

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 397 089**

51 Int. Cl.:

D21H 21/14 (2006.01)

C09J 139/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.06.2006 E 06774330 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.10.2012 EP 1904292**

54 Título: **Polímeros de vinialmina/vinilformamida para usar como adhesivos de crespado**

30 Prioridad:

30.06.2005 US 172079

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

04.03.2013

73 Titular/es:

**NALCO COMPANY (100.0%)
1601 WEST DIEHL ROAD
NAPERVILLE, IL 60563-1198, US**

72 Inventor/es:

**GRIGORIEV, VLADIMIR, A.;
FURMAN, GARY, S.;
WEI, MINGLI;
SU, WINSTON y
KALEY, CHRISTOPHER, D.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 397 089 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

Polímeros de vinilamina/vinilformamida para usar como adhesivos de crespado.

Campo de la técnica

5 Esta invención se refiere a un método de crespado de productos de papel en el cual una banda de papel se adhiere a un cilindro de crespado utilizando composiciones de poli(vinilamina/vinil formamida) que tienen un pH de 6,5 a 8.

Antecedentes de la invención

10 Las propiedades deseadas del papel tisú, que incluyen suavidad, volumen, elasticidad y absorbancia, se logran típicamente mediante un cilindro de secado *Yankee* calentado al vapor y una rasqueta. Se desagua sustancialmente una banda húmeda de fibra en la uña del rodillo de presión. En este punto, la hoja se transfiere a la superficie del cilindro *Yankee* y tiene una consistencia de alrededor del 35-80%. La hoja se seca adicionalmente en el cilindro *Yankee* caliente a una consistencia típica de 90-98% y se retira con una rasqueta. La acción mecánica de la rasqueta da como resultado un rasgado de los enlaces fibra-fibra y la formación de una estructura microplegada dentro de la banda de papel. Este proceso se conoce como crespado.

15 Para desarrollar el crespado, la banda de papel se tiene que adherir a la superficie del secador *Yankee*. La adhesión se produce aplicando un adhesivo al secador. Los adhesivos para el cilindro *Yankee* más comunes son polímeros sintéticos como poliaminoamidas, poliamidas, poliaminas, alcoholes polivinílicos, acetatos de polivinilos, poliacrilamidas y poliéteres. Se utilizan diversos compuestos de bajo peso molecular para modificar las propiedades de revestimiento del cilindro *Yankee*.

20 Un revestimiento de calidad del cilindro *Yankee* debería formar una película que proporcione buena adhesión para un crespado eficiente, que sea también uniforme, duradera y suave. La uniformidad del revestimiento es crucial no solo para un crespado consistente que afecte la calidad de la hoja producida, sino también para un recubrimiento liso de la superficie del cilindro *Yankee* para prevenir el desgaste prematuro del cilindro y de la rasqueta. La durabilidad es una característica de cuan estable es el revestimiento de la superficie del rodillo *Yankee*, particularmente en la uña del cilindro de presión. Si el revestimiento se desprende con facilidad, no protege al cilindro *Yankee* y conlleva un desgaste excesivo de la rasqueta de crespado. Un revestimiento rígido provoca rechinar de la rasqueta, lo cual da como resultado un desgaste y crespado no uniforme. Se prefiere un revestimiento suave pero duradero.

25 Las poliaminoamidas reticuladas con epíclorohidrina (PAE) son los adhesivos más ampliamente utilizados con mucho en la práctica comercial. En dependencia del grado y condiciones de crespado, la adhesión, durabilidad y suavidad del revestimiento se pueden ajustar a un nivel apropiado utilizando combinaciones de resinas PAE que tienen diversos pesos moleculares y/o modificadores tales como aceites de liberación, tensioactivos, humectantes, fosfatos, etc. No obstante, la aplicabilidad de las resinas PAE no es universal y éstas no siempre tienen un buen resultado con respecto a todos los grados y condiciones de crespado. El problema más común con que uno se enfrenta con los adhesivos PAE es la tendencia de estos a acumularse en el secador *Yankee*; al que se refieren a veces como recubrimiento "duro". Esto da como resultado el rechinar de la rasqueta provocando huecos o piquetes en la hoja, rupturas de la hoja y paradas de la máquina. Aún más, aunque las cantidades de epi y subproductos epi son muy bajas en los adhesivos PAE modernos, si existiera una alternativa la industria prefiere el uso de adhesivos que no contengan epi. Sin embargo, otras alternativas sin usar epi que incluyen alcoholes polivinílicos, acetatos de polivinilo, poliacrilamidas y poliéteres, también tienen deficiencias en relación con las propiedades de revestimiento que éstos proporcionan en ese sentido, ya que no hay una combinación óptima de durabilidad, suavidad, adhesión y uniformidad del revestimiento. Por consiguiente, hay una necesidad creciente de mejores composiciones adhesivas de crespado.

30 La patente de los EE. UU. N° 4,880,497 presenta copolímeros solubles en agua que contienen unidades copolimerizadas de vinilamina preparadas copolimerizando (a) un 95 a 100 % molar de N-vinil formamida y (b) un 5 a 90% molar de un monómero etilénicamente insaturado del grupo que consiste en acetato de vinilo, propionato de vinilo, éteres vinil alquilos C₁-C₄, ésteres, nitrilos y amidas de ácido acrílico y ácido metacrílico y N-vinil pirrolidona, y eliminando entonces del copolímero 30 a 100% molar de los grupos formilo.

