



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 362 396**

51 Int. Cl.:
C09J 129/04 (2006.01)
C09J 179/02 (2006.01)
D21H 17/36 (2006.01)
D21H 17/56 (2006.01)
D21H 21/14 (2006.01)
C08L 79/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08854002 .6**
96 Fecha de presentación : **26.11.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2222811**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.09.2010**

54 Título: **Adhesivos para acresponamiento que comprenden mezclas de resinas de alto y bajo peso molecular.**

30 Prioridad: **28.11.2007 US 946397**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
04.07.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
04.07.2011

73 Titular/es: **NALCO COMPANY**
1601 West Diehl Road
Naperville, Illinois 60563-1198, US

72 Inventor/es: **Grigoriev, Vladimir A. y**
Furman, Gary S.

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 362 396 T3

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

DESCRIPCIÓN

Adhesivos para acresponamiento que comprenden mezclas de resinas de alto y bajo peso molecular.

La presente invención se refiere a un procedimiento de crespado productos de papel en el que una banda de papel se adhiere a un cilindro de crespado usando una composición adhesiva que comprende una mezcla de resinas de poliacrilamida glioxilada de alto y bajo peso molecular, de poliaminoamida reciclada o de poliaminoamida-epihalohidrina, o mezclas de los mismos.

Las propiedades deseadas del pañuelo de papel, incluidas suavidad, volumen, resistencia y absorbancia, se consiguen por medio de un cilindro secador calentado con vapor de tipo Yankee y una cuchilla de tipo rasqueta (*doctor blade*). La banda de fibras húmeda se deshumidifica extensamente en el rodillo de presión al que se transfiere la lámina a la superficie del Yankee. En este momento, la banda de papel tiene una consistencia de, 35-40%. La lámina se seca adicionalmente en el cilindro Yankee caliente hasta obtener una consistencia del 90-97% y se retira con la espátula de tipo rasqueta. La acción mecánica de la rasqueta tiene como resultado una alteración de los enlaces entre fibras y una formación de una estructura de micropliegues dentro de la lámina. Este proceso se denomina acresponamiento.

Con el fin de desarrollar el acresponamiento, la banda de papel se tiene que adherir a la superficie del secador Yankee. La adherencia se proporciona principalmente pulverizando un adhesivo sobre el secador, aunque también se pueden producir contribuciones a la adherencia por los componentes de los extremos mojados. Los adhesivos Yankee más habituales son polímeros sintéticos tales como resinas de poliaminoamida-epiclorohidrina, resinas de poliamina-epiclorohidrina, alcoholes polivinílicos, acetatos polivinílicos, poliacrilamidas, poliaminas, poliamidas, polivinilpirrolidonas y poliéteres. También se pueden emplear otros polímeros naturales y naturales derivados también, incluidos almidón, goma guar, carboximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa y similares. Se usan varios compuestos de bajo peso molecular, aceites y tensioactivos para modificar las propiedades de revestimiento de Yankee.

Un adhesivo de acresponamiento que comprende una mezcla de resinas de poliaminoamida-epihalohidrina en las que la primera resina tiene una proporción molar entre epihalohidrina y los grupos aminos secundarios de la poliamina variable de 0,5:1 a 1,8:1 y la segunda resina tiene una proporción molar entre epihalohidrina y los grupos amino secundarios de la poliamina inferior a 0,5:1 se describe en la patente de EE.UU. nº 6.277.242.

La industria de los pañuelos de papel está interesada en la fabricación de pañuelos de papel muy suaves (alta calidad) que requiere acresponamiento a niveles de humedad muy baja en la lámina (< 3%). Los adhesivos para acresponamiento convencionales tienden a endurecerse y a ser menos rehumidificables después de un amplio secado que se requiere para el acresponamiento a humedad baja. Los revestimientos duros producen vibración de la cuchilla y pérdida de adherencia, lo que puede dar lugar a desgaste de la cuchilla y a un acresponamiento no uniforme. Por tanto, existe una gran demanda de un adhesivo para acresponamiento que permanezca suave y se pueda rehumidificar en condiciones de acresponamiento a humedad baja.

Los adhesivos de termofijación tradicionales, que pueden ser muy similares a las resinas de resistencia a humedad permanente, forman revestimientos muy frágiles y funcionan mejor en condiciones de acresponamiento de humedad elevada (> 6%). Algunos adhesivos termoendurecibles con niveles menores de reticulación son mucho más universales y se pueden usar para crespado en un amplio intervalo de humedad de las láminas, 3-7%. Las resinas no termoendurecibles son, en general, más fáciles de tratar y proporcionan mejor control de la lámina cuando el acresponamiento se realiza a niveles de humedad menores. También se pueden usar modificadores, por ejemplo polioles tales como glicerol, para ajustar el nivel de adherencia y mejorar la suavidad y la capacidad de rehumidificación del revestimiento. No obstante, aún con la adición de modificadores, los adhesivos convencionales se endurecen demasiado y su uso sigue estando limitado a niveles de humedad > 3%. De acuerdo con esto, existe una necesidad constante de mejores composiciones adhesivas para acresponamiento.

