISO 1924-2 1994-04. Nassbruchlasten wurden an Papieren geprüft, die zuvor
5 30 s in destilliertes Wasser getaucht wurden (DIN ISO 3781 1994-10).

Zur Bestimmung der relativen Nassfestigkeit wurde das Verhältnis der Reißlänge im feuchten Zustand zur tro-
10 cken Reißlänge gebildet:

Rel. Nassfestigkeit = Bruchkraft (nass) / Bruchkraft
(trocken) x 100 (%)

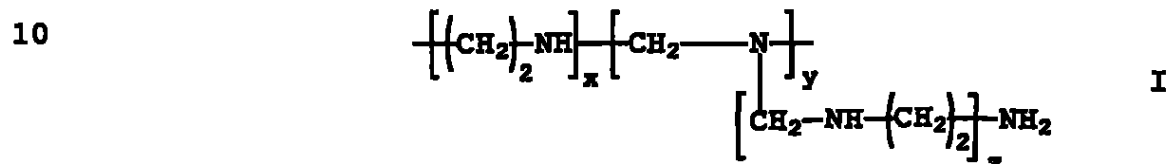
Die Ergebnisse der nach den Beispielen 2 bis 9 herge-
stellten Chemikalien sind im Vergleich zu einem Stan-
dard Nassfestmittel (PAAE) am Laborblatt getestet
worden und in den Figuren 1 bis 4 und der Tabelle 1
dargestellt.

Tabelle 1

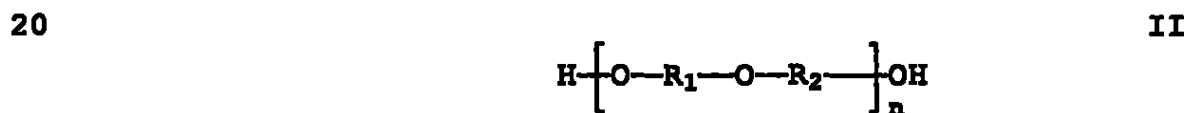
	Dosier- menge (kg/t)	Flächenbezo- gene Masse (g/m ²)	Reißlänge Trocken (m)	Reißlänge Nass (m)	Relative Nassfes- tigkeit (%)
PAAE	3	78,0	5012	635	12,7
	6	79,0	5304	955	18,0
	9	78,0	5456	1088	19,9
Beispiel 2	3	77,1	4832	167	3,4
	6	77,1	5194	508	9,8
	9	76,8	5130	626	12,2
Beispiel 3	3	75,5	5082	213	4,2
	6	77,1	5137	509	9,9
	9	77,1	5075	661	13,0
Beispiel 4	3	76,1	5272	270	5,1
	6	75,8	5122	627	12,2
	9	75,2	5274	789	15,0
Beispiel 5	3	75,5	5040	339	6,7
	6	72,9	5142	686	13,3
	9	74,8	5366	731	13,6
Beispiel 6	3	74,8	5274	327	6,2
	6	74,5	5164	631	12,2
	9	77,4	5409	753	13,9
Beispiel 7	3	77,1	5024	281	5,6
	6	75,5	5283	599	11,3
	9	76,4	4996	643	12,9
Beispiel 8	3	75,2	4990	347	7,0
	6	75,8	5332	655	12,3
	9	75,8	5463	805	14,7
Beispiel 9	3	75,2	5444	484	8,9
	6	74,5	5762	800	13,9
	9	75,2	5588	1027	18,4

Patentansprüche

- 5 1. Papiererzeugnis mit erhöhter relativer Nassreißfestigkeit und Weichheit enthaltend Cellulosefasern, die mit einem Ppropfcopolymer aus einem Polyethylenimin-Segment der allgemeinen Formel I



15 wobei x, y und z so gewählt sind, dass die Molmasse im Bereich von 1000 bis 2000000 D liegt, sowie mindestens einem Polyalkylenoxid- und/oder mindestens einem Polyalkylenglykol-Segment der allgemeinen Formel II



25 mit R₁ und R₂ unabhängig voneinander C₁-C₁₂-Alkyl und n so gewählt ist, dass dessen Molmasse im Bereich von 350 bis 2000000 D liegt, vernetzt sind.

- 30 2. Papiererzeugnis nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Ppropfcopolymer ein Rückgrat aus Polyethylenimin und Pfröpfe aus mindestens einem Polyalkylenoxid und/oder mindestens einem Polyalkylenglykol aufweist.

3. **Papiererzeugnis nach Anspruch 1,**

dadurch gekennzeichnet, dass das Pfröfcpolymer
ein Rückgrat aus mindestens einem Polyalkylen-
oxid und/oder mindestens einem Polyalkylenglykol
und Pfröpfe aus Polyethylenimin aufweist.
5

4. **Papiererzeugnis nach einem der vorhergehenden**
Ansprüche,
10

dadurch gekennzeichnet, dass das Polyethylenimin
linear ist.

5. **Papiererzeugnis nach einem der vorhergehenden**
Ansprüche,
15

dadurch gekennzeichnet, dass das Polyethylenimin
verzweigt ist.

6. **Papiererzeugnis nach einem der vorhergehenden**
Ansprüche,
20

dadurch gekennzeichnet, dass das Polyethylenimin
eine Molmasse im Bereich von 20000 bis 1000000 D
aufweist.
25

7. **Papiererzeugnis nach einem der vorhergehenden**
Ansprüche,
30

dadurch gekennzeichnet, dass das Polyalkylengly-
kol Polyethylenglykol ist.

8. Papiererzeugnis nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

5

dadurch gekennzeichnet, dass das Polyalkylenoxid Polyethylenoxid ist.

9. Papiererzeugnis nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

10

dadurch gekennzeichnet, dass das Polyalkylenglykol und/oder das Polyalkylenoxid eine Molmasse im Bereich von 350 bis 1000000 D, insbesondere von 350 bis 80000 D aufweist.

15

10. Papiererzeugnis nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

20

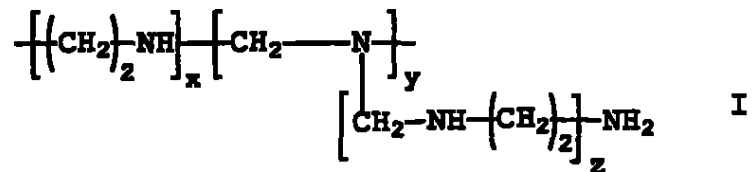
dadurch gekennzeichnet, dass eine terminale Hydroxylgruppe des Polyalkylenoxids und/oder Polyalkylenglykols blockiert ist.

11. Papiererzeugnis nach dem vorhergehenden Anspruch,

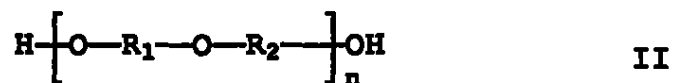
25

dadurch gekennzeichnet, dass die terminale Hydroxygruppe mit einer Methoxy-, Ethoxy-, Propyloxy-, Butyloxy- und/oder Benzyloxy-Gruppe blockiert ist.

12. Verfahren zur Herstellung flächiger Papiererzeugnisse mit erhöhter relativer Nassreißfestigkeit und Weichheit, insbesondere Tissueprodukten, aus einer Zellstoffsuspension, bei dem der Zellstoffsuspension ein Pfropfcopolymer aus einem Polyethylenimin-Segment der allgemeinen Formel I



wobei x, y und z so gewählt sind, dass die Molmasse im Bereich von 1000 bis 2000000 D liegt, sowie mindestens einem Polyalkylenoxid- und/oder mindestens einem Polyalkylenglykol-Segment der allgemeinen Formel II



mit R₁ und R₂ unabhängig voneinander C₁-C₁₂-Alkyl und n so gewählt ist, dass dessen Molmasse im Bereich von 350 bis 2000000 D liegt,

zugemischt wird und/oder das Papiererzeugnis während seiner Herstellung oder nachträglich mit dem Pfropfcopolymer behandelt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 12,

dadurch gekennzeichnet, dass das Pfropfcopolymer ein Rückgrat aus Polyethylenimin und Pfropfe aus mindestens einem Polyalkylenoxid und/oder mindestens einem Polyalkylenglykol aufweist.

14. Verfahren nach Anspruch 12,

5

dadurch gekennzeichnet, dass das Pffropfcopolymer ein Rückgrat aus mindestens einem Polyalkylenoxid und/oder mindestens einem Polyalkylenglykol und Pfröpfe aus Polyethylenimin aufweist.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14,

10

dadurch gekennzeichnet, dass als Polyalkylenglykol Polyethylenglykol eingesetzt wird.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 15,

15

dadurch gekennzeichnet, dass als Polyalkylenoxid Polyethylenoxid eingesetzt wird.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 16,

20

dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Polyethylenimin, bezogen auf die Ausgangsverbindungen, größer als 50 Gew.-% ist.

18. Verfahren nach Anspruch 17,

25

dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Polyethylenimin, bezogen auf die Ausgangsverbindungen, größer als 80 Gew.-% ist.

30

19. Verfahren nach Anspruch 17 oder 18,

dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Polyethylenimin, bezogen auf die Ausgangsverbindun-

gen, größer als 90 Gew.-% ist.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 19,

5 dadurch gekennzeichnet, dass eine terminale Hydroxylgruppe des Polyalkylenoxids und/oder Polyalkylenglykols blockiert wird.

10 21. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch,

dadurch gekennzeichnet, dass zur Blockierung eine Methoxy-, Ethoxy-, Propyloxy-, Butyloxy- und/oder Benzyloxy-Gruppe eingesetzt wird.

15 22. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 21,

dadurch gekennzeichnet, dass eine freie terminale Hydroxygruppe des Polyalkylenoxids und/oder Polyalkylenglykols mit einem Epihalogenhydrin in einen Polyethylenglykolglycidylether überführt wird, der über die Amingruppen an das Polyethylenimin gepfropft wird.