35 La patente de los EE. UU. N° 5,702,613 expone un método de remoción de aceite emulsionado de una corriente de agua de desecho industrial. Según el método, se añade un polímero de vinilamina al agua de desecho que contiene aceite en una concentración alrededor de 0,1 a 100 partes por millón basado en el volumen total del agua a tratar. El polímero de vinilamina incluye alrededor de 1 a 100 por ciento molar de vinilamina y alrededor de 1 a 99 por ciento molar al menos de un monómero seleccionado entre el grupo que consiste en amidina, vinil formamida, alcohol vinílico, acetato de vinilo, vinil pirrolidinona y ésteres, amidas, nitrilos y sales de ácido acrílico y ácido metacrílico. La adición del polímero al agua de desecho que contiene aceite hace que el aceite emulsionado flocule. El aceite floculado se retira entonces del agua de desecho.

40 La patente de los EE. UU. N° 5,126,395 enseña emulsiones estables de agua en aceite de un polímero hidrolizado de una N-vinilamida, las cuales se preparan polimerizando un compuesto de una fórmula especificada, solo o como

una mezcla con otros monómeros mono etilénicamente insaturados, en forma de una emulsión de agua en aceite para proporcionar una emulsión polimérica de agua en aceite, hidrolizando entonces el polímero, llevando a cabo la hidrólisis del polímero en la forma de emulsión del polímero de agua en aceite en presencia de un ácido o base, y aditivos en forma de antioxidantes, agentes reductores o aceptores de aldehídos añadidos para estabilización.

5 Compendio de la invención

La presente invención proporciona un método de crespado de una banda de papel que comprende

- 10 a) aplicar a un cilindro rotatorio de crespado una composición adhesiva que tiene un pH de 6,5 a 8 y que comprende uno o más polímeros de vinilamina/N-vinil formamida compuestos por 10 a 99 por ciento molar de monómeros de vinilamina y 90 a 1 por ciento molar de monómeros de N-vinil formamida, en donde los polímeros de vinilamina/N-vinil formamida se modifican mediante reacción con uno o más ácidos orgánicos halogenados;
- b) presionar la banda de papel contra el cilindro de crespado para efectuar la adhesión de la banda de papel; y
- c) separar con una rasqueta la banda de papel adherida al cilindro de crespado.

15 La presente invención también proporciona una composición polimérica que tiene un pH de 6,5 a 8 que comprende uno o más polímeros de vinilamina/N-vinil formamida compuestos por 10 a 99 por ciento molar de monómeros de vinilamina y 90 a 1 por ciento molar de monómeros de N-vinil formamida en donde los polímeros de vinilamina/N-vinil formamida se hacen reaccionar con 1 a 10 por ciento, basado en los activos poliméricos, de uno o más agentes de reticulación en donde los agentes de reticulación contienen al menos un grupo epóxido y no contienen halógenos, y aún más, en donde los polímeros reticulados de vinilamina/N-vinil formamida se modifican mediante reacción con uno o más ácidos orgánicos halogenados de fórmula X-R-CO₂M donde X es F, Cl, Br, o I, R es alquilo o alquilarilo y M es H o un metal alcalino o alcalino-térreo o contraión de amonio que incluye litio, sodio, potasio, calcio, y amonio.

20

Descripción detallada de la invención

25 “Banda de papel tisú, banda de papel, banda, hoja de papel, hoja y producto de papel” todos se refieren a hojas de papel hechas mediante un proceso que comprende los pasos de formar una fibra acuosa de producción de papel; depositar esta fibra en una superficie perforada, tal como un alambre Fourdrinier, y retirar el agua de la fibra sea mediante gravedad, por drenaje al vacío o por medios de evaporación (por ejemplo TAD). En el paso final del proceso, las características de textura deseadas se imparten al papel mediante un proceso de crespado que comprende:

- 30 a) aplicar una composición adhesiva a la superficie de un cilindro de crespado; b) adherir una banda celulósica al cilindro de crespado y; c) separar la banda adherida al cilindro de crespado con una rasqueta.

La banda de papel tisú puede estar compuesta por varios tipos de fibras naturales y sintéticas que incluyen pulpas de madera de tipos químico y mecánico, fibras vegetales, fibras recicladas y fibras sintéticas tales como polipropileno. La banda de papel tisú también puede estar compuesta por rellenos de partículas, tales como arcilla de caolín, dióxido de titanio, y/o carbonato de calcio.

35 Todos los porcentajes, relaciones y proporciones empleados en la presente memoria son en peso a menos que se especifique lo contrario.

40 Los polímeros de vinilamina/N-vinil formamida apropiados para uso en el método de esta invención se preparan mediante polimerización de N-vinil formamida en condiciones de formación de radicales libres seguido de hidrólisis ácida o básica de una porción de los grupos amida a grupos amina. Al controlar la estequiometría del agente de hidrólisis, es posible preparar polímeros de vinilamina/N-vinil formamida que contengan la relación de vinilamina/vinil formamida deseada. La preparación polimérica de vinilamina/N-vinil formamida se describe en la patente de los EE. UU. N° 5,374,333, así como en las referencias allí citadas. La preparación de dispersiones estables poliméricas de vinilamina/N-vinil formamida en solución salina acuosa se describe en las patentes de los EE. UU. Nos. 6,426,383 y 6,894,110. Los polímeros de vinilamina/N-vinil formamida también están disponibles comercialmente en BASF, Mount Olive, NJ con el nombre comercial Lupamin.

45

El pH de los polímeros de vinilamina/N-vinil formamida se puede ajustar al intervalo deseado de 6,5-8 mediante adición de ácido. Los ácidos representativos incluyen sulfúrico, hidroclicórico, fosfórico, fórmico, acético y similares. En una realización, el ácido se selecciona de ácido sulfúrico y ácido fórmico.

50 En una realización, los polímeros de vinilamina/N-vinil formamida tienen un peso molecular ponderal promedio de 100.0000 a 500.000 Daltons.

En una realización, los polímeros de vinilamina/N-vinil formamida están compuestos por 20 a 80 por ciento molar de monómeros de vinilamina y 80 a 20 por ciento molar de monómeros de N-vinil formamida.

En una realización, la composición polimérica de vinilamina/N-vinil formamida tiene un pH de 7 a 7,5.