Sumario de la invención

En una forma de realización, la presente invención es una composición que comprende una o más resinas de peso molecular alto y una o más resinas de peso molecular bajo en una proporción de 1:99 a 99:1 en base a los activos poliméricos, en la que las resinas de alto peso molecular se seleccionan del grupo que consiste en resinas de poliacrilamida glioxilada, de poliaminoamida reticulada y de poliaminoamida-epihalohidrina que tienen un peso molecular de 100.000 a 5.000.000 dalton y las resinas de bajo peso molecular se seleccionan del grupo que consiste en resinas de poliacrilamida glioxilada, poliaminoamida reticulada y poliaminoamida-epihalohidrina que tiene un peso molecular inferior a 100.000 dalton y en las que la proporción molar entre epihalohidrina y los átomos de nitrógeno secundarios en las resinas de poliaminoamida-epihalohidrina de alto y bajo peso molecular es inferior a 0,5.

En otra forma de realización, la presente invención es un procedimiento de crespado una banda de papel que comprende a) aplicar a un cilindro de crespado rotatorio una composición adhesiva que comprende una o más resinas de peso molecular alto y una o más resinas de peso molecular bajo en una proporción de 1:99 a 99:1 en base a los activos

poliméricos, en la que dichas resinas de alto peso molecular se seleccionan del grupo que consiste en resinas de poliácridamida glioxilada, poliaminoamida reticulada y de poliaminoamida-epihalohidrina que tienen un peso molecular de 100.000 a 5.000.000 dalton y las resinas de bajo peso molecular se seleccionan del grupo que consiste en resinas de poliácridamida glioxilada, de poliaminoamida reticulada y de poliaminoamida-epihalohidrina que tienen un peso molecular inferior a 100.000 dalton y en las que la proporción molar entre epihalohidrina y los átomos de nitrógeno secundarios en las resinas de poliaminoamida-epihalohidrina de alto y bajo peso molecular es inferior a 0,5; b) presionar la banda de papel contra el cilindro de crespado para efectuar la adherencia de la banda de papel al cilindro de crespado; y c) soltar la banda de papel del cilindro de crespado con una cuchilla tipo rasqueta (doctor blade).

En otra forma de realización, la presente invención es una composición de acresponamiento acuosa que comprende de 50 a 99,9 por ciento en peso de agua y de 50 a 0,01 por ciento en peso de una composición que comprende una o más resinas de peso molecular alto y una o más resinas de peso molecular bajo en una proporción de 1:99 a 99:1 en base a los activos poliméricos, en la que las resinas de alto peso molecular se seleccionan del grupo que consiste en resinas de poliácridamida glioxilada, de poliaminoamida reticulada y de poliaminoamida-epihalohidrina que tienen un peso molecular de 100.000 a 5.000.000 dalton y las resinas de bajo peso molecular se seleccionan del grupo que consiste en resinas de poliácridamida glioxilada, de poliaminoamida reticulada y de poliaminoamida-epihalohidrina que tienen un peso molecular inferior a 100.000 dalton y en las que la proporción molar entre epihalohidrina y los átomos de nitrógeno secundarios en las resinas de poliaminoamida-epihalohidrina de alto y bajo peso molecular es inferior a 0,5.

La presente invención comprende una mezcla de resinas de alto y bajo peso molecular en una proporción de 1:99 a 99:1, en las que las resinas de alto y bajo peso molecular se seleccionan ambas de resinas de poliácridamida glioxilada, de poliaminoamida reticulada y de poliaminoamida-epihalohidrina, teniendo los componentes de la resina de alto peso molecular un peso molecular de 100.000 a 5.000.000 dalton y teniendo los componentes de la resina de bajo peso molecular un peso molecular inferior a 100.000 dalton.

En una forma de realización, la resina de alto peso molecular tiene un peso molecular de 300.000 dalton a 800.000 dalton y la resina de bajo peso molecular tiene un peso molecular de 20.000 a 50.000 dalton.

En una forma de realización, la composición comprende resinas de alto y bajo peso molecular en una proporción de 10:90 a 90:10 en base a los activos poliméricos.

En una forma de realización, la composición comprende resinas de alto y bajo peso molecular en una proporción de 25:75 a 75: 25 en base a los activos poliméricos.

Las resinas de poliaminoamida-epihalohidrina útiles en la composición de la presente invención son resinas hidrosolubles, catiónicas y termoendurecibles que normalmente se preparan haciendo reaccionar una o más poliaminas de polialquileno que contienen grupos de amina secundaria y uno o más derivados de ácido dicarboxílico para formar una poliaminoamida y, después, haciendo reaccionar la poliaminoamida con epihalohidrina para formar la resina poliaminoamida-epihalohidrina. La preparación de las resinas poliaminoamida-epihalohidrina se describe en, por ejemplo, las patentes de EE.UU. 6.277.242 y las solicitudes de patente de EE.UU. publicadas 2005/0217817 y 2007/0151684.