20

23. Verwendung der Papiererzeugnisse nach einem der Ansprüche 1 bis 11 als Tissue-Produkt.

25

Fig. 1

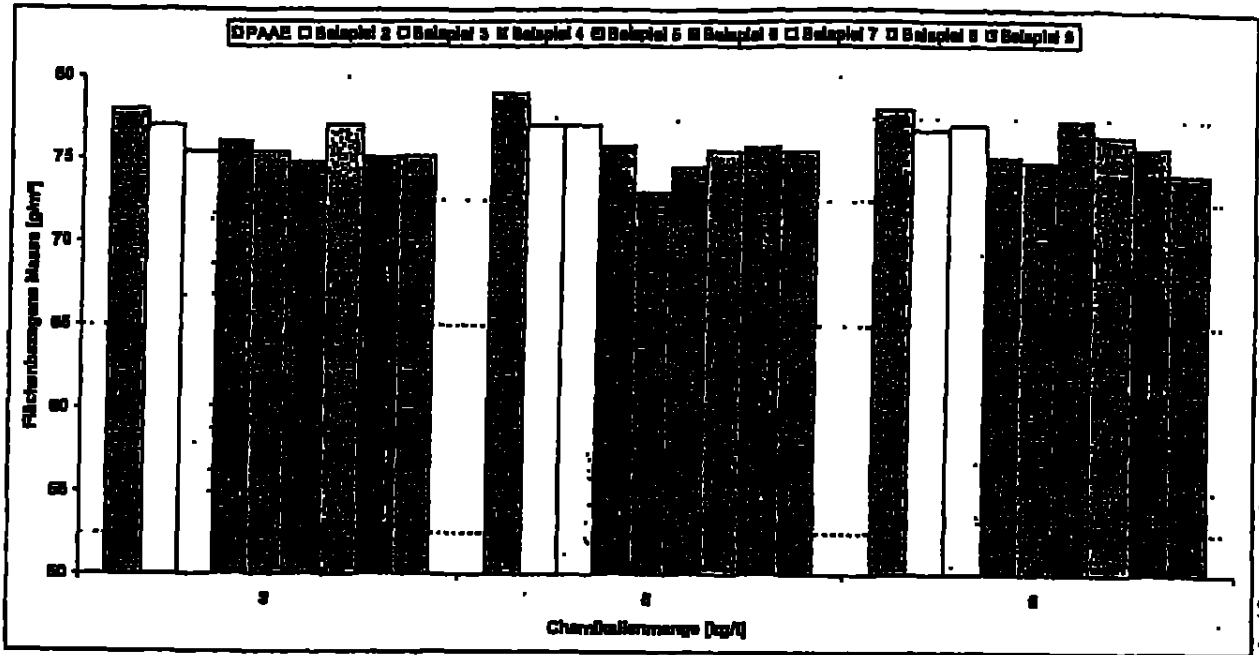


Abb.1: Flächenbezogene Masse

Fig. 2

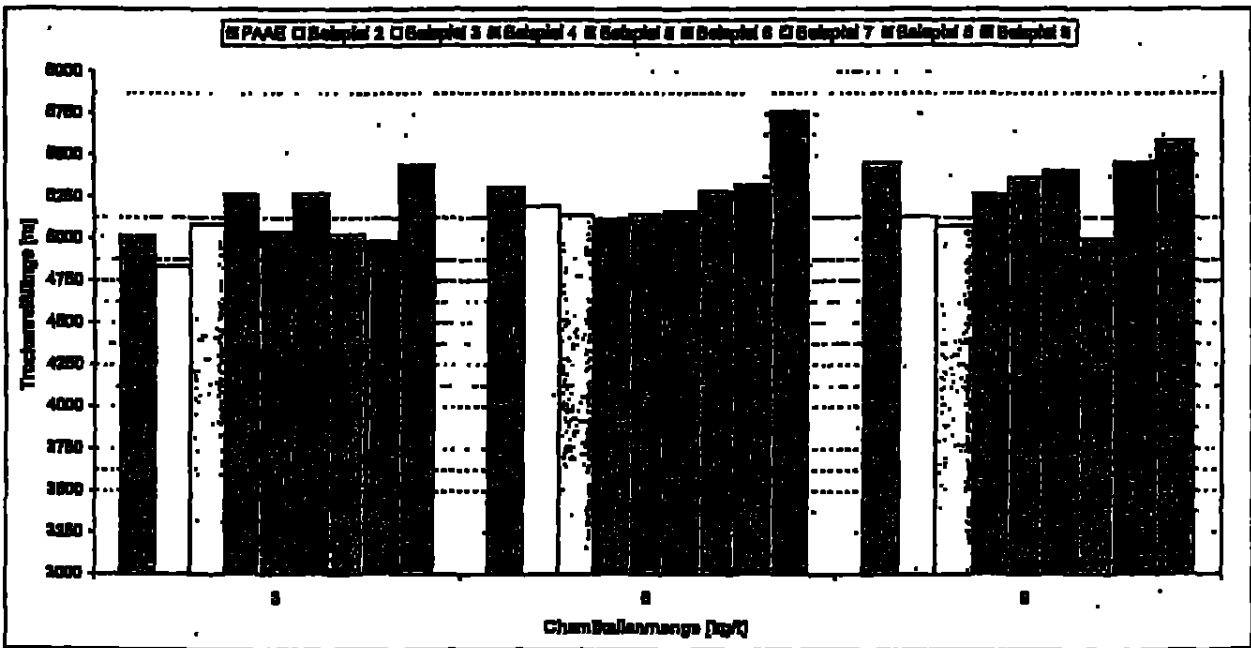


Abb. 2: Reißlänge trocken

Fig. 3

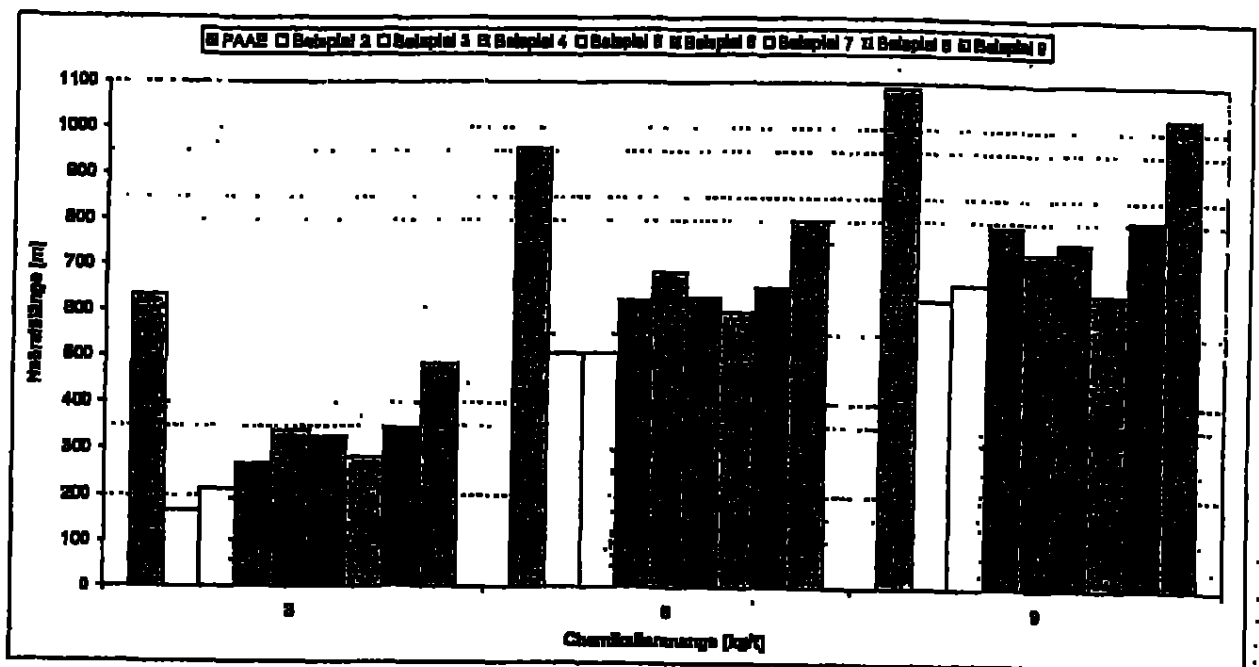


Abb. 3: Reislänge nass

Fig. 4

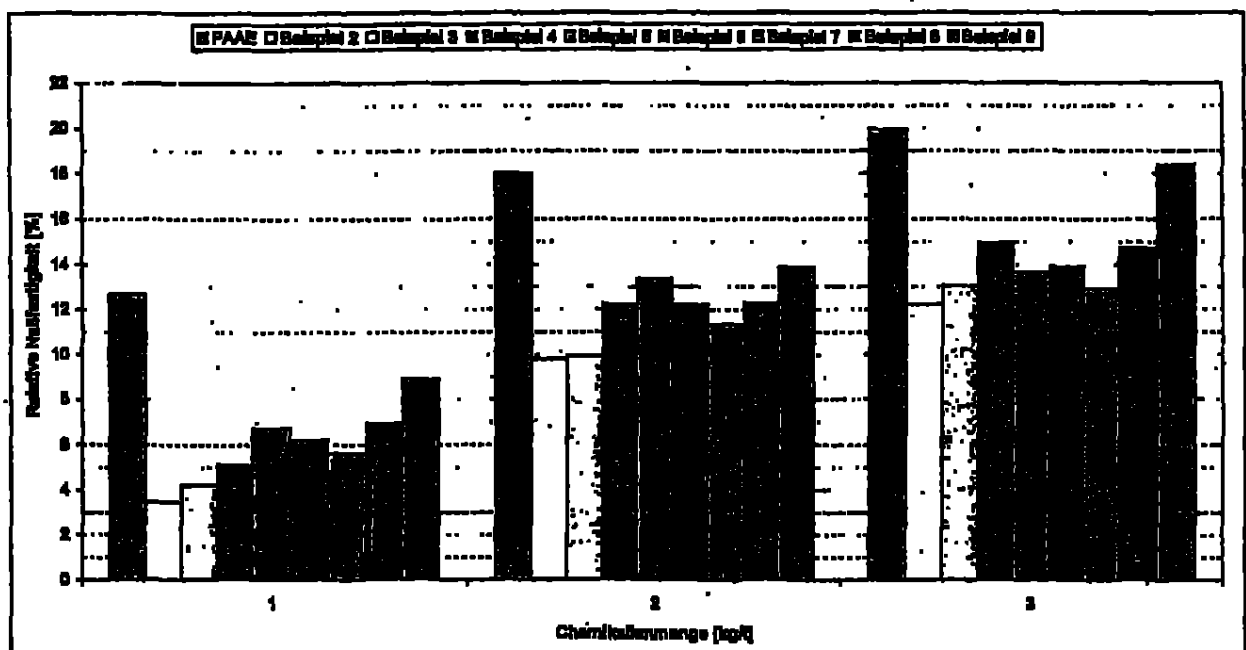


Abb. 4: Relative Nassfestigkeit

International Application No.
PCT/EP2005/007962

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
D21H21/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
D21H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 698 14 359 T2 (BAYER CORP., PITTSBURGH) 25 March 2004 (2004-03-25) cited in the application page 2, paragraph 1 - paragraph 3 page 3, paragraph 11 - paragraph 12 page 4, paragraph 16 page 5, paragraph 20	1-23
A	DE 199 09 835 A1 (SCA HYGIENE PRODUCTS GMBH) 7 September 2000 (2000-09-07) page 4, line 44 - line 45	1-23
A	WO 00/40639 A (BAYER AKTIENGESellschaft; GASSEN, KARL-RUDOLF; KOENIG, JOACHIM; MEISEL) 13 July 2000 (2000-07-13) cited in the application page 1, line 3 - line 26	1-23
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "8" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 October 2005

Date of mailing of the international search report

22/11/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 6610 Patentkan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax. (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Settele, U

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

41

International Application No
PCT/EP2005/007962

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 196 40 205 A1 (BAYER AG, 51373 LEVERKUSEN, DE) 2 April 1998 (1998-04-02) cited in the application page 2, line 3 - line 23	1-23
P,A	DE 103 46 750 A1 (BASF AG) 21 April 2005 (2005-04-21) claim 14	1-23
P,A	US 2004/149411 A1 (KRUEGER ELLEN ET AL) 5 August 2004 (2004-08-05) page 1, paragraph 1 page 1, paragraph 5 page 1, paragraph 15 - paragraph 19 page 1, paragraph 26 - page 2 page 3, paragraph 45	1-23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/007962