En una realización, los polímeros de vinilamina/N-vinil formamida tienen un peso molecular ponderal promedio de 300.000 a 400.000 Daltons.

5 En una realización, esta invención es una composición polimérica que tiene un pH de 6,5 a 8 que comprende uno o más polímeros de vinilamina/N-vinil formamida compuestos por 10 a 99 por ciento molar de monómeros de vinilamina y 90 a 1 por ciento molar de monómeros de N-vinil formamida en donde los polímeros de vinilamina/N-vinil formamida se hacen reaccionar con 1 a 10 por ciento, basado en los activos poliméricos, de uno o más agentes de reticulación en donde los agentes de reticulación contienen al menos un grupo epóxido y no contienen halógenos.

10 Los agentes de reticulación representativos según esta realización incluyen polietilenglicol diglicidil éter, trimetilolpropano triglicidil éter, propoxilato de glicerol triglicidil éter, glicerol triglicidil éter, N,N-diglicidil anilina, tris(2,3-epoxipropil) isocianurato, y similares.

La reacción con agentes de reticulación se lleva a cabo típicamente calentando una solución acuosa de los polímeros de vinilamina/N-vinil formamida y la cantidad deseada de agentes de reticulación a una temperatura de 20°C a 100°C.

15 En una realización, los polímeros de vinilamina/N-vinil formamida reaccionados con los agentes de reticulación se componen de 30 a 99 por ciento molar de monómeros de vinilamina y 70 a 1 por ciento molar de monómeros de N-vinil formamida.

En una realización, los polímeros de vinilamina/N-vinil formamida reaccionados con los agentes de reticulación se componen de 85 a 95 por ciento molar de monómeros de vinilamina y 15 a 5 por ciento molar de monómeros de N-vinil formamida.

20 En una realización, los polímeros de vinilamina/N-vinil formamida reaccionados con los agentes de reticulación tienen un peso molecular promedio de 10.000 a 100.000 Daltons.

En una realización, los polímeros de vinilamina/N-vinil formamida reaccionados con los agentes de reticulación tienen un peso molecular de 30.000 a 60.000 Daltons.

25 En una realización, los agentes de reticulación se seleccionan entre polietilenglicol diglicidil éter (PEGDGE) y trimetilolpropano triglicidil éter (TMPTE).

30 En una realización, uno o más polímeros de vinilamina/N-vinil formamida según esta invención y uno o más polímeros seleccionados entre el grupo que consiste en copolímeros de poliaminoamidas, polialquilenpoliaminas, poli(alcohol vinílico/acetato de vinilo), polietileniminas y polivinilamina en una relación de 5/95 a 95/5 en peso se hacen reaccionar con 1 a 10 por ciento, basado en los activos poliméricos, de uno o más agentes de reticulación como se describe en esta memoria.

35 Las poliaminoamidas se preparan generalmente a partir de la polimerización de condensación de uno o más derivados orgánicos de ácidos dicarboxílicos y una o más polialquilenpoliaminas en condiciones apropiadas para formar poliamidas de cadena larga, preferiblemente a temperaturas superiores a 130°C durante varias horas con remoción de agua o subproductos de alcohol. La poliaminoamida resultante tiene típicamente un peso molecular ponderal promedio de 500 a 500.000 Daltons y una viscosidad polimérica Brookfield superior a 100 cps para una solución al 50% a 25°C. El agua se añade al final de la polimerización para hacer una solución polimérica acuosa.

40 Generalmente, se utiliza una cantidad suficiente de derivado de ácido orgánico para reaccionar con sustancialmente todos los grupos amino primarios pero insuficiente para reaccionar en cualquier grado significativo con los grupos amino secundarios de la polialquilenpoliamina. La relación molar de derivado orgánico de ácido dicarboxílico/polialquilenpoliaminas es preferiblemente de 0,9/1,0 a 1,0/0,9.

“Derivados orgánicos de ácidos dicarboxílicos” incluyen ácidos dicarboxílicos alifáticos y aromáticos y sus correspondientes cloruros, anhídridos y ésteres ácidos, y mezclas de estos. Los ésteres son preferiblemente ésteres alifáticos C₁-C₃. Los derivados orgánicos de ácidos dicarboxílicos se seleccionan de manera que la poliaminoamida resultante sea soluble en agua o dispersable en agua.

45 Los ácidos orgánicos dicarboxílicos representativos y sus derivados incluyen ácido maléico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido acelaico, ácido sebásico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido naftaleno dicarboxílico, maleato de dimetilo, malonato de dimetilo, malonato de dietilo, succinato de dimetilo, succinato de di-isopropilo, glutarato de dimetilo, glutarato de dietilo, adipato de dimetilo, adipato de metil etilo, sebacato de dimetilo, ftalato de dimetilo, isoftalato de dimetilo, tereftalato de dimetilo, naftalenodicarboxilato de dimetilo, ésteres dibásicos (DBE), bis(carboximetil) poli(etilenglicol) éter, cloruro de succinilo, dicloruro de glutarilo, cloruro de adipoiló, cloruro de sebacoílo, cloruro de ftaloílo, cloruro de isoftaloílo, cloruro de tereftaloílo, naftalenodicarboxilato, anhídrido maleico, anhídrido succínico, anhídrido glutárico, anhídrido ftálico, anhídrido 1,8-naftáico y similares. Se prefieren éster dibásico DBE-2, ácido adípico, glutarato de dimetilo y adipato de dimetilo.