Las poliamidas se puede fabricar a partir de la polimerización por condensación de uno o más derivados de ácido dicarboxílico orgánico y una o más poliaminas de polialquileno en condiciones adecuadas para formar poliamidas de cadena larga, por ejemplo a temperaturas superiores a aproximadamente 130°C durante varias horas con eliminación de agua o subproductos de alcohol. Normalmente, la poliamida resultante tiene un peso molecular medio de 500 a 500.000 dalton determinado mediante cromatografía de permeación en gel/dispersión de luz e múltiples ángulos (GPC/MALLS) y una viscosidad de Brookfield del polímero superior a 100 cps para una solución al 50% a 25°C. Se puede añadir agua al final de la polimerización para preparar una solución polimérica acuosa.

En general, se usa una cantidad suficiente del derivado de ácido orgánico para reaccionar con sustancialmente todos los grupos amino primarios pero insuficiente para reaccionar con cualquier grado significativo con los grupos amino secundarios de la poliamina de polialquileno. En una forma de realización, el derivado de ácido dicarboxílico orgánico y la poliamina de polialquileno se hacen reaccionar en una proporción molar de 0,8:1 a 1.4:1. En otra forma de realización, el derivado de ácido dicarboxílico orgánico y la poliamina de polialquileno se hacen reaccionar en una proporción molar de 0,9:1 a 1,0:0,9.

“Derivados de ácido dicarboxílico orgánico” incluye ácidos dicarboxílicos alifáticos y aromáticos y sus correspondientes cloruros, anhídridos y ésteres ácidos, y mezclas de los mismos. Los ésteres son, preferentemente, ésteres alifáticos de C₁-C₃. Los derivados ácido dicarboxílico orgánico se seleccionan de modo que la poliamida resultante sea hidrosoluble o dispersable en agua.

Ácidos dicarboxílicos orgánicos representativos y sus derivados incluyen ácido maleico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido naftalenodicarboxílico, dimetilmaleato, dimetilmalonato, dietilmalonato, dimetilsuccinato, diisopropilsuccinato,

5 dimetilglutarato, dietilglutarato, dimetiladipato, metiletiladipato, dimetilsebacato, dimetilftalato, dimetilisoftalato, dimetiltereftalato, dimetilnaftalenodicarboxilato, ésteres dibásicos (DBE), poli(etilenglicol)bis(carboximetil)éter, cloruro de succinilo, dicloruro de glutarilo, cloruro de adipoilo, cloruro de sebacoilo, sebacato, cloruro de ftaloilo, cloruro de isoftaloilo, cloruro de tereftaloilo, naftalenodicarboxilato, anhídrido maleico, anhídrido succínico, anhídrido glutárico, anhídrido ftálico, anhídrido 1,8-naftálico y similares.

10 "Poliaminas de polialquileo" significa los compuestos orgánicos que tienen dos grupos de amina primaria (-NH₂) y al menos un grupo de amina secundaria en los que los átomos de nitrógeno del amino está unidos por grupos alquileo, siempre que no haya dos átomos de nitrógeno unidos al mismo átomo de carbono. Poliaminas de polialquileo representativas incluyen dietilentriamina (DETA), trietilentetraamina (TETA), tetraetilenpentaamina (TEPA), dipropilentriamina y similares.

15 A continuación, la poliaminoamida se hace reaccionar con epíclorohidrina en condiciones controladas para formar la resina de poliaminoamida-epíclorohidrina (PAE). Preferentemente, la poliaminoamida se diluye con agua hasta una concentración de 10 a 50 por ciento en peso y la solución se enfría por debajo de 25°C. A continuación, se añade lentamente a la solución una cantidad de epíclorohidrina suficiente para reaccionar con la cantidad deseada de los grupos amino secundarios en la poliaminoamida. A continuación, la mezcla se calienta a una temperatura de 40°C a 100°C hasta que se alcanza la viscosidad deseada, normalmente de 2 a 8 horas. La preparación de resinas de poliaminoamida-epíclorohidrina adecuadas se describe en la patente nº 6.277.242.

En una forma de realización, la epihalohidrina es epíclorohidrina.

20 En una forma de realización, la proporción molar entre epíclorohidrina y los átomos de nitrógeno secundario en la poliaminoamida es inferior a 0,5.

En una forma de realización, la poliaminoamida es el producto de la reacción de dietilentriamina y un derivado de ácido dicarboxílico seleccionado de ácido adípico, ácido glutámico, éster dibásico DBE-2, dimetilglutarato y dimetiladipato o una mezcla de los mismos.

25 Las resinas de poliácridamida glioxiladas útiles en la composición de la presente invención se pueden preparar haciendo reaccionar un polímero que comprende grupos aminos con uno o más aldehídos a un pH entre 4 y 12. La preparación de poliácridamidas glioxiladas se describe en, por ejemplo, la publicación de solicitud de patente de EE.UU. nº 2005/0161181.