42

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 69814359	T2	25-03-2004	AT 239829 T 15-05-2003
		AU 6262898 A 08-09-1998	
		DE 69814359 D1 12-06-2003	
		EP 0960237 A1 01-12-1999	
		WO 9836127 A1 20-08-1998	
		US 6429253 B1 06-08-2002	
DE 19909835	A1	07-09-2000	EP 1039027 A1 27-09-2000
WO 0040639	A	13-07-2000	DE 19728789 A1 07-01-1999
			US 6576687 B1 10-06-2003
DE 19640205	A1	02-04-1998	AT 210160 T 15-12-2001
		AU 4623597 A 24-04-1998	
		CA 2267256 A1 09-04-1998	
		WO 9814495 A1 09-04-1998	
		EP 0929588 A1 21-07-1999	
		JP 2001501998 T 13-02-2001	
		US 6201060 B1 13-03-2001	
DE 10346750	A1	21-04-2005	WO 2005035872 A1 21-04-2005
US 2004149411	A1	05-08-2004	CA 2447136 A1 19-12-2002
			CN 1531613 A 22-09-2004
			WO 02101144 A1 19-12-2002
			EP 1399623 A1 24-03-2004
			JP 2004529279 T 24-09-2004

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
D21H21/20

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE
Researchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)
D21H

Researchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die researchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 698 14 359 T2 (BAYER CORP., PITTSBURGH) 25. März 2004 (2004-03-25) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Absatz 1 – Absatz 3 Seite 3, Absatz 11 – Absatz 12 Seite 4, Absatz 16 Seite 5, Absatz 20	1-23
A	DE 199 09 835 A1 (SCA HYGIENE PRODUCTS GMBH) 7. September 2000 (2000-09-07) Seite 4, Zeile 44 – Zeile 45	1-23
A	WO 00/40639 A (BAYER AKTIENGESellschaft; GASSEN, KARL-RUDOLF; KOENIG, JOACHIM; MEISEL) 13. Juli 2000 (2000-07-13) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Zeile 3 – Zeile 26	1-23
-/-		

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche
7. Oktober 2005

Abgeschlossen am internationalen Recherchenbericht
22/11/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 8618 Patentbasen 2
NL – 2220 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-8040, Tx. 31 851 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3018

Bevollmächtigter Beauftragter
Settele, U

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Januar 2004)

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 196 40 205 A1 (BAYER AG, 51373 LEVERKUSEN, DE) 2. April 1998 (1998-04-02) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 3 - Zeile 23	1-23
P,A	DE 103 46 750 A1 (BASF AG) 21. April 2005 (2005-04-21) Anspruch 14	1-23
P,A	US 2004/149411 A1 (KRUEGER ELLEN ET AL) 5. August 2004 (2004-08-05) Seite 1, Absatz 1 Seite 1, Absatz 5 Seite 1, Absatz 15 - Absatz 19 Seite 1, Absatz 26 - Seite 2 Seite 3, Absatz 45	1-23

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 69814359 T2	25-03-2004	AT 239829 T AU 6262898 A DE 69814359 D1 EP 0960237 A1 WO 9836127 A1 US 6429253 B1	15-05-2003 08-09-1998 12-06-2003 01-12-1999 20-08-1998 06-08-2002
DE 19909835 A1	07-09-2000	EP 1039027 A1	27-09-2000
WO 0040639 A	13-07-2000	DE 19728789 A1 US 6576687 B1	07-01-1999 10-06-2003
DE 19640205 A1	02-04-1998	AT 210160 T AU 4623597 A CA 2267256 A1 WO 9814495 A1 EP 0929588 A1 JP 2001501998 T US 6201060 B1	15-12-2001 24-04-1998 09-04-1998 09-04-1998 21-07-1999 13-02-2001 13-03-2001
DE 10346750 A1	21-04-2005	WO 2005035872 A1	21-04-2005
US 2004149411 A1	05-08-2004	CA 2447136 A1 CN 1531613 A WO 02101144 A1 EP 1399623 A1 JP 2004529279 T	19-12-2002 22-09-2004 19-12-2002 24-03-2004 24-09-2004

Producto de papel con resistencia relativa a la tensión en húmedo y suavidad aumentadas, método para su producción y uso de dicho producto

La presente invención se refiere a productos de papel planos que tienen resistencia
5 relativa en húmedo y suavidad aumentadas, a un método para la producción de dichos productos y al uso de los productos de papel de este tipo en forma de productos de papel tela. Esto se logra mediante enlazamiento cruzado de las fibras de celulosa contenidas en el producto de papel con un copolímero de injerto catiónico construido sobre la base de segmentos de óxido-de-poliétileno glicol o de poliétileno glicol y
10 segmentos de polietilenoimina.

El mutuo enlazamiento cruzado de fibras de celulosa en el proceso de producción del papel tiene importancia crucial para la calidad y las propiedades del papel producido. Sin adhesivos, las fibras de celulosa forman principalmente tan solo enlaces de hidrógeno en los puntos de intersección. Tal papel no tiene resistencia en húmedo y
15 únicamente muestra una elasticidad o una suavidad limitadas. Por resistencia en húmedo se entiende la resistencia de los papeles en el estado completamente saturado. Con el fin de mejorar la adhesión de las fibras de celulosa entre sí y por ende las propiedades de uso del papel, a nivel mundial se utilizan como agentes de resistencia en húmedo entre otros los adhesivos poliméricos sobre una base de epíclorohidrina o
20 sobre una base de poliacrilamida.

Las fibras de celulosa utilizadas durante la producción de papel están cargadas negativamente. Para un método sencillo y económico de producción de papel conocido por las personas con experiencia en este campo de la técnica, lo más conveniente es que las sustancias químicas de tratamiento, por ejemplo los agentes de resistencia en
25 húmedo, sean adicionados de manera dosificada directamente en la suspensión acuosa de pulpa con la cual luego se produce el papel. A continuación se explica brevemente el proceso industrial de producción del papel tela.

La suspensión acuosa de pulpa se pasa entonces durante el proceso industrial a la(s) cinta(s) de la máquina, allí se forma y se seca parcialmente y pasa luego a la parte seca de la máquina de papel tela. En la parte seca se encuentra el llamado cilindro yanqui calentado por vapor que tiene una temperatura superficial de 80 a 140°C. Además, por encima de éste se pueden disponer una o varias campanas calentadas por gas y a través de dichas campanas se sopla aire caliente sobre la tela de papel. Para este propósito el aire se calienta hasta temperaturas de 200 a 750°C. El proceso de endurecimiento de los agentes de resistencia en húmedo se inicia durante el período de contacto sumamente corto de unos cuantos milisegundos sobre el cilindro y dicho proceso se concluye durante el almacenamiento posterior de la banda terminada de papel tela, el denominado maduramiento posterior.

Con el fin de que un potencial agente de resistencia en húmedo pueda ser absorbido sobre la fibra de celulosa durante la aplicación sobre la suspensión de pulpa, resulta ventajoso que dicho agente sea soluble en agua o dispersable en agua y catiónico, ya que las fibras de celulosa utilizadas durante la producción de papel están cargadas negativamente. Por consiguiente, se considera que en la industria del papel o del papel tela el estado actual de la técnica es el uso como agentes de resistencia en húmedo de polímeros catiónicos basados parcialmente en estructuraciones químicas muy distintas tales como poliamidas o poliacrilamidas. Estos agentes de resistencia en húmedo se normalmente se adicionan en cantidades de 8 a 10 kg/tonelada para papeles tela de uso en el hogar. Las fibras de celulosa del papel o del papel tela se mantienen juntas en el estado seco en la red de una lámina mediante puntos de contacto fibra-fibra basados en enlaces van der Waals o enlaces de hidrógeno. Estos enlaces son muy sensibles al agua, es decir que entre más húmeda se vuelve la tela entonces más se sueltan estos enlaces. Para poder producir los denominados papeles resistentes a la humedad, tales como por ejemplo el papel tela para toallas de cocina o caseras o el papel higiénico, se agregan agentes de resistencia en húmedo cuya tarea es conformar enlaces que al menos temporalmente sean resistentes al agua. De acuerdo con el estado actual de la

técnica, para la producción de papel o de papel tela se encuentran disponibles varios agentes de resistencia en húmedo con base química polimérica, dichos agentes se encuentran descritos en la literatura relevante, como por ejemplo en "Química de la Industria Papelera", Libro 4, Ed. Leo Neimo, páginas 288-301. Predominantemente son
5 utilizadas resinas de formaldehído de melamina (MF) (US 4,461,858) y polímeros catiónicos basados en poliamida-epiclorohidrina (PAE) y poliamidoamina-epiclorohidrina (PAAE) (US 2,926,116, US 2,926,154, US 3,733,290), US 4,566,943, US 4,605,702).

Una desventaja de los agentes de resistencia en húmedo mencionados arriba es, por una parte, que de hecho el papel tratado tiene una resistencia en húmedo aumentada
10 pero al mismo tiempo tiene también una suavidad reducida. La suavidad buscada tiene entonces que lograrse mediante un tratamiento mecánico adicional de la tela. Otra desventaja de los PAEs es el contenido de compuestos orgánicos de halógeno causados en la producción del papel. WO 00/40639 describe un agente de resistencia en húmedo basado en PAE que tiene un bajo contenido de cloro enlazado
15 orgánicamente. Además, en DE 196 40 205 A1 se describen agentes de resistencia en húmedo dispersables en agua basados en poliisocianato, los cuales se obtienen mediante conversión de los componentes iniciales poliisocianato, alcohol poliéter de óxido de polialquileno, de un alcohol poliéter cuaternizado de óxido de aminopolialquileno y eventualmente también otras sustancias auxiliares y aditivos.
20 Además, DE 698 14 359 T2 enseña que por ejemplo la polietilenoimina hace parte de los agentes temporales de resistencia en húmedo.

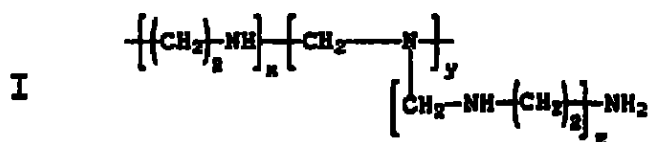
Además, las personas con experiencia en este campo de la técnica saben que los polímeros que tienen un bajo punto de transición vítrea, es decir $\leq RT$, tienen propiedades suaves. DE 689 16 860 describe en detalle un método para la producción
25 de estructuras absorbentes, en el que las estructuras absorbentes son producidas a partir de materias primas mixtas de papel, una de las cuales se trata con un látex que tiene un núcleo elastómero. La suavidad se logra aquí mediante el látex que tiene el bajo punto de transición vítrea. Con el fin de que los látex sean absorbidos en la fibra de

celulosa en el método húmedo, esta última tiene una estructura polimérica basada en polietoxilato oleilo que porta un grupo amonio (trimetilo) funcional cuaternario en el extremo de la cadena etoxilato. En este método, sin embargo, resulta desventajoso el hecho de que los látex suaves sean de una naturaleza hidrofóbica y, por consiguiente, tengan una influencia negativa sobre la capacidad absorbente del papel producido con ellos en una única aplicación de "un solo lote". Por tanto con este método hay que trabajar con varias pulpas de papel, de las cuales tan solo una es tratada con látex. En un paso ulterior, la pulpa de papel tratada con látex se mezcla con una suspensión de fibra no-tratada con el fin de que así se obtenga el efecto de que el papel absorba el agua. WO 96/33310 describe un método para la producción de papel tela crespado suave, el cual se obtiene mediante un proceso de producción especialmente controlado, principalmente mediante tratamiento mecánico.