50

- 5 “Polialquilenpoliaminas” denota aquellos compuestos orgánicos que tienen dos grupos primarios amino (-NH₂) y al menos un grupo secundario amino donde los átomos nitrógeno de amino se unen mediante grupos alquilenos, siempre y cuando ninguno de dos átomos de nitrógeno se adhieran a los mismos átomos de carbono. Las poliaminas representativas de polialquilenos incluyen dietilentriamina (DETA), trietilentetraamina (TETA), tetraetilenpentaamina (TEPA), dipropilentriamina y similares.
- El poli(alcohol vinílico/acetato de vinilo) se puede preparar mediante polimerización radical de monómeros de acetato de vinilo, tal como se describe en la EP 942.008 así como en las referencias allí citadas, seguida sea de hidrólisis ácida o base como se describe en “Polyvinyl alcohol” ed. By C.A. Finch, John Wiley & Sons, New York, 1973, pp. 91-120). El poli(alcohol vinílico/acetato de vinilo) está también disponible comercialmente, por ejemplo en
10 Celanese Corp., Dallas, TX con el nombre comercial Celvol y en E.I. DuPont de Nemours & Company, Wilmington, DE con el nombre comercial Elvanol.
- En una realización, el poli(alcohol vinílico/acetato de vinilo) tiene un peso molecular ponderal promedio de 13.000 a 186.000 Daltons y está compuesto por 87-99,5 por ciento molar de unidades de alcohol vinílico y de 13 a 0,5 por ciento molar de unidades de acetato de vinilo.
- 15 En una realización, el poli(alcohol vinílico/acetato de vinilo) tiene un peso molecular ponderal promedio de 30.000 a 60.000 Daltons y está compuesto por 87-89 por ciento molar de unidades de alcohol vinílico y de 13 a 11 por ciento molar de unidades de acetato de vinilo.
- La polivinilamina se puede preparar mediante hidrólisis de poli(N-vinil formamida) como se describe en la Patente de los EE. UU. N° 5 374 334 y las referencias allí citadas. Las polivinilaminas útiles para el método y composiciones de esta invención tienen típicamente un peso molecular ponderal promedio de 10.000 a 100.000 Daltons.
- 20 Las polietileniminas se pueden preparar por polimerización de etilenimina como se describe en las Patentes de los EE. UU. N° 2.182.306 y 3.251.778. Las polietileniminas también están disponibles comercialmente, por ejemplo en BASF, Mount Olive, NJ con el nombre comercial Lupasol. Las polietileniminas típicamente útiles para el método y las composiciones de esta invención tienen un peso molecular ponderal promedio de 1.000 a 1.000.000.
- 25 En una realización, los polímeros de vinilamina/N-vinil formamida y/o polímeros de vinilamina/N-vinil formamida reticulados se modifican mediante reacción con uno o más ácidos orgánicos halogenados de fórmula X-R-CO₂M donde X es F, Cl, Br o I, R es alquilo o alquilarilo y M es H o un metal alcalino o alcalino-térreo o contraión amonio que incluye litio, sodio, potasio, calcio, amonio y similares. Los grupos alquilos pueden ser lineales o ramificados y típicamente pueden contener 1 a 6 átomos de carbono. Los grupos arilos son típicamente fenilos, sustituido
30 opcionalmente con uno o más grupos halógeno, alquilo, alquiloxi o hidroxilo.
- Los ácidos orgánicos halogenados representativos incluyen ácido cloroacético, ácido 4-(clorometil)benzoico, ácido 2-cloropropiónico, ácido 3-cloropropiónico, ácido bromoacético, ácido 2-bromobutírico, ácido 3-bromobutírico, ácido 4-bromobutírico, ácido α-bromoisobutírico y similares, y sus sales.
- En una realización, el ácido halogenado es ácido cloroacético o una sal de éste.
- 35 En una realización, la composición adhesiva de esta invención comprende además uno o más polioles solubles en agua.
- Tal como se emplea en la presente memoria, “polioles” se refiere a polioles simples solubles en agua compuestos por grupos alquilenos y hasta seis grupos hidroxilo en los cuales los grupos alquilenos se interrumpen opcionalmente por uno o más grupos O ó NH. Los polioles representativos solubles en agua incluyen glicerol,
40 etilenglicol, 1,4-butanodiol, dietanolamina, trietanolamina, sorbitol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, polietilenglicol, y similares.
- En una realización, los polioles se seleccionan entre glicerol, etilenglicol, sorbitol, dietilenglicol, propilenglicol, polietilenglicol y dietanolamina.
- En una realización, el poliol es glicerol.
- 45 La cantidad de polioles solubles en agua en relación con los polímeros de vinilamina/N-vinil formamida en base al polímero seco típicamente oscilan de 5 a 95 por ciento en peso. En una realización es deseable utilizar 10-75 por ciento en peso del poliol soluble en agua. Se debe entender que no todos los polioles solubles en agua producen resultados similares. En ciertos casos, en dependencia de la temperatura empleada los polímeros de vinilamina/N-vinil formamida particulares utilizados y otras variables, será necesario una experimentación rutinaria para
50 determinar el poliol soluble en agua óptimo a utilizar, así como la cantidad particular a emplear de conjunto con los polímeros de vinilamina/N-vinil formamida.
- Las composiciones adhesivas de la presente invención se aplican típicamente a la superficie del cilindro de crespado como una solución acuosa diluida. En una realización, la solución acuosa incluye 0,01 a 10,0 por ciento en peso de los polímeros de la invención. En otra realización, los polímeros de la invención están incluidos en la solución

5 acuosa en una concentración de 0,05 a 5,0 por ciento en peso. En otra realización, los polímeros de la invención están incluidos en la solución acuosa en una concentración de 0,1 a 1,0 por ciento en peso. Los expertos en la técnica de adhesivos de crespado considerarán que la razón para tan elevado porcentaje de agua en la mezcla se basa en parte en la necesidad de depositar solamente una capa muy fina de adhesivo sobre el cilindro de crespado, lo cual, en una realización, se logra más fácilmente con un acelerador de rociado.