30 Aldehídos adecuados incluyen cualquier compuesto que contiene al menos un grupo aldehído (-CHO) funcional que tenga suficiente reactividad para reaccionar con el grupo o grupos amino del polímero. Aldehídos representativos incluyen formaldehído, paraformaldehído, glutaraldehído, glioxal y similares. Se prefiere glioxal. La concentración total de la estructura polimérica más el aldehído está entre 5 y 35 por ciento en peso. En general, se prepara una solución acuosa de la estructura polimérica para obtener un mejor control de la velocidad de la reacción e incrementar la estabilidad del producto. En general, la temperatura de reacción es de 20 a 80°C, preferentemente de 20 a 40. Una solución de aldehído acuosa se añade a la solución acuosa de la estructura polimérica mezclando bien para evitar la formación de un gel. Después de la adición del aldehído, se ajusta el pH a de 4 a 12 para alcanzar la velocidad de reacción deseada. Después de ajustar el pH, generalmente la cantidad de amida monoreaccionada es óptima para la proporción dada de aldehído y la amida y la cantidad de amida direaccionada es baja. La tasa de incremento de la viscosidad se monitoriza durante la reacción usando un viscosímetro de Brookfield. Un incremento de la viscosidad de 0,5 cps indica un incremento del peso molecular del polímero y un incremento de la cantidad de amida direaccionada. La cantidad de amida monoreaccionada generalmente se mantiene durante el incremento de viscosidad, pero la cantidad de amida direaccionada aumenta con la viscosidad. En general, el incremento deseado de la viscosidad corresponde a un nivel deseado de amida monoreaccionada, amida direaccionada y el peso molecular. La velocidad de la reacción depende de la temperatura, la concentración total del polímero y el aldehído, la proporción de aldehído y los grupos funcionales de amida y el pH. Se prevén mayores velocidades de glicosilación cuando la temperatura, la concentración total del polímero y el aldehído, la proporción de aldehído y los grupos funcionales de amida o el pH aumentan. La velocidad de la reacción se puede ralentizar disminuyendo la concentración total del polímero y el aldehído, la temperatura, la proporción de aldehído y los grupos funcionales de amida o el pH (a entre 2 y 3,5). La cantidad de aldehído sin reaccionar al final de la reacción aumenta a medida que aumenta la proporción del aldehído y los grupos funcionales de amida. No obstante, la cantidad total de amida monoreaccionada y direaccionada es mayor.

40 La estabilidad de la poliácridamida glioxilada depende de la temperatura de almacenamiento, la viscosidad del producto, la cantidad total de amida/amina que ha reaccionado, la concentración total del polímero y el aldehído, la proporción de aldehído y los grupos funcionales de amida/amina y el pH. En general, el pH del producto se mantienen a un pH bajo (de 2 a 3,5) y la concentración total del polímero y el aldehído se optimiza para ampliar la estabilidad durante el almacenamiento.

55 Las condiciones de la reacción se seleccionan de un modo tal que al menos 5 por ciento molar, preferentemente 10 por ciento molar de los grupos amido del polímero reaccionen con el aldehído para formar la poliácridamida glioxilada.

En una forma de realización, las resinas de poli(acrilamida) glioxiladas se seleccionan de los productos de reacción copolímero de cloruro de dialildimetilamonio-acrilamida y uno o más aldehídos seleccionados de formaldehído, para formaldehído, glioxal y glutaraldehído.

5 La poli(acrilamida) glioxilada puede comprender de 50 a 99 por ciento molar, preferentemente de 70 a 99 por ciento molar de monómeros de acrilamida y de 1 a 50, preferentemente de 1 a 30 por ciento molar de cloruro de N,N-dialildimetilamonio en el que de 2 a 50, preferentemente de 5 a 15 por ciento molar de los grupos amida del copolímero han reaccionado con glioxal.

10 Las resinas de poli(aminoamida) reticulada adecuadas para usar en la composición de la presente invención se pueden preparar haciendo reaccionar una poli(aminoamida) como se ha descrito en el presente documento con un aldehído difuncional de fórmula $\text{HOC}(\text{CH}_2)_x\text{CHO}$, en la que x es 0-6. Aldehídos difuncionales representativos incluyen glutaraldehído, glioxal y similares. La preparación de resinas de poli(aminoamida) reticulada adecuadas se describe en la patente de EE.UU. nº 5.382.323.

15 En una preparación típica, una solución de poli(aminoamida) se calienta a una temperatura de hasta 52°C. A continuación, la solución de poli(aminoamida) se trata con el dialdehído a nivel de 0,1-1,1 moles/unidad de repetición del polímero. La reacción entre la poli(aminoamida) y el dialdehído continúa hasta que se consigue el peso molecular deseado, momento en el cual la mezcla de reacción se diluye a 2-20% de activos y se acidifica a un pH de 2,5 a 5,0. La identidad del ácido usado para ajustar el pH del producto no es crucial. Ácidos representativos incluyen ácido sulfúrico, ácido acético, ácido cítrico, ácido fosfórico, ácido clorhídrico y similares.