Por consiguiente, el objeto de la presente invención es desarrollar un agente de resistencia en húmedo que supere los problemas mencionados arriba. La resistencia en húmedo ha de ser aumentada sin afectar negativamente la suavidad. Al mismo tiempo, tampoco la absorción del papel debe ser afectada negativamente. Además, la aplicación de sustancias químicas debe efectuarse de una manera tan sencilla como sea posible y directamente en la pulpa o durante la producción del producto de papel. Se han de evitar los métodos de varias etapas, tales como por ejemplo la mezcla de pulpa tratada con pulpa no-tratada, como se describe por ejemplo en DE 689 16 860 T2. Además, también se ha de evitar el uso de halógenos enlazados orgánicamente en las sustancias químicas de tratamiento.

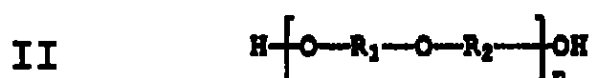
Este objeto se logra mediante el producto de papel que tiene las características de la reivindicación 1 y el método para la producción del producto de papel que tiene las características de la reivindicación 12. Las demás reivindicaciones secundarias revelan desarrollos ventajosos. En la reivindicación 23 se describe el uso del producto de papel de acuerdo con la invención.

De acuerdo con la invención, se proporciona un producto de papel que tiene resistencia relativa en húmedo y suavidad aumentadas, producto que contiene fibras de celulosa que presentan un enlazamiento cruzado con un copolímero de injerto que comprende un segmento de polietilenoimina de la fórmula general I



siendo x, y y z escogidas de tal manera que la masa molar del segmento de polietilenoimina esté entre 1000 y 2000000 dalton,

y también comprende al menos un segmento de óxido-de-polialquileno glicol y/o al menos un segmento de polialquileno glicol de la fórmula general II,



siendo R₁ y R₂ independientemente uno del otro C₁ a C₁₂-alquilo, siendo n escogido de tal manera que la masa molar del óxido-de-polialquileno glicol o de polialquileno glicol esté entre 350 a 2000000 dalton.

Sorprendentemente se encontró que los problemas mencionados arriba pueden ser superados aplicando copolimerización de injerto en la pulpa acuosa de papel que comprende polietilenoimina (PEI) ramificada o lineal en la cual los segmentos de polialquileno glicol o de óxido-de-polialquileno glicol estaban injertados, es decir estaban enlazados cruzadamente con los átomos de N de la PEI mediante enlazamiento covalente. Alternativamente, los problemas mencionados arriba pueden ser superados mediante la aplicación de copolimerización de injerto en la suspensión acuosa de pulpa que comprende segmentos de polialquileno glicol o de óxido-de-polialquileno glicol en los cuales se ha injertado polietilenoimina. Sin embargo, los

problemas mencionados arriba no se superan si se utilizan mezclas de homopolímero de polialquileno glicol y homopolímero de PEI o solamente homopolímero de PEI. El efecto de acuerdo con la invención se logra únicamente mediante la estructura de polímero injertado.

5 Preferiblemente la columna vertebral del copolímero de injerto comprende polietilenoimina, estando enlazados a ésta injertos que comprenden por lo menos un óxido de polialquileno y/o por lo menos un polialquileno glicol. Otra variante dispone que el copolímero de injerto tiene una columna vertebral que comprende por lo menos un óxido de polialquileno y/o por lo menos un polialquileno glicol, estando presentes
10 injertos que comprenden polietilenoimina.

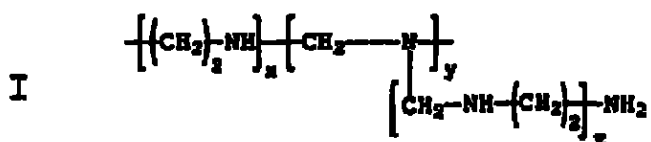
Preferentemente el copolímero de injerto comprende polietilenoimina con una masa molar entre 20000 y 1000000 dalton.

Preferentemente se utiliza polietileno glicol como polialquileno glicol o preferentemente se utiliza óxido de polietileno como óxido de polialquileno. Para esto, ellos tienen
15 preferiblemente una masa molar de 350 a 1000000 dalton, prefiriéndose particularmente de 350 a 80000 dalton.

Preferiblemente se bloquea un grupo terminal hidroxilo del óxido de polialquileno y/o del polialquileno glicol. Preferentemente el grupo terminal hidroxilo se bloquea con un grupo metoxi, etoxi, propiloxi, butiloxi y/o benziloxi. El grupo terminal libre hidroxilo del
20 polialquileno glicol o del óxido de polialquileno es convertido en un grupo reactivo, es decir por reacción con epihalogenhidrina formando un éter de polietileno glicol glicidilo. Los polialquileno glicoles modificados de esta manera forman entonces, mediante reacción química con los grupos amina primarios y secundarios de la polietilenoimina, los copolímeros de injerto que se desean para los productos de papel de acuerdo con la
25 presente invención.

De acuerdo con la invención también se proporciona un método para la producción de productos planos de papel con resistencia relativa en húmedo y suavidad aumentadas a partir de una pulpa de papel, método en el cual a la suspensión de pulpa se le agrega

un copolímero de injerto que comprende un segmento de polietilenoimina de la fórmula general I

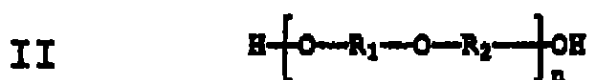


5

siendo x, y y z escogidos de tal manera que la masa molar está entre 1000 y 2000000 dalton,

y también al menos un segmento de óxido-de-polialquileno glicol y/o polialquileno glicol de la fórmula general II

10



siendo R₁ y R₂ independientemente uno del otro C₁ a C₁₂-alquilo y siendo escogido n de tal manera que su masa molar está entre 350 y 2000000 dalton,

15 y/o el producto de papel es tratado durante su producción o posteriormente con el copolímero de injerto.

Los polialquileno glicoles pueden ser acoplados con polietilenoimina por varios métodos con el fin de obtener así los copolímeros de injerto deseados. Sung y colaboradores (Biol. Pharm. Bull. 26(4), 492-500 (2003)) describen la síntesis de polialquileno glicoles injertados en PEI. Para tal fin ellos comienzan en la síntesis de un polietileno glicol (MPEG) que en un lado termina con un grupo metilo y es convertido con epiclorohidrina con efecto básico en un MPEG terminado en epoxi. Este MPEG terminado en epoxi se injerta en la PEI en otro paso ulterior de síntesis, de tal modo que se obtiene un copolímero de injerto. Es posible obtener diferentes estructuras con diferentes grados de injerto y diferentes longitudes de las ramas de injerto mediante la variación de los

25

pesos moleculares del MPEG utilizados y también de la proporción entre el MPEG terminado en epoxi y la PEI.

Otro método para sintetizar copolímeros de injerto basados en polialquileno glicol - polietilenoimina consiste en enlazar, mediante métodos de acoplamiento actualmente conocidos en la química de los péptidos, un ácido carboxílico de polialquileno glicol a los grupos amina primarios o secundarios de la PEI mediante acoplamiento de los enlaces péptidos. Los actuales métodos de acoplamiento, por ejemplo con la ayuda de carbodiimidas, se encuentran descritos por ejemplo en "Aminoácidos, Péptidos, Proteínas", H. Jakubke, H. Jeschkeit, Edición Licenciada para la Imprenta Química, Weinheim, 1982, ISBN 3-527-25892-2. Métodos de acoplamiento más recientes con reactivos de acoplamiento hidrosolubles tales como por ejemplo hidrocloruro de N-(3-dimetilaminopropil)-N'-etilcarbodiimida están descritos por ejemplo en Sheehan y colaboradores (J. Am. Chem. Soc. 95, 875 (1973)), Nozaki y colaboradores (Bull. Chem. Soc. Jpn. 55, 2165 (1982)), y Schmidt y colaboradores (J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1687 (1982)).

Con los métodos mencionados arriba también es posible injertar polietilenoiminas en polietileno glicoles. Esto es posible por ejemplo utilizando polietileno glicoles bifuncionales tales como por ejemplo diácidos de polietileno glicol o éter de polietileno glicol glicidilo.

Se prefieren particularmente los métodos de acoplamiento con activadores que permiten el acoplamiento bajo condiciones acuosas, tales como por ejemplo hidrocloruro de N-(3-dimetilaminopropil)-N'-etilcarbodiimida. El acoplamiento se puede implementar en principio también con solventes anhidros mediante carbodiimidas y carbonil diimidazoles.

El copolímero de injerto mencionado arriba se agrega como aditivo a un producto de papel, en particular a un denominado producto de papel tela. Otros productos de papel a los cuales se les puede agregar el copolímero de injerto descrito son entre otros, papel gráfico, papel periódico, cartón, papel de copia y papeles especiales tales como

por ejemplo billetes o incluso papeles de filtro. El denominado papel tela se diferencia de los papeles normales en particular por su muy reducido peso básico, el cual normalmente es menor de 40 gr/mt².

En general se describen como "papeles tela" o mejor como papeles tela brutos los productos intermedios de una sola capa que proceden de la máquina papelera y comprenden papeles livianos, es decir papeles que son producidos de modo que tengan un peso básico bajo y han sido crespados en seco generalmente en un denominado cilindro yanqui con la ayuda de un raspador de crespado. Los papeles tela brutos de una sola capa sirven para construir papeles tela de varias capas.

Se denominan "productos de papel tela" todos los productos finales de una sola capa o de varias capas que son producidos a partir de papel tela bruto y que están orientados para cubrir las necesidades del usuario final, es decir que son manufacturados con los más variados perfiles de necesidades.

Propiedades típicas de los papeles tela son la buena capacidad para absorber energía de estiramiento, su envolvibilidad, su buena flexibilidad muy similar a una tela, propiedades las cuales a menudo son denominadas suavidad arrugada, suavidad superficial alta, un volumen específico alto con espesor táctil, una capacidad para absorber líquidos tan alta como sea posible y, de acuerdo con la invención, una adecuada resistencia en húmedo y en seco y también una interesante apariencia óptica de la superficie exterior del producto. Debido a estas propiedades, los papeles tela son procesados para convertirlos en productos de papel tela y luego son puestos a disposición del usuario final en las más variadas formas y ensamblajes, por ejemplo como trapos, pañuelos, toallas para el hogar, en particular como toallas para la cocina, como productos higiénicos (por ejemplo como papel higiénico), como telas de papel, como papeles cosméticos o como servilletas.

Para un uso satisfactorio de los productos de papel tela en las más variadas áreas de aplicación y dependiendo del propósito del uso, a menudo se requieren propiedades diferentes y parcialmente contradictorias.

En general los papeles tela se producen actualmente mediante tres métodos distintos.