Las aplicaciones de rociado descritas anteriormente se pueden mejorar aún más mediante una variedad de medios, por ejemplo utilizando aceleradores de rociado diseñados para doble o triple recubrimiento mediante oscilación del acelerador de rociado y recirculación de la composición diluida con adyuvante de liberación desde la salida del acelerador de rociado para mejorar la mezcla y reducir la posibilidad de separación.

10 En una realización, un adyuvante de liberación que está también en forma acuosa se aplica al secador *Yankee* conjuntamente con el adhesivo polimérico. El adyuvante de liberación proporciona lubricación entre la superficie del secador *Yankee* y la rasqueta utilizada para crespado el papel tisú del secador *Yankee*. El adyuvante de liberación también permite que el papel tisú se libere del adhesivo durante el proceso de crespado. Los adyuvantes de liberación representativos incluyen aceites de liberación compuestos por aceite nafténico, parafínico, vegetal, mineral o sintético y tensioactivos emulsionantes. Para formar dispersiones acuosas estables el adyuvante de liberación se formula típicamente con uno o más tensioactivos como ácidos grasos, alcoholes alcoxilados, ácidos grasos alcoxilados y similares. El adyuvante de liberación se puede aplicar al cilindro de crespado antes o después de la composición adhesiva, o se puede formular con el adhesivo para aplicación al cilindro de crespado.

20 Las composiciones adhesivas de esta invención también se pueden utilizar en combinación con aditivos funcionales utilizados en la técnica para mejorar la suavidad del papel tisú o toalla. Los aditivos funcionales representativos incluyen sales orgánicas cuaternarias que tienen cadenas grasas de 12 a 22 átomos de carbono que incluyen sales cuaternarias dialquil imidazolino, sales cuaternarias dialquil diamidoamina, sales cuaternarias monoalquil trimetilamonio, sales cuaternarias dialquil dimetilamonio, sales cuaternarias dialquil monometilamonio, sales cuaternarias etoxiladas, sales cuaternarias de ésteres de dialquilos y trialquilos y similares. Aditivos funcionales apropiados adicionales incluyen polisiloxanos, siliconas cuaternarias, polisiloxanos organoreactivos, polidimetilsiloxanos amino funcionales y similares.

En una realización, los aditivos funcionales se formulan con la composición adhesiva de esta invención para su aplicación al cilindro de crespado.

30 En una realización, los aditivos funcionales se seleccionan entre sales cuaternarias dialquil imidazolino y siliconas cuaternarias.

Lo anterior se puede entender mejor por referencia a los siguientes ejemplos, los cuales se presentan con propósitos ilustrativos y no pretenden limitar el alcance de la invención.

Los polímeros representativos utilizados para preparar las composiciones adhesivas de esta invención se muestran en la Tabla 1.

35 Tabla 1

Descripción de los polímeros comerciales utilizados en esta invención	
Polímero base	Descripción
Polímero A ¹	Poli(vinilamina/N-vinil formamida), ~ relación molar de 95/5, PM ~340kDa
Polímero B ²	Poli(vinilamina/N-vinil formamida), ~ relación molar de 30/70, PM ~340kDa
Polímero C ³	Poli(vinilamina/N-vinil formamida), ~ relación molar de 95/5, PM ~45kDa
Polímero D ⁴	Poli(ácido adípico/dietilentriamina), ~ relación molar de 1/1, PM ~10-12kDa
Polímero E ⁵	Poli(alcohol vinílico/acetato de vinilo), relación molar de 88/12, PM 31-50kDA
Polímero F ⁶	Poli(aminoamida-epiclorohidrina (PAE) resina (Polímero D reticulado con epiclorohidrina)

¹Lupamin 9095, disponible en BASF, Mount Olive, NJ. ²Lupamin 9030, disponible en BASF, Mount Olive, NJ. ³Lupamin 4595, disponible en BASF, Mount Olive, NJ. ⁴Disponible en Nalco Company, Naperville, IL. ⁵Celvol 21205, disponible en Celanese, Dallas, TX. ⁶Nalco 03PV094, disponible en Nalco Company, Naperville, IL.

Ejemplo 1

Preparación de una solución de poli(vinilamina/N-vinil formamida) reaccionada con PEGDGE.

Se mezclan bien poli(vinilamina/N-vinil formamida), Lupamin 9095, 80 g, y agua deionizada (112 g) en un reactor de 250 ml y la mezcla se calienta a 80°C con agitación y purga de nitrógeno. Se añade polietilenglicol diglicidil éter (Pm = 350, 0,13 g) al reactor y la solución se calienta durante otras 2 horas a 80°C. La solución se enfría a 25°C y se recoge. El pH de la solución es 9,0. El pH se ajusta entonces con ácido sulfúrico al valor deseado.

5 Ejemplo 2

Preparación de una solución de poli(vinilamina/N-vinil formamida) reaccionada con TMPTE.

Se mezclan poli(vinilamina/N-vinil formamida), Lupamin 4595, 240,0 g, y agua deionizada (575 g) en un reactor de 1500 ml y la mezcla se calienta a 80°C con agitación y purga de nitrógeno. Se añade lentamente trimetilolpropano triglicidil éter (TMPTE, 9,9 g) durante dos horas y la solución se calienta adicionalmente durante 2,0 horas a 80°C. La solución se enfría a 25°C. El pH de la solución es de 9,1. El pH se ajusta entonces con ácido sulfúrico al valor deseado.

10

Ejemplo 3

Preparación de una solución de poli(vinilamina/N-vinil formamida) reaccionada con TMPTE y modificada con cloroacetato de sodio.

15 A una porción de la poli(vinilamina/N-vinil formamida) reaccionada con TMPTE (160g) preparada en el Ejemplo 2, se añade una solución de cloroacetato de sodio (2,67g) en 15,1 g de agua (15,1 g) y la mezcla se calienta a 80°C durante 2 horas. La solución se enfría a 25°C para proporcionar una solución del compuesto del título que tiene un pH de 7,5.