20 En una forma de realización, la poli(aminoamida) reticulada se selecciona de productos de reacción de uno o más aldehídos seleccionados de glioxal y glutaraldehído y una poli(aminoamida) que es un copolímero de dietilenti(amina) y uno o más derivados de ácido dicarboxílico seleccionados de éster dibásico DBE-2, ácido adípico, ácido glutárico, dimetilglutarato y dimetiladipato.

25 Las resinas que comprenden los componentes de alto y bajo peso molecular de la composición de la presente invención se seleccionan cada uno de forma independiente de resinas de poli(acrilamida) glioxilada, poli(aminoamida) reticulada y de poli(aminoamida)-epihalohidrina.

En algunas formas de realización, las resinas de alto y bajo peso molecular se seleccionan de resinas de poli(aminoamida) epihalohidrina seleccionadas de los productos de reacción de epíclorohidrina y una poli(aminoamida) que es un copolímero de dietilenti(amina) y uno o más derivados de ácido dicarboxílico seleccionados de éster dibásico DBE-2, ácido adípico, ácido glutárico, dimetilglutarato y dimetiladipato.

30 En otras formas de realización, la resina de peso molecular bajo es una resina de poli(aminoamida) reticulada que se selecciona de productos de reacción de uno o más aldehídos seleccionados de glioxal y glutaraldehído y una poli(aminoamida) que es un copolímero de dietilenti(amina) y uno o más derivados de ácido dicarboxílico seleccionados de éster dibásico DBE-2, ácido adípico, ácido glutárico, dimetilglutarato y dimetiladipato.

35 En otras formas de realización, las resinas de alto y bajo peso molecular se seleccionan de resinas de poli(aminoamida) epihalohidrina seleccionadas de los productos de reacción de epíclorohidrina y una poli(aminoamida) que es un copolímero de dietilenti(amina) y ácido adípico.

40 En otras formas de realización, la resina de alto peso molecular es una poli(acrilamida) glioxilada seleccionada de los productos de reacción copolímero de cloruro de dialildimetilamonio-acrilamida y uno o más aldehídos seleccionados de formaldehído, para formaldehído, glioxal y glutaraldehído y las resinas de bajo peso molecular se seleccionan del grupo que consiste en resinas de poli(acrilamida) glioxilada, poli(aminoamida) reticulada y poli(aminoamida)-epihalohidrina.

En otras formas de realización, la resina de peso molecular alto es una resina de poli(aminoamida) reticulada que se selecciona de productos de reacción de uno o más aldehídos seleccionados de glioxal y glutaraldehído y una poli(aminoamida) que es un copolímero de dietilenti(amina) y uno o más derivados de ácido dicarboxílico seleccionados de éster dibásico DBE-2, ácido adípico, ácido glutárico, dimetilglutarato y dimetiladipato.

45 La composición de la presente invención se puede aplicar a la superficie de un cilindro de crespado como solución acuosa diluida. En una forma de realización, la solución acuosa comprende de 0,01 a 50 por ciento en peso de la mezcla de resinas de alto y bajo peso molecular y de 99,99 a 50 por ciento en peso de agua. Los expertos en la técnica de adhesivos de acresponamiento apreciarán que la razón para tan elevado porcentaje de agua en la mezcla se basa en parte en la necesidad de depositar únicamente una capa muy fina de adhesivo sobre el cilindro de crespado, que, en una forma de realización, se consigue más fácilmente con una barra de pulverización.

50 El pH de la solución acuosa puede ajustarse con el fin de estabilizar adicionalmente la composición. En una forma de realización, el pH se ajusta a 2-7. En otra forma de realización, el pH se ajusta a 4-6. El ajuste del pH puede conseguirse usando cualquier ácido orgánico o inorgánico. Ácidos representativos incluyen ácido fórmico, acético sulfúrico, clorhídrico,

fosfórico y similares. En una forma de realización, el pH se ajusta usando ácido sulfúrico o fosfórico o una mezcla de los mismos.

En una forma de realización, la composición adhesiva de la presente invención comprende además uno o más polioles, una o más sales de fosfato o una mezcla de los mismos.

5 Como se usa en el presente documento, "polioles" se refiere a simples polioles hidrosolubles compuestos por grupos alquileo y hasta aproximadamente seis grupos hidroxilo en los que los grupos alquileo están opcionalmente interrumpidos por uno o más grupos O o NH-. Polioles representativos incluyen glicerol, etilenglicol, 1,4-butanodiol, dietanolamina, trietanolamina, sorbitol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, polietilenglicol y similares.

10 En una forma de realización, los polioles se seleccionan de glicerol, etilenglicol, sorbitol, dietilenglicol, propilenglicol, polietilenglicol y dietanolamina.

En una forma de realización, el poliol es glicerol.