Estos métodos son:

- el proceso de crespado en húmedo
- el proceso de crespado en seco y
- 5 • el proceso de secado por aire

Estos métodos difieren como resultado de la construcción de la máquina productora de papel. En el caso del proceso de secado por aire, la prensa para drenaje mecánico de la tela de papel es reemplazada por cilindros de circulación a través de los cuales se sopla aire (secado energético). También puede ser diferente la construcción de la denominada parte de la cinta, en la cual es formada y parcialmente drenada la banda continua de papel. La formación de la lámina se puede hacer en una sola cinta (formador de rodillo de pecho), entre dos cintas (formador de envoltura C o de envoltura S), o bien entre una cinta y un fieltro (formador creciente).

A pesar de estas diferencias, todas las plantas tienen una denominada parte constante que está construida de manera similar. La diferencia principal reside en si la entrada del material se opera con una o con varias capas. Si los papeles tela de múltiples capas se producen de acuerdo con el método denominado de múltiples capas entonces algunas unidades, tales como por ejemplo la bomba de entrada de material, tienen que estar presentes cuando el objetivo es que el papel tela terminado tenga capas.

La parte constante de una máquina productora de papel tela comienza con el triturador en el cual se disuelve la pulpa o con una torre apilada en la cual se pueden almacenar hasta varios cientos de metros cúbicos de suspensión de pulpa y termina en la entrada del material. Teniendo en cuenta que en una pluralidad de circulaciones se retornan suspensiones de material-agua desde la máquina hasta distintos puntos de la parte constante, entonces estas circulaciones también pertenecen a la región de la parte constante (por ejemplo agua de la cinta o desechos de la máquina). Si hay que desmenuzar pulpa seca entonces se utilizan trituradores. Esta pulpa generalmente es suministrada por una fábrica externa de pulpa. Cuando la pulpa se produce en la planta

misma (fábrica integrada) o si se procesa papel de desecho, entonces se utilizan torres apiladas. Estas dos materias brutas no se secan en tal caso antes de usar en el papel, sino que tan solo son drenadas hasta una densidad del material de máximo 25% (250 gramos de fibras en 1 litro de agua) con el fin de separar las circulaciones de la máquina productora de papel y la fábrica de pulpa o el procesamiento del papel de desecho.

En la producción de papel tela se pueden utilizar como material de fibra los más variados tipos de pulpa o de papel de desecho. Son utilizadas tanto pulpas de sulfato como también de pulpas de sulfito. El blanqueado se puede implementar sin cloro o con sustancias químicas contenedoras de cloro, tales como por ejemplo hipoclorito. La pulpa es producida generalmente a partir de diferentes maderas (maderas de árboles de hoja caduca y maderas coníferas). También se pueden utilizar otros materiales fibrosos tales como por ejemplo CTMP (Pulpa Química Termo Mecánica - material químico-mecánico de madera). Los materiales fibrosos pueden ser utilizados individualmente o en mezcla. Si se utiliza una entrada de múltiples capas de material, entonces por lo general se utiliza material fibroso diferente en todas las distintas capas. Por consiguiente en las diferentes patas de la parte constante se pueden utilizar diferentes unidades.

El material fibroso tiene influencia tanto sobre las unidades utilizadas en la parte constante de la máquina papelera como también sobre el punto de la adición dosificada de las sustancias químicas que se emplean. Dependiendo del tipo de fibra hay que usar por ejemplo más o menos unidades de limpieza (limpiador de material grueso, limpiador, clasificador a presión, etc.). También los refinadores se utilizan de distintos modos según el tipo de fibras.

La producción de papel es ayudada, mejorada o controlada mediante la utilización de sustancias químicas. Normalmente se distingue para ello entre sustancias químicas de procesamiento, sustancias químicas funcionales, sustancias químicas de recubrimiento para el cilindro yanqui y sustancias químicas para limpieza.

Las sustancias químicas de procesamiento son entre otras reguladores del pH, desespumantes, auxiliares de retención y de floculación para mejorar la retención de la fibra durante la formación de la lámina o para coagular las fibras en un filtro de disco o una microflotación, fijadores de materiales perjudiciales para unir partículas indeseadas en el sistema y también biocidas para combatir las bacterias y evitar la formación de limo.

Las sustancias químicas funcionales sirven entre otras cosas como agentes de resistencia en húmedo para aumentar la resistencia del papel tela húmedo, como agentes de resistencia seca para aumentar la resistencia del papel tela seco, como suavizantes/desenlazantes para mejorar la suavidad superficial o para reducir la rigidez del papel tela, y también como colorantes y blanqueadores ópticos para aumentar el grado de blancura.

Las sustancias químicas de recubrimiento para el cilindro yanqui se utilizan entre otras cosas para controlar la adhesión del papel tela sobre el cilindro yanqui, pudiendo variar el número de sustancias químicas utilizadas normalmente entre una y por ejemplo cinco.

Las sustancias químicas apropiadas para la limpieza son entre otras los ácidos orgánicos e inorgánicos y las sodas caústicas. Ellas se utilizan normalmente para la limpieza de las cintas y de los fieltros de la máquina papelera.

La ubicación en que se utilizan dentro de la máquina papelera las sustancias químicas de este tipo y por consiguiente también la ubicación de los copolímeros de injerto empleados de acuerdo con la invención como agentes de resistencia en húmedo puede ser muy diferente. Normalmente, sin embargo, está previsto que las sustancias químicas funcionales y por consiguiente los copolímeros de injerto descritos sean introducidos dosificadamente en un punto en el cual se efectúe un buen mezclado con la suspensión de fibra inmediatamente después de la adición dosificada. Puntos apropiados de la máquina papelera son entonces por consiguiente entre otros el mezclador rápido, la caja de nivel de materiales o los tubos de conexión que están

directamente frente a las bombas. Otras posibles ubicaciones para la adición se encuentran situadas tanto en la parte húmeda de la máquina papelera, al final de la parte de la cinta, frente o dentro de la parte prensado, y también en la parte seca dispuestos después de la parte de prensado. Además también existe la posibilidad de aplicar sustancias químicas de tratamiento, tales como por ejemplo agentes de resistencia química, mediante atomización o rociado sobre el cilindro yanqui. La adición de tales sustancias químicas de tratamiento también se puede efectuar sobre el rodillo Pope con la producción de una película de agente de tratamiento que posteriormente se transfiere a la tela de papel durante el proceso de enrollado. Las sustancias químicas de tratamiento se pueden agregar también dentro de las máquinas dobladoras o dentro de las máquinas procesadoras, sobre las capas externas del papel tela o del producto de papel tela.

El punto de adición dosificada no solamente depende de las unidades contenidas en la parte constante, sino también del material fibroso que está siendo usado, de la calidad del agua de procesamiento (valor pH, dureza de agua, conductividad, etc.) y además del uso de las distintas sustancias químicas en la misma máquina papelera. Si, por ejemplo, se están usando agentes de resistencia en húmedo conjuntamente con agentes de resistencia en seco y/o suavizantes, entonces hay que asegurarse de que las dos o las tres sustancias químicas pueden ser absorbidas en la fibra y el punto de adición dosificada debe escogerse de tal manera que las sustancias químicas no puedan reaccionar unas con otras antes de que se fijen las fibras.

También el tiempo de reacción con el material fibroso puede tener diferentes duraciones. De ahí que el punto de adición dosificada pueda ser movido para que este más próximo o más distante de la entrada del material de acuerdo con el material fibroso que se utilice.

Si las sustancias químicas que se están usando son sensibles al esfuerzo cortante, entonces hay que asegurarse que entre el punto de adición dosificada y la entrada del

material no esté ubicada ninguna unidad en la cual la sustancia química pueda ser arrancada de las fibras.

El objeto de la invención se explica a continuación en más detalle haciendo referencia a los siguientes ejemplos, sin que por ello el objeto de la invención se limite a los ejemplos mostrados aquí.

La Figura 1 muestra el peso básico de los copolímeros de injerto producidos de acuerdo con los ejemplos en comparación con un agente de resistencia en húmedo del estado de la técnica.

La Figura 2 muestra la longitud de rotura en el estado seco de los copolímeros de injerto de acuerdo con los ejemplos 2 a 9 en comparación con un agente de resistencia en húmedo del estado de la técnica.

La Figura 3 muestra la longitud de rotura en el estado húmedo de copolímeros de injerto de acuerdo con los ejemplos 2 a 9 en comparación con un agente de resistencia en húmedo del estado de la técnica.

La Figura 4 muestra la humedad húmeda relativa de los copolímeros de injerto de acuerdo con los ejemplos 2 a 9 en comparación con un agente de resistencia en húmedo del estado de la técnica.

Ejemplo 1: Síntesis de éter de metoxi-poli(etilenoglicol)-glicidilo terminado en epoxi (MPEG).

Se añadió éter monometílico de polietilenoglicol (Fluka, 35 gr; $M = 350$ gr/mol; 0.1 mol) a una mezcla que contenía epiclorohidrina (Aldrich, 27.76 gr; 0.3 mol; $M = 92.53$ gr/mol, punto de ebullición: $115 - 117^\circ$), hidróxido de sodio (3.2 gr; 0.08 mol; $M = 40$ gr/mol) y agua (0.5 ml) y se calentó durante 16 horas a 60°C bajo una atmósfera de argón. Posteriormente tuvo lugar calentamiento durante 1.5 horas a 90°C .

La mezcla de reacción se disolvió en 150 ml de cloroformo y se mezcló con 100 ml de agua. Añadiendo fosfato dihidrógeno de sodio (NaH_2PO_4) se ajustó la fase acuosa en un valor pH de 7. El material sólido precipitado fue filtrado y descargado. Después de separar la fase acuosa, se lavó dos veces la fase orgánica con 50 ml de agua y

posteriormente se secó con sulfato de sodio. Posteriormente el cloroformo fue retirado por destilación al vacío. El residuo de epiclorohidrina que permanecía en el producto fue retirado en alto vacío a 10^{-2} - 10^{-3} mbar. Con el fin de verificar la eliminación total de epiclorohidrina se calentó una muestra en el medio acuoso básico y luego se acidificó con ácido nítrico y se mezcló con nitrato de plata. El resultado de la prueba fue negativo (no hubo precipitación alguna de cloruro de plata), lo cual quiere decir que no hay halógeno presente en el producto.

Ejemplo 2: Síntesis de PEG injerto de PEI

A una solución de éter de metoxi-poli(etilenoglicol)-glicidilo (del Ejemplo 1) (12.0 gr, 0.03 mol; peso molecular = 400 gr/mol) en 10 ml de metanol le fue agregada una solución de polietilenoimina (Aldrich, peso molecular = 40000 gr/mol, 14.9 gr, 0.0006 mol) en 30 ml de metanol. La mezcla homogénea se agitó durante 12 horas bajo reflujo. Posteriormente la mezcla de reacción se purificó mediante diálisis contra agua (manguera de diálisis ZelluTrans de Roth, MWCO 4000 - 6000 gr/mol). El copolímero de injerto resultante se aisló mediante secado por congelamiento.