Ejemplo 4

20 Preparación de una solución de poli(vinilamina/N-vinil formamida) reaccionada con TMPTE.

Se mezclan alcohol polivinílico (Celvol 21205, 214,3 g), Lupamin 4595 (120,0 g) y agua deionizada (165,0 g) en un reactor de 1.000 ml y la mezcla se calienta a 80°C con agitación y purga de nitrógeno. Se añade lentamente TMPTE (3,5 g) durante una hora y la solución se calienta adicionalmente durante 2,0 horas a 80°C. La solución se enfría a 25°C para proporcionar la composición del título que tiene un pH de 7,8.

25 Ejemplo 5

Preparación de una solución de alcohol polivinílico/poli(vinilamina/N-vinil formamida) reaccionada con TMPTE y modificada con cloroacetato de sodio.

30 A una porción de la solución de alcohol polivinílico/poli(vinilamina/N-vinil formamida) reticulada con TMPTE (140 g) preparada en el Ejemplo 4 se añade una solución de cloroacetato de sodio (1,0 g) en agua y la mezcla se calienta a 80°C durante 2 horas. La solución se enfría a 25°C para proporcionar la composición del título que tiene un pH de 7,1.

Ejemplo 6

Efecto del pH.

35 El efecto del pH sobre la adhesión proporcionada por las composiciones de esta invención se mide mediante un ensayo de adherencia en húmedo (en inglés *Wet Tack Peel*). Este ensayo mide la fuerza requerida para despegar una tira de algodón de una placa caliente de metal. Primero se aplica una película de la composición adhesiva al panel de metal mediante una varilla N° 40 de revestimiento. El adhesivo se aplica al panel con un 15% de sustancias activas. La placa de metal se calienta a 100°C y en este punto se presiona una tira húmeda de algodón hacia dentro de la película mediante un rodillo cilíndrico de 1,9 kg. Después de aplicar la tira, la placa de metal se coloca en un

40 horno a 105°C durante 15 minutos para secar la tira. La placa de metal se sujeta en un aparato de ensayo de resistencia a la tracción. Un extremo del tejido de algodón se sujeta a la agarradera neumática del probador y el tejido se despegar del panel en un ángulo de 180° a una velocidad constante. Durante el proceso de despegue la placa de metal se controla a una temperatura de 100°C. El efecto del pH sobre la adhesión para los polímeros representativos de esta invención se muestra en la Tabla 2. El pH de las muestras se ajusta utilizando ácido fórmico.

45

Tabla 2

Mejoramiento de la adhesión ajustando el pH		
pH	Fuerza de despegue (g/in)	
	Polímero A	Polímero B
6,0	249	396
7,0	-	475
7,1	513	-
7,5	715	466
8,4	-	372
8,8	272	-
9,4	-	341

Como se muestra en la Tabla 2, la fuerza de despegue necesaria varía ampliamente dentro del intervalo de ensayo. El intervalo preferido de pH es alrededor de 7-7,5.

Ejemplo 7

5 Efecto de los polioles con respecto a la adhesión

En este ejemplo se añaden diversas cantidades de glicerol a composiciones de polímero representativo de esta invención y el efecto con respecto a la adhesión se evalúa utilizando el ensayo de adherencia en húmedo antes descrito. Como se muestra en la Tabla 3, la adhesión de las composiciones de polímero representativo se refuerza añadiendo glicerol.

10

Tabla 3

Mejoramiento de la adhesión al añadir glicerol			
Concentración de glicerol (% de activos poliméricos)	Fuerza de despegue (g/plgd)		
	Polímero A	Polímero B	Polímero C
0	416	475	141
4	428	-	-
8	491	-	133
10	-	610	-
17	538	-	179
25	-	538	-
33	571	-	317
40	-	135	-
67	466	-	402

Ejemplo 8

Efecto de polioles sobre la temperatura de transición vítrea.

En este ejemplo, un calorímetro diferencial de barrido (DSC) TA 2920 (TA Instruments, New Castle, DE) se utiliza para medir la temperatura de transición vítrea de las composiciones representativas poliméricas. Las muestras poliméricas se preparan fundiendo películas a 105°C. El instrumento DSC se calibra con un estándar de indio. El tamaño de la muestra para el análisis DSC es alrededor de 10-15 mg. La muestra se calienta a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. La temperatura de transición vítrea del polímero se determina a partir del segundo barrido utilizando un método de la mitad de la altura.

Hasta cierto punto, la utilidad de un polímero particular como adhesivo depende de su temperatura de transición vítrea. Por tanto, los cambios en la temperatura de transición vítrea se pueden utilizar para influir en el

comportamiento del polímero en el secador Yankee. Como se muestra en la Tabla 4, la adición de glicerol a los Polímeros A y B alteró significativamente sus T_g .

Tabla 4

Efecto del glicerol sobre la temperatura de transición vítrea (T_g)		
Concentración de glicerol (% de activos poliméricos)	T_g (°C)	
	Polímero A	Polímero B
0	100	124
5	91	-
10	74	79
20	51	56
30	21	38

Ejemplo 9

5 Efecto de los agentes de reticulación.

El efecto sobre la adhesión al reaccionar un polímero representativo con agentes de reticulación se evalúa utilizando el ensayo de adherencia en húmedo descrito anteriormente. Como se muestra en la Tabla 5, la adhesión se refuerza mediante reacción con PEGDGE-350, particularmente en el intervalo de pH de 6,7-7,6.

Tabla 5

Mejoramiento sobre la adhesión al reaccionar polímeros representativos con un agente de reticulación sin epiclorohidrina, PEGDGE-350						
Muestra	Cadena	Agente de reticulación	% de agente de reticulación (basado en activos poliméricos)	% activos	pH	Fuerza despegue promedio g/cm (g")
Polímero A	Polímero A	Ninguno	0	5	9,2	39,37 (100)
3A		PEGDGE-350	1,0	5	8,8	54,72 (139)
3B			1,3	5	9,0	55,12 (140)
3C				5	6,7	110,24 (280)
3D				5	7,6	76,77 (195)

10 Ejemplo 10

Efecto de agentes de reticulación y de modificación posterior.