15 Sales de fosfato representativos incluyen las sales de sodio, potasio y amonio de ortofosfato, pirofosfato, metafosfato, pirofosfato, fosfito e hipofosfito. Las sales de fosfato también incluyen sales de fosfato formadas in situ mediante ajuste del pH de la composición de acresponamiento con ácido fosfórico. En una forma de realización, las sales fosfato se seleccionan de fosfato monoamónico, fosfato diamónico, sales fosfato formadas in situ ajustando el pH de la composición de acresponamiento con ácido fosfórico y mezclas de los mismos.

20 La cantidad de polioles y/o sales fosfato en relación con la composición de la resina en base a un polímero seco normalmente varía de 0,5 a 100 por ciento en peso. En una forma de realización es deseable usar entre 0-5 a 20 por ciento en peso de los polioles y/o sales fosfato. Debe entenderse que no todos los polioles producen resultados similares. En ciertos casos, dependiendo de la temperatura empleada, la composición de resina concreta usada y otras variables, será necesaria experimentación rutinaria para determinar el poliol o las sales fosfatos óptimas que se van a usar, así como la cantidad concreta que se va a emplear junto con la composición de resina concreta.

25 En una forma de realización, un auxiliar de liberación también se diluye, emulsiona o dispersa en forma acuosa se aplica al secador Yankee junto con el polímero adhesivo. El auxiliar de liberación interacciona con los materiales adhesivos sobre la superficie del secador Yankee para evitar la acumulación excesiva de revestimiento para tratar la adherencia de la lámina y bandaucir el desgaste de la cuchilla de rasqueta. Auxiliares de liberación representativos incluyen aceites de liberación compuestos por aceites nafténico, parafínico, vegetales, minerales o sintéticos y tensioactivos emulsionantes. Con el fin de formar dispersiones acuosas estables, el auxiliar de liberación normalmente se formula con uno o más tensioactivos
30 tales como ácidos grasos, alcoholes alcoxilados, ácidos grasos alcoxilados y similares. El auxiliar de liberación se puede aplicar al cilindro de crespado antes o después de la composición adhesiva o se pueden formular con el adhesivo para la aplicación al cilindro de crespado.

35 Las composiciones adhesivas de la presente invención pueden también usarse en combinación con aditivos funcionales usados en la técnica para mejorar la suavidad del pañuelo o toalla de papel. Aditivos funcionales representativos incluyen sales cuaternarias orgánicas que tienen cadenas grasas de aproximadamente 12 a aproximadamente 22 átomos de carbono, incluidas sales cuaternarias de dialquilimidazolinio, sales cuaternarias de dialquildiamidoamina, sales cuaternarias de monoalquiltrimetilamonio, sales cuaternarias de dialquildimetilamonio, sales cuaternarias de trialquilmonometilamonio, sales cuaternarias etoxiladas, sales cuaternarias de dialquil y trialquiléster y similares. Aditivos
40 funcionales adecuados adicionales incluyen polisiloxanos, siliconas cuaternarias, polisiloxanos organoreactivos, polidimetilsiloxanos amino-funcionales y similares. En una forma de realización, los aditivos funcionales se seleccionan de sales cuaternarias de dialquilimidazolinio y siliconas cuaternarias.

En una forma de realización, los aditivos funcionales se formulan con la composición adhesiva de la presente invención para aplicación en el cilindro de crespado.

45 Las aplicaciones de pulverización descritas anteriormente pueden mejorarse adicionalmente mediante diversos modos, por ejemplo usando barras de pulverización diseñadas para cobertura doble o triple, oscilando la barra de pulverización y mediante recirculación de la composición auxiliar de acresponamiento diluida desde la salida de la barra de pulverización para mejorar la mezcla y bandaucir la posibilidad de la separación. La aplicación dirigida de la composición de la resina también se puede conseguir usando el procedimiento y el aparato descritos en el documento PCT 2004031475.

50 Como alternativa, la composición, los aditivos funcionales y/o el auxiliar de liberación se pueden aplicar al cilindro de crespado mediante el uso de atomización aérea (o gas), en lugar de cómo soluciones acuosas.

Lo anterior puede entenderse mejor por referencia a los siguientes ejemplos, que se presentan con fines ilustrativos y no están destinados a limitar el alcance de la invención.

Ejemplo 1

Preparación de una composición adhesiva representativa

5 En un batidor de 150 ml se carga una solución acuosa al 35 por ciento en peso de un terpolímero de ácido adípico, dietilentriamina y epiclorohidrina que tiene una proporción molar entre epiclorohidrina y la amina secundaria de aproximadamente 0,04 y un peso molecular medio de aproximadamente 25.000 (17,97 g), una solución acuosa del 15 por ciento en peso de un terpolímero de ácido glutárico, dietilentriamina y epiclorohidrina que tiene una proporción molar entre epiclorohidrina y la amina secundaria de aproximadamente 0,20 y un peso molecular medio de aproximadamente 600.000 (22,73 g) y agua (29,31). La mezcla se mezcla hasta que está homogénea y el pH se ajusta a 5,0 con ácido sulfúrico concentrado.