Ejemplo 3: Síntesis de PEG injerto de PEI

A una solución de éter de metoxi-poli(etilenoglicol)-glicidilo (del Ejemplo 1) (10.0 gr; 0.025 mol; peso molecular = 400 gr/mol) en 10 ml de metanol le fue agregada una solución de polietilenoimina (Aldrich, peso molecular = 40000 gr/mol, 20.0 gr, 0.0005 mol) en 30 ml de metanol. La mezcla homogénea se agitó durante 12 horas bajo reflujo. Posteriormente la mezcla de reacción se purificó mediante diálisis contra agua (manguera de diálisis ZelluTrans de Roth, MWCO 4000 - 6000 gr/mol). El copolímero de injerto resultante se aisló mediante secado por congelamiento.

Ejemplo 4: Síntesis de PEG injerto de PEI (PEG-PEI 3)

A una solución de éter de metoxi-poli(etilenoglicol)-glicidilo (del Ejemplo 1) (0.4 gr, 0.001 mol; peso molecular = 400 gr/mol) en 10 ml de metanol le fue agregada una solución de polietilenoimina (Aldrich, peso molecular = 40000 gr/mol, 8.0 gr, 0.0002 mol) en 30 ml de metanol. La mezcla homogénea se agitó durante 12 horas bajo reflujo.

Posteriormente la mezcla de reacción se purificó mediante diálisis contra agua (manguera de diálisis ZelluTrans de Roth, MWCO 4000 - 6000 gr/mol). El copolímero de injerto resultante se aisló mediante secado por congelamiento.

Rendimiento: 74% del teórico.

5 **Ejemplo 5: PEG-PEI 7**

A una solución de éter de metoxi-poli(etilenoglicol)-glicidilo (del Ejemplo 1) (0.88 gr; 0.0022 mol; peso molecular = 400 gr/mol) en 10 ml de metanol le fue agregada una solución de polietilenoimina (Aldrich, peso molecular = 40000 gr/mol, 8.0 gr, 0.0002 mol) en 30 ml de metanol. La mezcla homogénea se agitó durante 12 horas bajo reflujo.

10 Posteriormente la mezcla de reacción se purificó mediante diálisis contra agua (manguera de diálisis ZelluTrans de Roth, MWCO 4000 - 6000 gr/mol). El copolímero de injerto resultante se aisló mediante secado por congelamiento.

Rendimiento: 90% del teórico.

Ejemplo 6: PEG-PEI 14

15 A una solución de éter de metoxi-poli(etilenoglicol)-glicidilo (del Ejemplo 1) (1.76 gr; 0.0044 mol; peso molecular = 400 gr/mol) en 10 ml de metanol le fue agregada una solución de polietilenoimina (Aldrich, peso molecular = 40000 gr/mol, 8.0 gr, 0.0002 mol) en 30 ml de metanol. La mezcla homogénea se agitó durante 12 horas bajo reflujo.

Posteriormente la mezcla de reacción se purificó mediante diálisis contra agua
20 (manguera de diálisis ZelluTrans de Roth, MWCO 4000 - 6000 gr/mol). El copolímero de injerto resultante se aisló mediante secado por congelamiento.

Rendimiento: 82% del teórico.

Ejemplo 7: PEG-PEI 20

A una solución de éter de metoxi-poli(etilenoglicol)-glicidilo (del Ejemplo 1) (6.0 gr; 0.015
25 mol; peso molecular = 400 gr/mol) en 10 ml de metanol le fue agregada una solución de polietilenoimina (Aldrich, peso molecular = 40000 gr/mol, 20.0 gr, 0.0005 mol) en 30 ml de metanol. La mezcla homogénea se agitó durante 12 horas bajo reflujo. Posteriormente la mezcla de reacción se purificó mediante diálisis contra agua

(manguera de diálisis ZelluTrans de Roth, MWCO 4000 - 6000 gr/mol). El copolímero de injerto resultante se aisló mediante secado por congelamiento.

Rendimiento: 75% del teórico.

Ejemplo 8: PEG-PEI molecular elevado

5 A una solución de éter de metoxi-poli(etilenoglicol)-glicidilo (del Ejemplo 1) (4.8 gr; 0.012 mol; peso molecular = 400 gr/mol) en 10 ml de una solución acuosa de NaCl de 0.1 M le fue agregada una solución molecular alta de polietilenoimina (Fluka, peso molecular = 80000 gr/mol, 16.0 gr de una solución acuosa al 50%, 1×10^{-5} mol) en 30 ml de una solución acuosa de NaCl de 0.1 M. La mezcla homogénea se agitó durante 12 horas
10 bajo reflujo. Posteriormente la mezcla de reacción se purificó mediante diálisis contra agua (manguera de diálisis ZelluTrans de Roth, MWCO 4000 - 6000 gr/mol). El copolímero de injerto resultante se aisló mediante secado por congelamiento.

Rendimiento: 59% del teórico.

Ejemplo 9: Producción de un copolímero de injerto vía acoplamiento péptido de un ácido carboxílico de PEG con PEI (PEG-COOH-g-PEI)

15 En un matraz de 100 ml de tres cuellos se disolvieron 0.72 gr de PEG600-di-ácido (Fluka, M = 600 gr/mol; 1.2×10^{-3} mol) y 575.1 mg de hidrocloreto de N-(3-dimetilaminopropil)-N'-etilcarbodiimida (Merck, 3×10^{-3} mol) en 10 ml de agua destilada. Posteriormente se mezcló la solución con 345.3 mg de N-hidroxi-succinimida (Fluka,
20 3×10^{-3} mol). Después de 10 minutos se añadieron 4.0 gr de polietilenoimida (Aldrich, peso molecular = 40000 gr/mol; 1×10^{-4} mol) en 20 ml de H₂O y se hizo agitación durante 12 horas a 20°C. Posteriormente la mezcla de reacción fue purificada mediante diálisis contra agua (manguera de diálisis ZelluTrans de Roth, MWCO 4000 - 6000 gr/mol). El copolímero de injerto resultante fue aislado mediante secado por congelamiento.

25 Rendimiento: 55% del teórico.

Ejemplo 10: Prueba de formación de lámina vía los copolímeros de injerto producidos en A

La formación de la lámina en el laboratorio se efectuó de acuerdo con el método rápido de Köthen. La producción de las láminas de laboratorio se efectuó de acuerdo con la norma DIN EN ISO 5269-2: 1998. El formador de lámina rápido de Köthen de laboratorio comprende un dispositivo formador de lámina, los elementos de transición y una pluralidad de secadores al vacío. En principio se forma una lámina circular de laboratorio a partir de una suspensión de fibra en una tela de alambre mediante efecto de succión. La lámina es secada posteriormente bajo condiciones definidas.

El peso básico de la lámina formada es $75 \pm 2 \text{ gr/mt}^2$ (secado al horno), es decir una lámina tiene una masa de $2.36 \pm 0.06 \text{ gr}$.

La pulpa usada para las pruebas fue pulpa de sulfito de madera de abeto no secada previamente (Fábrica de Pulpa de Mannheim) con un grado de batido de 15 SR.

Para producir las láminas de laboratorio se utilizó una suspensión de pulpa con una densidad de material de 0.236%. Las sustancias químicas a ser sometidas a prueba fueron añadidas en una solución del 2.5% a un litro de pulpa hasta establecer concentraciones de 3.6 y 9 kg/t. El tiempo de reacción con agitación constante fue siempre de 2 minutos, luego de lo cual se efectuó la formación de la lámina de laboratorio de acuerdo con el método mencionado. Las láminas de laboratorio fueron acondicionadas a las condiciones normales para la prueba (23°C, 50% humedad relativa)(norma DIN EN 20187 1993).

La resistencia (fuerza de rotura) del papel es la fuerza medida durante la prueba en el momento de rotura de la muestra. Con el fin de minimizar las variaciones en el peso básico, la longitud de rotura se determina a partir de la fuerza de rotura de acuerdo con la siguiente fórmula: longitud de rotura = $10^8 \times \text{fuerza de rotura} / (\text{peso básico} \times \text{ancho de la tira} \times \text{aceleración debida a la gravedad}) [\text{mt}]$.

Las muestras utilizadas tenían un ancho de 15 mm, la longitud agarrada libre fue 100 mm. Las pruebas se realizaron siguiendo la norma DIN EN ISO 1924-2 1994-04. Las cargas de rotura en húmedo fueron sometidas a prueba en papeles que fueron

sumergidos previamente en agua destilada durante 30 segundos (norma DIN ISO 3781 1994-10).

Con el fin de determinar la resistencia relativa en húmedo, se conformó la proporción de la longitud de rotura en el estado húmedo con respecto a la longitud de rotura en seco:

- 5 **Resistencia relativa en húmedo - fuerza de rotura (en húmedo)/fuerza de rotura (en seco) x 100 (%)**

Los resultados de las sustancias químicas producidas de acuerdo con los Ejemplos 2 a 9 fueron sometidos a prueba en comparación con un agente estándar de resistencia en húmedo PAAE) en la lámina de laboratorio y están presentados en las Figuras 1 a 4 y en la Tabla 1.

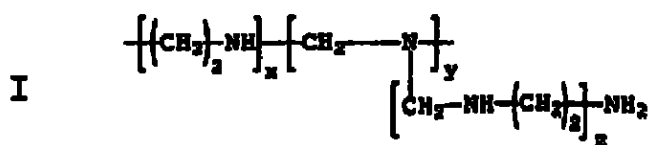
Tabla 1

	Cantidad adicionada (kg/t)	Peso básico (gr/mt ²)	Longitud de rotura en seco (mt)	Longitud de rotura en húmedo (mt)	Resistencia relativa en húmedo (%)
PAAE	3	78.0	5012	635	12.7
	6	79.0	5304	955	18.0
	9	78.0	5456	1088	19.9
Ejemplo 2	3	77.1	4832	167	3.4
	6	77.1	5194	508	9.8
	9	76.8	5130	626	12.2
Ejemplo 3	3	75.5	5082	213	4.2
	6	77.1	5137	509	9.9
	9	77.1	5075	661	13.0
Ejemplo 4	3	76.1	5272	270	5.1
	6	75.8	5122	627	12.2
	9	75.2	5274	789	15.0
Ejemplo 5	3	75.5	5040	339	6.7
	6	72.9	5142	686	13.3
	9	74.8	5366	731	13.6
Ejemplo 6	3	74.8	5274	327	6.2
	6	74.5	5164	631	12.2
	9	77.4	5409	753	13.9
Ejemplo 7	3	77.1	5024	281	5.6
	6	75.5	5283	599	11.3
	9	76.4	4996	643	12.9
Ejemplo 8	3	75.2	4990	347	7.0
	6	75.8	5332	655	12.3
	9	75.8	5463	805	14.7
Ejemplo 9	3	75.2	5444	484	8.9
	6	74.5	5762	800	13.9
	9	75.2	5588	1027	18.4

Reivindicaciones de Patente

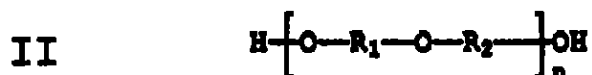
1. Producto de papel que tiene resistencia relativa en húmedo y suavidad aumentadas, el cual contiene fibras de celulosa que están entrelazadas cruzadamente con un polímero de injerto que comprende un segmento de polietilenoimina de la fórmula

general I



siendo escogidas x, y y z de tal manera que la masa molar se encuentra entre 1000 y 2000000 dalton,

y también comprende por lo menos un segmento de óxido-de-polialquileno glicol y/o por lo menos un polialquileno glicol de la fórmula general II,



siendo R₁ y R₂ independientemente uno del otro C₁-C₁₂-alquilo, y siendo escogido n de tal manera que su masa molar se encuentra entre 350 y 2000000 dalton.