El efecto sobre la adhesión al reaccionar los polímeros representativos con agentes de reticulación y de su modificación posterior por reacción con un ácido orgánico halogenado se evalúa utilizando el ensayo de adherencia en húmedo descrito anteriormente. Los resultados se muestran en la Tabla 6.

15

Tabla 6

Mejoras en la adhesión frente al despegue de polímeros representativos por la reacción con agentes de reticulación y su modificación posterior con un ácido orgánico halogenado.						
Muestra	Cadena	Agente de reticulación (% de activos)	Modificador posterior (% de activos)	% de activos	pH	Fuerza de despegue promedio g/cm (g ^m)
Polímero F	Polímero D	Epiclorohidrina	Ninguno	15	7,0	188,58 (479)
Polímero C	Polímero C	Ninguno	Ninguno	13	8,0	43,31 (110)
Polímero D	Polímero D			15	9,5	0
Polímero E	Polímero E			10	6,0	74,80 (190)
				21		102,36 (260)
4A	Polímero D / Polímero C, 9:1 (peso)			TMPTE (6,7)	Ninguno	15
4B		TMPTE (6,7)	Ninguno	15	7,5	144,49 (367)
4C		TMPTE (6,7)	ClCH ₂ CO ₂ H (10)	15	7,2	304,33 (773)
5A	Polímero D / Polímero C 4:1 (peso)	TMPTE (5,9)	ClCH ₂ CO ₂ H (10)	13,5	7,6	288,19 (732)
5B		TMPTE (6,0)	ClCH ₂ CO ₂ H (10)	15	7,5	290,55 (738)
5C		TMPTE (6,0)	ClCH ₂ CO ₂ H (15)	15	7,7	337,01 (856)
6A	Polímero D / Polímero C, 4:1 (peso)	TMPTE (6,2)	Ninguno	15	9,1	172,05 (437)
6B		TMPTE (6,2)	ClCH ₂ CO ₂ Na (10)	15	7,5	263,78 (670)
6C		TMPTE (6,2)	ClCH ₂ CO ₂ H (10)	15	7,5	291,34 (740)
7A	Polímero E / Polímero C, 3:1 (peso)	TMPTE (5,5)	Ninguno	12,7	7,8	247,64 (629)
7B		TMPTE (5,5)	ClCH ₂ CO ₂ Na (10)	12,7	6,7	162,99 (414)
7C		TMPTE (5,5)	ClCH ₂ CO ₂ Na (5,0)	12,7	7,1	194,49 (494)

5 Como se muestra en la Tabla 6, los polímeros C, D, y E, brindan menor adhesión que un tipo comercial de adhesivo PAE, el Polímero F, el cual está hecho utilizando un agente de reticulación de epiclorohidrina. La reacción de estas cadenas o mezclas de cadenas con agentes de reticulación y su modificación posterior opcional con ácido cloroacético o su sal sódica, produce materiales que equivalen o exceden significativamente la adhesión de la referencia, el Polímero F.

10 La Serie 4 muestra una mejora en la adhesión después de reaccionar las dos cadenas Polímero D y Polímero C en una relación de 9:1 con TMPTE (Muestra 4A) en comparación con las propias cadenas. Se logran mejoras adicionales ajustando el pH de 9,2 a 7,5 (Muestra 4B), pero la adhesión es todavía inferior que la del Polímero F de referencia. Se logran mejoras mucho mayores después de un tratamiento posterior con ácido cloroacético (Muestra 4C) lo que da como resultado una adhesión un 60% superior que la del Polímero F de referencia.

La Serie 5 muestra resultados similares para una relación diferente del Polímero D al Polímero C de 4:1 (Muestras 5A y 5B). Esto también muestra que una concentración superior del modificador posterior (ácido cloroacético) es beneficiosa para la adhesión (Muestra 5C).

15 La Serie 6 muestra que una modificación posterior de la Muestra 6A, la cual es el Polímero C/Polímero D que ha reaccionado con TMPTE utilizando ácido cloroacético (Muestra 6C) es preferible al uso de su sal sódica (Muestra 6B).

La Serie 7 muestra que la reacción de una mezcla de los Polímeros E/Polímero C con TMPTE produce un material (Muestra 7A) que tiene una adhesión significativamente mejor en comparación con las cadenas de partida y el producto de referencia, Polímero F. Una modificación posterior con cloroacetato de sodio (Muestras 7B y 7C), sin embargo, es desventajosa para la adhesión.

5 Ejemplo 11

Efecto del glicerol y los agentes de reticulación sobre la adhesión y temperatura de transición vítrea.

El efecto de los agentes de reticulación y el glicerol añadidos con respecto a la temperatura de transición vítrea y la adhesión de una composición representativa polimérica (Polímero 5A) se evalúa utilizando el ensayo de adherencia en húmedo y las determinaciones de las temperaturas de transición vítrea descritas anteriormente. Los resultados se muestran en la Tabla 7.

10

Tabla 7

Efecto del glicerol y los agentes de reticulación sobre la adhesión y a la temperatura de transición vítrea.		
Concentración de glicerol (% de activos poliméricos)	Fuerza de despegue g/cm (g/plgd)	T _g (°C)
0	288,19 (732)	58
6,7	338,19 (859)	48
13,3	361,81 (919)	34
26,7	313,39 (796)	15
53,3	274,02 (696)	-8

Como se muestra en la Tabla 7, la reacción con TMPTE tiene un beneficio adicional con respecto a la temperatura de transición vítrea (T_g). La T_g de la Muestra 5A es significativamente inferior, 58°C que la de la cadena del polímero de partida Polímero D, 101°C. La adición de glicerol al 5A tiene como resultado una disminución adicional de la T_g. La adhesión ante la fuerza de despegue necesaria también se afecta con el glicerol. Un incremento de la adhesión alcanzó un máximo a un nivel de glicerol del 13% (basado en los activos), teniendo como resultado un 25% de incremento en la fuerza de despegue. A niveles superiores de glicerol, la adhesión comienza a disminuir.

