

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 535 865**

51 Int. Cl.:

C08G 73/02 (2006.01)

D21H 21/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.01.2008 E 08713838 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.03.2015 EP 2121806**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de adhesivos de crespado hechos de poliamidoaminas terminadas en amina**

30 Prioridad:

19.01.2007 US 881315 P

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

18.05.2015

73 Titular/es:

SOLENIS TECHNOLOGIES CAYMAN, L.P.
(100.0%)

Rheinweg 11
8200 Schaffhausen, CH

72 Inventor/es:

ALLEN, ANTHONY J.

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 535 865 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

Procedimiento para la preparación de adhesivos de crespado hechos de poliamidoaminas terminadas en amina

Antecedentes de la invención

- 5 Las resinas de poliamidoamina (resinas de PAE) se han usado como aditivos en la fabricación de papel que tiene altos niveles de resistencia en húmedo. Véase, por ejemplo, las patentes de EE.UU. Nos. 2.926.116 y 2.926.154. Las resinas de PAE se han usado también como adhesivos en los procedimientos de crespado para producir productos de papel tisú y papel toalla. Véase, por ejemplo, la patente de EE.UU. No. 5.338.807 y la patente canadiense No. 979.579. Se han usado numerosos polímeros distintos y combinaciones de polímeros como adhesivos en el procedimiento de crespar papel tisú y de grados de toalla.
- 10 Se han descrito poliamidoaminas catiónicas reticuladas con un aldehído multifuncional. Véase, por ejemplo, la patente de EE.UU. No. 5.382.323. Se han descrito también adhesivos de crespado basados en una mezcla de resinas de PAE, como lo han sido resinas de PAE altamente ramificadas que tienen alto peso molecular y procedimientos para prepararlas. Véase, por ejemplo, las patentes de EE.UU. Nos. 5.382.323; 5.786.429; y 5.902.862.
- 15 Las resinas de PAE se preparan típicamente por un procedimiento de dos etapas. En la primera etapa se sintetiza una poliamidoamina por la policondensación de cantidades casi equimolares de un diácido y una poliamina (por ejemplo, ácido adípico y dietilentriamina (DETA)). En la segunda etapa, la poliamidoamina se hace reaccionar con un reticulador difuncional, tal como epiclorohidrina, en disolución acuosa. Cuando se producen resinas de resistencia en húmedo la relación de epiclorohidrina a los grupos amina de la poliamidoamina es casi equimolar. Los adhesivos de crespado se preparan generalmente con una relación de epiclorohidrina/amina de menos de 1,00, y típicamente con una relación en el intervalo de 0,05 a 0,50.
- 20 Se ha descrito también la preparación de resinas de resistencia en húmedo de PAE hechas de poliamidoaminas que se prepararon con un exceso de polialquilenpoliamina. Véase, por ejemplo, las patentes de EE.UU. Nos. 4.287.110; 4.336.835; y 5.017.642. También se han descrito las resinas de PAE de resistencia en húmedo de alto contenido en sólidos hechas de poliamidoaminas que se prepararon con un exceso de polialquilenpoliamina. Véase, por ejemplo, la patente de EE.UU. No. 6.908.983, que también describe adhesivos de crespado de PAE hechos de poliamidoaminas preparadas con un exceso de amina.
- 25 El documento WO 97/11223 se refiere a un método de crespar un papel que comprende aplicar una poliamidoamina o poliamidoamina modificada no termoendurecible soluble en agua directamente a la superficie del tambor de crespado en un aparato para producir banda de papel blanda de peso ligero apropiada para fabricar productos de papel sanitario.
- 30 El documento WO 2007/008945 se refiere a un procedimiento para utilizar resinas útiles para impartir resistencia en seco a papel sin incrementar sustancialmente la resistencia en húmedo del papel en el que las resinas comprenden resinas de poliamidoamina-epiclorohidrina reticuladas no termoendurecibles.
- 35 El documento WO 00/77076 se refiere a la producción de resinas de poliamina-epihalohidrina preparadas de prepolímeros de poliaminoamida que contienen bajos niveles de funcionalidades ácido.
- 40 El documento WO 2004/106410 se refiere a un procedimiento para tratar una composición que contiene una resina de poliamina-epihalohidrina que tiene un bajo nivel de especies que producen 3-cloropropanodiol (CPD) y buena estabilidad de gelificación.
- 45 Aunque se ha desarrollado una amplia gama de química para aplicaciones de crespado, aún existe una necesidad de productos adhesivos mejorados para usar en el procedimiento de crespado y procedimientos mejorados para fabricar tales productos. En particular, los adhesivos que proporcionarán buen rendimiento de crespado en condiciones de alta temperatura y/o baja humedad de la lámina son bastante deseables. Sorprendentemente, se ha encontrado que los adhesivos de crespado preparados según los procedimientos de la presente invención proporcionan superior rendimiento a alta temperatura, cuando se comparan con otros adhesivos de crespado.