Ejemplo 2

10 Solubilidad de la película.

Composiciones adhesivas representativas (1 ml) se ajustan a un pH 7 y se aplican a tiras de 1 "x2" previamente pesadas cortadas de una toallita de papel. Las tiras se colocan en una estufa a 105°C durante 1 hora y se pesan para determinar la masa de polímero en las tiras. Después, las tiras se colocan en botes de cristal que contienen 150 ml de agua corriente que se han calentado previamente hasta 50°C en un agitador incubador. Los botes con sus tapas herméticamente cerradas se agitan a 150 rpm y 50°C durante 1 hora. Después de este tiempo, las tiras se retiran del bote y se introducen en el horno a 105°C hasta que están secas. Una vez secas, las tiras se pesan de nuevo y se calcula la cantidad de polímero que se ha disuelto. Los resultados se muestran en la tabla 1.

20 En los ejemplos siguientes, PAE-I es un terpolímero de ácido glutárico, dietilentriamina y epiclorohidrina que tiene una proporción molar entre epiclorohidrina y la amina secundaria de aproximadamente 0,20 y un peso molecular medio de aproximadamente 600.000; PAE-II es un terpolímero de ácido adípico, dietilentriamina y epiclorohidrina que tiene una proporción molar entre epiclorohidrina y la amina secundaria de aproximadamente 0,90 y un peso molecular medio de aproximadamente 400.000, preparado como se ha descrito en la patente nº 6.277.242; y PAE-III es un terpolímero de ácido adípico, dietilentriamina y epiclorohidrina que tiene una proporción molar entre epiclorohidrina y la amina secundaria de aproximadamente 0,04 y un peso molecular medio de aproximadamente 25.000.

25

Tabla 1

Proporción PAE-I/PAE-II o PAE-I/PAE-III (en base a los activos poliméricos)	Solubilidad de la película (% del polímero)	
	PAE-I + PAE-II (documento US 6.277.242)	PAE-I + PAE-III (la presente invención)
100/0	98,0	98,0
97,5/2,5	86,2	
95/5	68,3	
90/10	53,3	
75/25		73,4
50/50		55,8
25/75		47,1

30 Como se muestra en la Tabla 1, la solubilidad de la película de la película adhesiva muy suave (completamente hidrosoluble) disminuye con la adición del PAE-III adhesivo de la presente invención y para la resina de la técnica anterior. Una disminución en la solubilidad de la película indica una mejora en la durabilidad del revestimiento (mejor resistencia al agua).

Ejemplo 3

Adherencia por fuerza de desprendimiento

La adherencia proporcionada por las formulaciones de la presente invención se mide por medio de una prueba de adherencia. Esta prueba mide la fuerza requerida para desprender una tira de algodón de una placa de metal caliente. En primer lugar se aplica al panel de metal una composición adhesiva por medio de un rodillo de revestimiento nº 40. El adhesivo se aplica al panel al 15% de sustancias activas. La placa de metal se calienta hasta 100°C y, en este punto, se presiona una tira de algodón húmeda (adhesividad en húmedo) o seca (adhesividad en seco) en la película por medio de un rodillo cilíndrico de 1,9 kg. Una vez aplicada la tira, la placa metálica se introduce en un horno de 105°C durante 15 minutos para secar la tira. La placa metálica se pinza después en un aparato de ensayo de tracción. Un extremo del paño de algodón se coloca en la sujeción neumática del aparato probador y el paño se desprende del panel en un ángulo de 180°C y a una velocidad constante. Durante el desprendimiento, la placa metálica se controla a una temperatura de 100°C. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

Proporción PAE-I/PAE-II o PAE-I/PAE-III (en base a los activos poliméricos)	Fuerza de desprendimiento de las mezclas (g/p)	
	PAE-I + PAE-II (documento US 6.277.242)	PAE-I + PAE-III (la presente invención)
100/0	238	211
97,5/2,5	410	
95/5	418	
90/10	33	
87,5/12,5		327
75/25		960
62,5/37,5		685
50/50		372
25/75		154

Los datos mostrados en la Tabla 2 demuestran que la adherencia conseguida con la mezcla de la presente invención a una proporción PAE-II/PAE-III óptima es mucho mayor en comparación con la mezcla de la técnica anterior. Los mejores resultados se consiguen con una mezcla de un terpolímero de ácido glutárico, dietilentiamina y epiclorohidrina (PAE-I) y un terpolímero de ácido adípico, dietilentiamina y epiclorohidrina (PAE-III) a una proporción de 25/75 en base a los activos poliméricos.