2. Producto de papel de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el copolímero de injerto tiene una columna vertebral que comprende polietilenoimina e injertos que comprenden al menos un óxido-de-polialquileno glicol y/o al menos un polialquileno glicol.

3. Producto de papel de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el copolímero de injerto tiene una columna vertebral que comprende por lo

menos un óxido de polialquileno y/o por lo menos un polialquileno glicol e injertos que comprenden polietilenoimina.

4. Producto de papel de acuerdo con una de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que la polietilenoimina es lineal.

5 5. Producto de papel de acuerdo con una de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que la polietilenoimina es ramificada.

6. Producto de papel de acuerdo con una de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que la polietilenoimina tiene una masa molar entre 20000 y 1000000 dalton.

10 7. Producto de papel de acuerdo con una de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que el polialquileno glicol es polietileno glicol.

8. Producto de papel de acuerdo con una de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que el óxido de polialquileno es óxido de polietileno.

15 9. Producto de papel de acuerdo con una de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que el polialquileno glicol y/o el óxido de polialquileno tienen una masa molar que se encuentra entre 350 y 1000000 dalton, en particular entre 350 y 80000 dalton.

20 10. Producto de papel de acuerdo con una de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que el grupo hidroxilo terminal del óxido de polialquileno y/o del polialquileno glicol está bloqueado.

11. Producto de papel de acuerdo con la anterior reivindicación, caracterizado por el hecho de que el grupo hidroxilo terminal está bloqueado con un grupo metoxi, etoxi, propiloxi, butiloxi y/o benziloxi.

25 12. Método para producir a partir de pulpa productos de papel planos que tienen una resistencia relativa en húmedo y una suavidad aumentadas, en particular productos de papel tela, método en el cual se adiciona a la pulpa un copolímero de injerto que comprende un segmento de polietilenoimina de la fórmula general I

- 5 siendo escogidas x, y y z de tal manera que la masa molar se encuentra entre 1000 y 2000000 dalton,
- y también comprende por lo menos un segmento de óxido-de-polialquileno glicol y/o por lo menos un polialquileno glicol de la fórmula general II,

10

siendo R_1 y R_2 independientemente uno del otro C_1 - C_{12} -alquilo, y siendo escogido n de tal manera que su masa molar se encuentra entre 350 y 2000000 dalton.

- 15 y/o el producto de papel es tratado con el copolímero de injerto durante su producción o posteriormente.

13. Método de acuerdo con la reivindicación 12, caracterizado por el hecho de que el copolímero de injerto tiene una columna vertebral que comprende polietilenoimina e injertos que comprenden por lo menos un óxido de polialquileno y/o por lo menos un polialquileno glicol.

20

14. Método de acuerdo con la reivindicación 12, caracterizado por el hecho de que el copolímero de injerto tiene una columna vertebral que comprende por lo menos un óxido de polialquileno y/o por lo menos un polialquileno glicol e injertos que comprenden polietilenoimina.

- 25 15. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 12 a 14, caracterizado por el hecho de que como polialquileno glicol se utiliza polietileno glicol.

16. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 12 a 15, caracterizado por el hecho de que como óxido de polialquileno se utiliza óxido de polietileno.

17. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 12 a 16, caracterizado por el hecho de que la proporción de polietilenoimina con respecto a los compuestos iniciales es mayor de 50% de peso.

5 18. Método de acuerdo con la reivindicación 17, caracterizado por el hecho de que la proporción de polietilenoimina con respecto a los compuestos iniciales es mayor de 80% de peso.

19. Método de acuerdo con la reivindicación 17 o 18, caracterizado por el hecho de que la proporción de polietilenoimina con respecto a los compuestos iniciales es mayor de 90% de peso.

10 20. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 12 a 19, caracterizado por el hecho de que el grupo hidroxilo terminal del óxido de polialquileno y/o del polialquileno glicol está bloqueado.

15 21. Método de acuerdo con la anterior reivindicación, caracterizado por el hecho de que para el mencionado bloqueo se utiliza un grupo metoxi, etoxi, propiloxi, butiloxi y/o benziloxi.

22. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 12 a 21, caracterizado por el hecho de que un grupo hidroxilo terminal del óxido de polialquileno y/o del polialquileno glicol se convierte con una epihalogenhidrina en un éter de polietileno glicol glicídilo, el cual es injertado en la polietilenoimina vía los grupos amina.

20 23. Uso de los productos de papel de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11 como producto de papel tela.

Resumen

La presente invención se refiere a productos de papel planos que tienen una resistencia relativa en húmedo y una suavidad aumentadas, a un método para la producción de dichos productos y también al uso de los productos de papel de este tipo en la forma de productos de papel tela. Esto se logra mediante un enlazamiento cruzado de las fibras de celulosa contenidas en el producto de papel con un copolímero de injerto que se construye sobre la base de segmentos de óxido-de-polietileno glicol o de polietileno glicol y segmentos de polietilenoimina.