15

Se pueden hacer cambios en la composición, operación y disposición del método de la invención descrito en esta memoria sin apartarse del concepto y el alcance de la presente invención como se define en las reivindicaciones.

20

REIVINDICACIONES

1. Un método de crespado de una banda de papel que comprende:
 - 5 a) aplicar a un cilindro rotatorio de crespado una composición adhesiva que tiene un pH de 6,5 a 8 y que comprende uno o más polímeros de vinilamina/N-vinil formamida compuestos por 10 a 99 por ciento molar de monómeros de vinilamina y 90 a 1 por ciento molar de monómeros de N-vinil formamida, en donde los polímeros de vinilamina/N-vinil formamida se modifican mediante reacción con uno o más ácidos orgánicos halogenados;
 - b) presionar la banda de papel contra el cilindro de crespado para efectuar la adhesión de la banda de papel al cilindro de crespado; y
 - 10 c) separar la banda de papel del cilindro de crespado con una rasqueta.
2. El método de la reivindicación 1 en donde los polímeros tienen un peso molecular ponderal promedio de 100.000 a 500.000 Daltons.
3. El método de la reivindicación 2 en donde los polímeros están compuestos por 20 a 80 por ciento molar de monómeros de vinilamina y 80 a 20 por ciento molar de monómeros de N-vinil formamida.
- 15 4. El método de la reivindicación 3 en donde la composición polimérica tiene un pH de 7 a 7,5.
5. El método de la reivindicación 4 en donde los polímeros tienen un peso molecular ponderal promedio de 300.000 a 400.000 Daltons.
6. El método de la reivindicación 1 en donde los polímeros de vinilamina/N-vinil formamida se hacen reaccionar con 1 a 10 por ciento, basado en los activos poliméricos, de uno o más agentes de reticulación en donde los agentes de reticulación contienen al menos un grupo epóxido y no contienen halógenos.
- 20 7. El método de la reivindicación 6 en donde los polímeros de vinilamina/N-vinil formamida están compuestos por 30 a 99 por ciento molar de monómeros de vinilamina y 70 a 1 por ciento molar de monómeros de N-vinil formamida.
8. El método de la reivindicación 7 en donde los polímeros de vinilamina/N-vinil formamida tienen un peso molecular ponderal promedio de 10.000 a 100.000 Daltons.
- 25 9. El método de la reivindicación 8 en donde los agentes de reticulación se seleccionan entre polietilenglicol diglicidil éter y trimetilolpropano triglicidil éter.
10. El método de la reivindicación 9 en donde los polímeros de vinilamina/N-vinil formamida están compuestos por 85 a 95 moles por ciento de monómeros de vinilamina y 15 a 5 moles por ciento de monómeros de N-vinil formamida.
- 30 11. El método de la reivindicación 10 en donde los polímeros de vinilamina/N-vinil formamida tienen un peso molecular ponderal promedio de 30.000 a 60.000 Daltons.
12. El método de la reivindicación 1 en donde la composición adhesiva comprende además uno o más polioles solubles en agua.
- 35 13. El método de la reivindicación 12 en donde los polioles solubles en agua se seleccionan entre glicerol, etilenglicol, sorbitol, dietilenglicol, propilenglicol, polietilenglicol y dietanolamina.
14. El método de la reivindicación 12 en donde el polioli soluble en agua es glicerol.
15. El método de la reivindicación 1 en donde el ácido halogenado es ácido cloroacético o una sal de éste.
16. El método de la reivindicación 6 en donde los polímeros comprenden uno o más polímeros de vinilamina/N-vinil formamida y uno o más polímeros seleccionados entre el grupo que consiste en poliaminoamidas, polialquilenpoliaminas, poli(alcohol vinílico/acetato de vinilo), polietileniminas y copolímeros de polivinilaminas en una relación de 5/95 a 95/5 en peso.
- 40 17. Una composición polimérica que tiene un pH de 6,5 a 8 que comprende uno o más polímeros de vinilamina/N-vinil formamida compuestos por 10 a 99 moles por ciento de monómeros de vinilamina y 90 a 1 por ciento molar de monómeros de N-vinil formamida en donde los polímeros de vinilamina/N-vinil formamida se hacen reaccionar con 1 a 10 por ciento, basado en los activos poliméricos, de uno o más agentes de reticulación en donde los agentes de reticulación contienen al menos un grupo epóxido y no contienen halógenos, y en donde además los polímeros reticulados vinilamina/N-vinil formamida se modifican por reacción con uno o más ácidos orgánicos halogenados de fórmula X-R-CO₂M donde X es F, Cl, Br, o I, R es alquilo o alquilarilo y M es H o un metal alcalino o alcalino-térreo o un contraión amonio que incluye litio, sodio, potasio, calcio, amonio.
- 45

18. La composición polimérica de la reivindicación 17 en donde los agentes de reticulación se seleccionan entre polietilenglicol diglicidil éter y trimetilolpropano triglicidil éter.

5 19. La composición polimérica de la reivindicación 17 que comprende uno o más polímeros de vinilamina/N-vinil formamida y uno o más polímeros seleccionados entre el grupo que consiste en poliaminoamidas, polialquilenpoliaminas, poli(alcohol vinílico/acetato de vinilo), polietileniminas y copolímeros de polivinilamina en una relación de 5/95 a 95/5 en peso.