REIVINDICACIONES

- 1.- Una composición que comprende una o más resinas de peso molecular alto y una o más resinas de peso molecular bajo en una proporción de 1:99 a 99: 1 en base a los activos poliméricos, en la que dichas resinas de alto peso molecular se seleccionan del grupo que consiste en resinas de poli(acrilamida) glioxilada, poli(aminoamida) reticulada y de poli(aminoamida-epihalohidrina) que tienen un peso molecular de 100.000 a 5.000.000 dalton y las resinas de bajo peso molecular se seleccionan del grupo que consiste en resinas de poli(acrilamida) glioxilada, de poli(aminoamida) reticulada y de poli(aminoamida-epihalohidrina) que tienen un peso molecular inferior a 100.000 dalton y en las que la proporción molar entre epihalohidrina y los átomos de nitrógeno secundarios en las resinas de poli(aminoamida-epihalohidrina) de alto y bajo peso molecular es inferior a 0,5.
- 2.- La composición de la reivindicación 1, en la que las resinas de poli(aminoamida) epihalohidrina se seleccionan de los productos de reacción de epiclorohidrina y una poli(aminoamida) que es un copolímero de dietilentríamina y uno o más derivados de ácido dicarboxílico seleccionados de éster dibásico DBE-2, ácido adípico, ácido glutárico, dimetilglutarato y dimetiladipato.
- 3.- La composición de la reivindicación 1, en la que las resinas de poli(acrilamida) glioxiladas se seleccionan de los productos de reacción copolímero de cloruro de dialildimetilamonio-acrilamida y uno o más aldehídos seleccionados de formaldehído, paraformaldehído, glioxal y glutaraldehído.
- 4.- La composición de la reivindicación 1, en la que las resinas de poli(aminoamida) reticulada se seleccionan de productos de reacción de uno o más aldehídos seleccionados de glioxal y glutaraldehído y una poli(aminoamida) que es un copolímero de dietilentríamina y uno o más derivados de ácido dicarboxílico seleccionados de éster dibásico DBE-2, ácido adípico, ácido glutárico, dimetilglutarato y dimetiladipato.
- 5.- La composición de la reivindicación 1, en la que las resinas de alto y bajo peso molecular se seleccionan de resinas de poli(aminoamida) epihalohidrina seleccionadas de los productos de reacción de epiclorohidrina y una poli(aminoamida) que es un copolímero de dietilentríamina y uno o más derivados de ácido dicarboxílico seleccionados de éster dibásico DBE-2, ácido adípico, ácido glutárico, dimetilglutarato y dimetiladipato.
- 6.- La composición de la reivindicación 1, en la que la resina de alto peso molecular es una poli(acrilamida) glioxilada seleccionada de los productos de reacción copolímero de cloruro de dialildimetilamonio-acrilamida y uno o más aldehídos seleccionados de formaldehído, paraformaldehído, glioxal y glutaraldehído y las resinas de bajo peso molecular se seleccionan del grupo que consiste en resinas de poli(acrilamida) glioxilada, poli(aminoamida) reticulada y poli(aminoamida-epihalohidrina).
- 7.- La composición de la reivindicación 1, en la que la resina de peso molecular alto es una resina de poli(aminoamida) reticulada que se selecciona de productos de reacción de uno o más aldehídos seleccionados de glioxal y glutaraldehído y una poli(aminoamida) que es un copolímero de dietilentríamina y uno o más derivados de ácido dicarboxílico seleccionados de éster dibásico DBE-2, ácido adípico, ácido glutárico, dimetilglutarato y dimetiladipato.
- 8.- La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 4, 6 ó 7, en la que la resina de alto peso molecular tiene un peso molecular de 300.000 dalton a 800.000 dalton y la resina de bajo peso molecular tiene un peso molecular de 20.000 a 50.000 dalton.
- 9.- La composición de la reivindicación 8, que comprende resinas de alto y bajo peso molecular en una proporción de 10:90 a 90: 10 en base a los activos poliméricos.
- 10.- La composición de la reivindicación 9, en la que la resina de bajo peso molecular se selecciona de resinas de poli(aminoamida) epihalohidrina seleccionadas de los productos de reacción de epiclorohidrina y una poli(aminoamida) que es un copolímero de dietilentríamina y ácido adípico.
- 11.- La composición de la reivindicación 9, en la que la resina de peso molecular bajo es una resina de poli(aminoamida) reticulada que se selecciona de productos de reacción de uno o más aldehídos seleccionados de glioxal y glutaraldehído y una poli(aminoamida) que es un copolímero de dietilentríamina y uno o más derivados de ácido dicarboxílico seleccionados de éster dibásico DBE-2, ácido adípico, ácido glutárico, dimetilglutarato y dimetiladipato.
- 12.- La composición de la reivindicación 10 o la reivindicación 11, que comprende resinas de alto y bajo peso molecular en una proporción de 25:75 a 75:25 en base a los activos poliméricos
- 13.- Una composición adhesiva acuosa de acresponamiento que comprende de 0,01 a 50 por ciento en peso de la composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 y de 99,99 a 50 por ciento en peso de agua.
- 14.- La composición acuosa de acresponamiento de la reivindicación 13, que además comprende una o más sales fosfatos, uno o más polioles, o una mezcla de los mismos.