Fig. 1

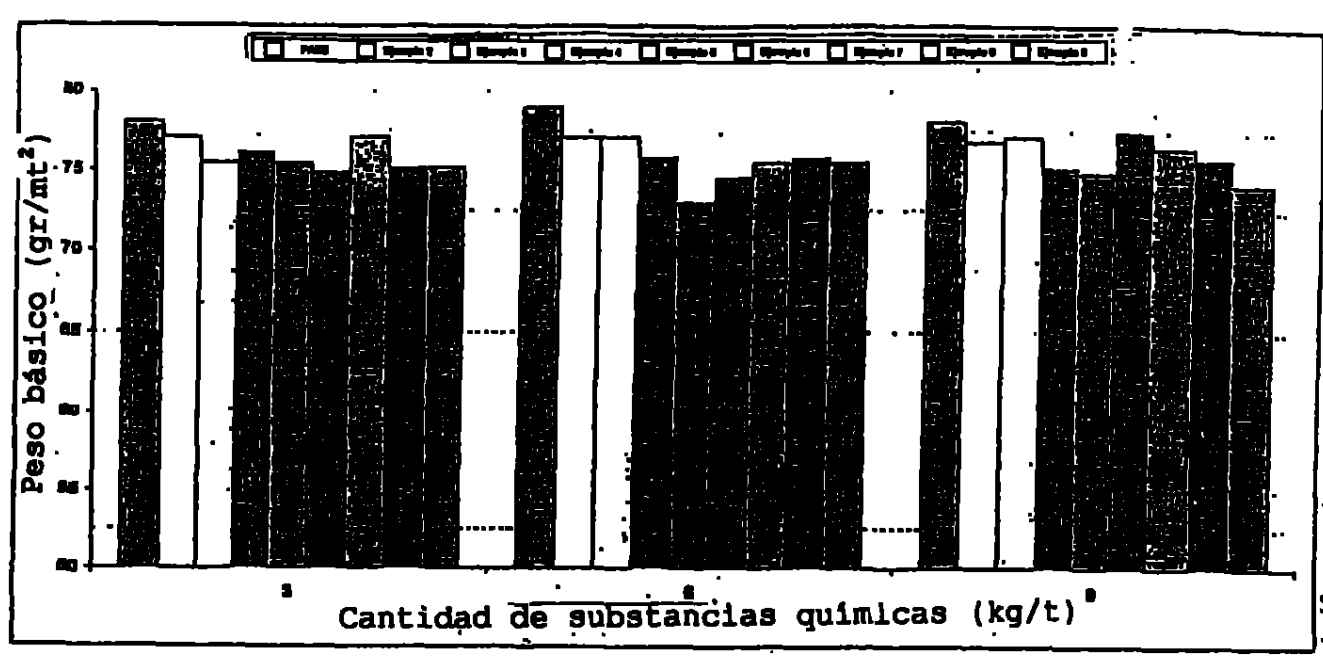


Diagrama 1: Peso básico

Fig. 2

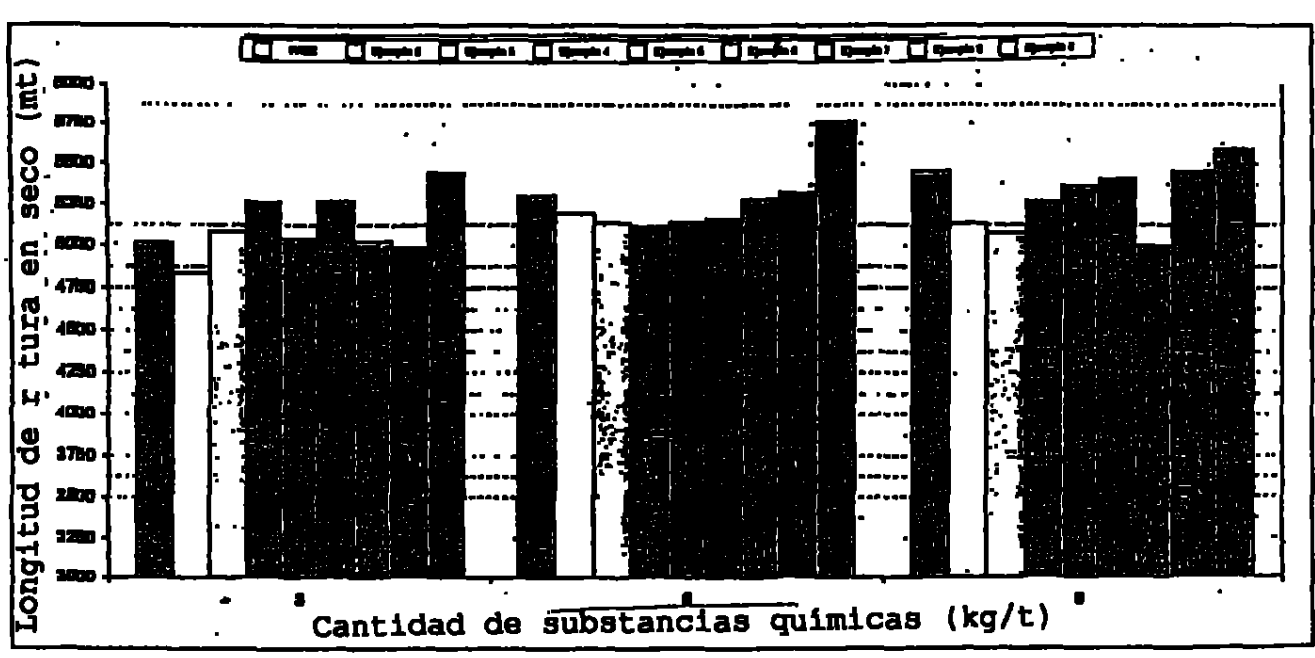


Diagrama 2: Longitud de rotura en seco

Fig. 3

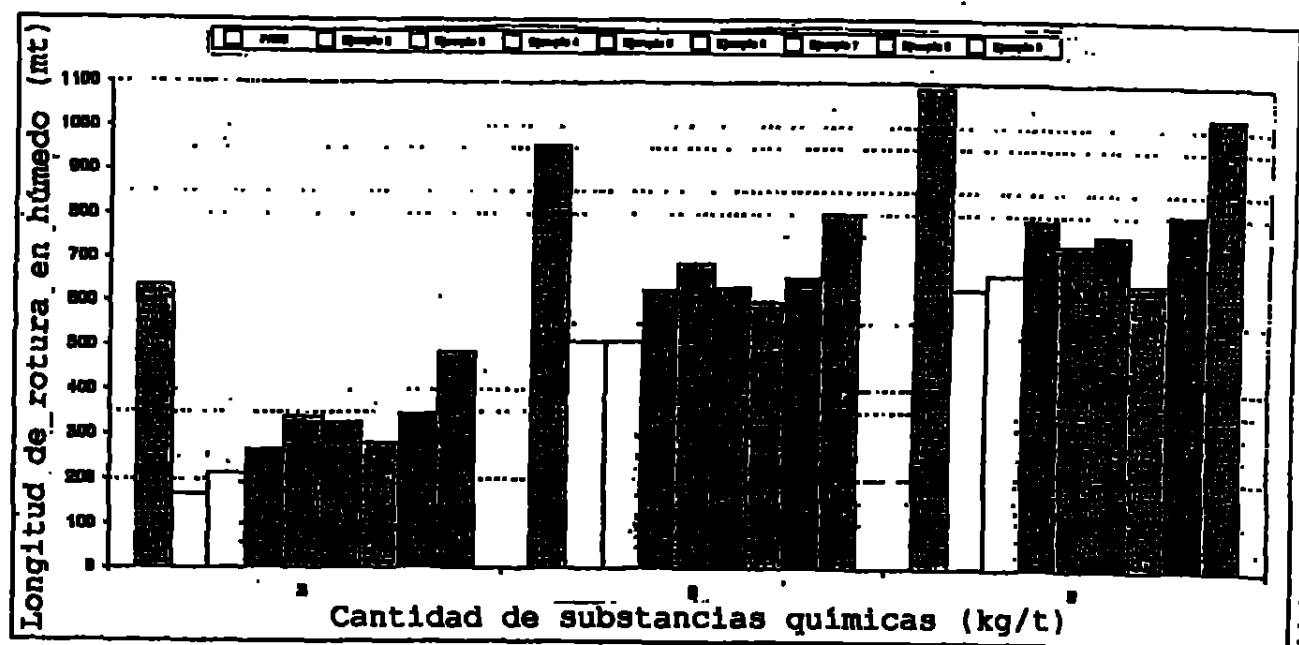


Diagrama 3: Longitud de rotura en húmedo

Fig. 4

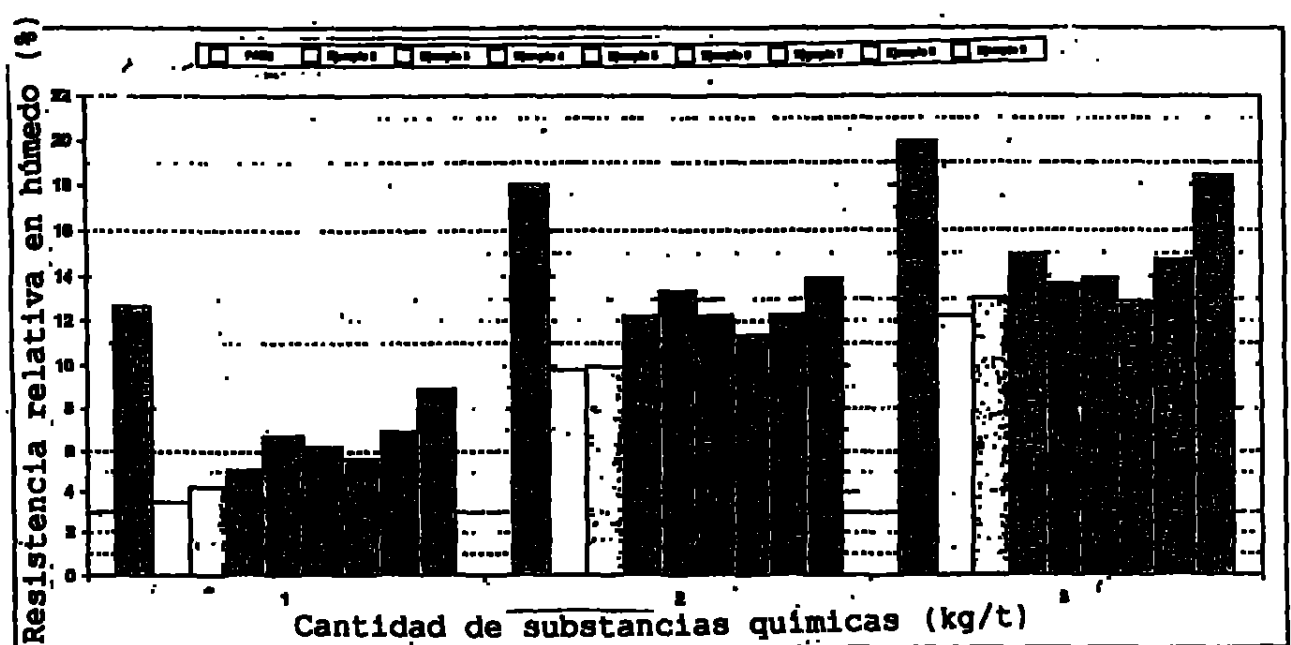


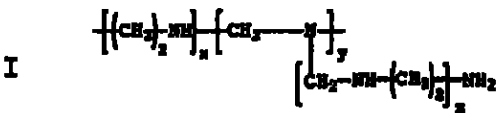
Diagrama 4: Resistencia relativa en húmedo

74
73

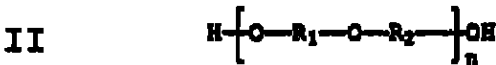
PS Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA		SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISION DE NUEVAS CREACIONES EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION PCT	
(21) N° de solicitud: 029818		(51) int. Cl.: D 21 H 21/20	
22) Fecha de solicitud: 01/02/2007		(71) Solicitante(s) SCA HYGIENE PRODUCTS GMBH	
(30) Prioridad	(31) N° Prioridad	32) Fecha	(33) País
	10 2004 038	05/08/2004	DE
	132.1		
		(72) Inventor(es) JOACHIM STORSBERG, STEFANO BRUZZANO, ANDRE LASCHEWSKY, NATHALIE SIEVERLING, STEPHAN EICHHORN, SIEGFRIED STAPEL	
		(74) Apoderado: DRA. MARGARITA CASTELLANOS A.	
(85) Fecha límite inicio fase nacional: -		(87) Publicación internacional	
(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT		Fecha: 16/02/2006	
Fecha de presentación de la solicitud: 21/07/2005		N° publicación: WO 2006/015698	
N° de solicitud PCT/EP2005/007962			
(54) Título: PRODUCTO DE PAPEL CON RESISTENCIA RELATIVA A LA TENSION EN HÚMEDO Y SUAVIDAD AUMENTADAS, MÉTODO PARA SU PRODUCCIÓN Y USO DE DICHO PRODUCTO			

Reivindicación(es):

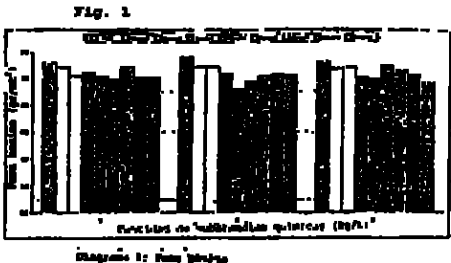
Producto de papel que tiene resistencia relativa en húmedo y suavidad aumentadas, el cual contiene fibras de celulosa que están entrelazadas cruzadamente con un polímero de injerto que comprende un segmento de polietilenoimina de la fórmula general I



siendo escogidas x, y y z de tal manera que la masa molar se encuentra entre 1000 y 2000000 dalton, y también comprende por lo menos un segmento de óxido-de-polialquileno glicol y/o por lo menos un polialquileno glicol de la fórmula general II,



siendo R₁ y R₂ independientemente uno del otro C₁-C₁₂-alquilo, y siendo escogido n de tal manera que su masa molar se encuentra entre 350 y 2000000 dalton.



75
74

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

Date of mailing (day/month/year) 28 October 2005 (28.10.2005)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 059PCT 0867	
International application No. PCT/EP2005/007962	
International filing date (day/month/year) 21 July 2005 (21.07.2005)	
National publication date (day/month/year)	Priority date (day/month/year) 05 August 2004 (05.08.2004)
Applicant FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. et al	

To:
PFENNING, MEINIG & PARTNER GBR Mozartstrasse 17 80336 München ALLEMAGNE
BEINGEGANGEN 07. Nov. 2005 Erl.

1. By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).

2. (If applicable) The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received by the International Bureau under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

3. (If applicable) An asterisk (*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b) (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as the priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

Priority date	Priority application No.	Country or regional Office or PCT receiving Office	Date of receipt of priority document
05 August 2004 (05.08.2004)	10 2004 038 132.1	DE	19 October 2005 (19.10.2005)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. +41 22 338 82 70

Form PCT/IB/304 (January 2004)

Authorized officer

Peter WIMMER (Fax 338 8970)

Facsimile No. (41-22) 338.89.70

Telephone No. +41 22 338 9896

CMN/LKAV

75

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Rad: 07-009818- 00000-0000
Fec: 2007-02-01 14:57:49 Dep. 2020 NUECREACIONES
Tra. 11 PATENTENIA
Evo: 378 FASENACIONAL
As 411 PRESENTACION
Folios: 78



**REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE
PCT**

PATENTE DE INVENCION

☒

MODELO DE UTILIDAD ☐

- ◆ Indicación de que se solicita la concesión de una patente ☒
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☒
- ◆ Descripción de la invención ☒
- ◆ Dibujos de ser estos pertinentes ☒
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☒

COMPLETA ☒

INCOMPLETA ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial ☐
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☐
- ◆ Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño ☐
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☐

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de un Esquema de Trazado ☐
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☐
- ◆ Representación gráfica del esquema trazado ☐
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☐

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐

Claudia M Neiva
Firma Responsable

Fecha _____

Carrera 13.No. 27-00 Piso 5, 7 y 10
Conmutador: 3 82 08 40
Fax: 350 52 20
E-mail: info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia

76

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

Doctor(a)
CASTELLANOS ABONDANO MARGARITA

REFERENCIA	Radicación No.	7 9818
	Solicitud internacional	PCT/EP2005/007962
	Fecha inicio fase nacional	05/03/2007
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	

1983

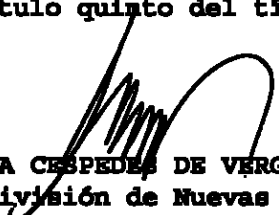
Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante. (Art. 26-k) Decisión 486.

2. La solicitud no contiene el poder debidamente otorgado, con el lleno de los requisitos exigidos por los artículos 63 y subsiguientes del Código de Procedimiento Civil. Adicionalmente, deberá presentar el documento que acredita la existencia y representación legal de la sociedad solicitante, cuando ésta fuere persona jurídica.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única No.10 de 2001.


ALIX CARMONA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la división de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 09 FEB 2007 lerazo