Realizaciones de la invención

- 50 Una realización de la presente invención es un procedimiento para preparar una resina de poliamidoamina que comprende (1) hacer reaccionar un ácido policarboxílico o un derivado de ácido policarboxílico con un exceso de poliamina para formar una poliamidoamina, y (2) hacer reaccionar la poliamidoamina de (1) con un reticulador difuncional para formar una resina de poliamidoamina, en la que la relación molar de dicha poliamina a dicho ácido policarboxílico está en el intervalo de 1,02:1 a 1,48:1 y las condiciones adicionales son como se define en la reivindicación 1.

Otra realización de la presente invención es el procedimiento anterior, en el que (2) se efectúa en medio acuoso.

En la presente invención, dicho reticulador difuncional es epiclorohidrina.

Otra realización de la presente invención es el anterior procedimiento, en el que dicho ácido policarboxílico se selecciona del grupo que consiste en ácido malónico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido cítrico, ácido tricarbálico (ácido 1,2,3-propanotricarboxílico), ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico, ácido nitroacético, N,N,N',N'-etilendiaminatetraacetato, ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 1,2,4-benzenotricarboxílico (ácido trimelítico) y ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico (ácido piromelítico), y sus mezclas.

Otra realización de la presente invención es el anterior procedimiento, en el que dicho derivado de ácido carboxílico se selecciona del grupo que consiste en adipato de dimetilo, malonato de dimetilo, malonato de dietilo, succinato de dimetilo, glutarato de dimetilo y glutarato de dietilo, anhídrido succínico, anhídrido maleico, dianhídrido de N,N,N',N'-etilendiaminotetraacetato, anhídrido ftálico, anhídrido melítico, anhídrido piromelítico, cloruro de adipoil, cloruro de glutarilo, cloruro de sebacoilo, y sus mezclas.

Otra realización de la presente invención es el anterior procedimiento, en el que dicha poliamina se selecciona del grupo que consiste en polietileno poliaminas, polipropileno poliaminas, polibutileno poliaminas, polipentileno poliaminas, polihexileno poliaminas, y sus mezclas.

Otra realización de la presente invención es el anterior procedimiento, en el que dicha poliamina se selecciona del grupo que consiste en dietilentriamina (DETA), trietilentetramina (TETA), tetraetilenpentamina (TEPA), dipropilenti-tri-aminas (DPTA), bis-hexametilenti-tri-aminas (BHMT), N-metilbis(aminopropil)amina (MBAPA), aminoetilpiperazina (AEP), y sus mezclas.

Otra realización de la presente invención es el anterior procedimiento, en el que la relación en peso de dicha epiclorohidrina a los sólidos de dicha poliamidoamina es de alrededor de 60 a 100% de 0,308 x (número de amina/RSV) - 9,18, o la relación del número de moles de dicha epiclorohidrina al número de moles de funcionalidad amina presentes en dicha poliamidoamina es de 60 a 100% de 0,385 x (número de amina/RSV) - 5,20.

Otra realización de la presente invención es el anterior procedimiento, en el que dicho derivado de ácido policarboxílico es ácido adípico o glutarato de dimetilo y dicha poliamina es dietilentriamina (DETA).

En la presente invención, la relación molar de dicha poliamina a dicho ácido policarboxílico o derivado de ácido policarboxílico está en el intervalo de 1,02:1 a 1,48:1.

Breve descripción de las distintas vistas del dibujo

Las realizaciones precedentes, así como la siguiente descripción detallada de la invención, se pueden entender mejor cuando se leen junto con los dibujos adjuntos.

En los dibujos:

La Figura 1 ilustra una representación de la relación óptima de epiclorohidrina a amina como función de la relación del número de amina a RSV para resinas de PAE 22 hechas de varias poliamidoaminas con exceso de amina;

La Figura 2 ilustra una representación del nivel óptimo de epiclorohidrina a sólidos de PAA como función de la relación de amina a RSV para resinas de PAE 22 hechas de varias poliamidoaminas con exceso de amina.

Descripción de la invención

Tal como se usan aquí los términos “un” y “el” son sinónimos y se usan intercambiamente con “uno o más” y “por lo menos uno”, a menos que el lenguaje y/o el contexto claramente indiquen lo contrario. Por consiguiente, por ejemplo, la referencia a “una poliamina” aquí o en las reivindicaciones adjuntas se puede referir a una sola poliamina o a más de una poliamina.

La presente invención se refiere generalmente a procedimientos para preparar resinas de poliamidoamina (PAE). Un aspecto de la presente invención son procedimientos para preparar una resina de PAE que comprende (1) hacer reaccionar un ácido policarboxílico o un derivado de ácido policarboxílico con un exceso de una poliamina para formar una poliamidoamina, (2) hacer reaccionar la poliamidoamina de (1) con un reticulador difuncional, es decir, epiclorohidrina, para formar una resina de poliamidoamina, en la que la relación molar de la poliamina al ácido policarboxílico está en el intervalo de 1,02:1 a 1,48:1 y la relación en peso del reticulador difuncional a los sólidos de la poliamidoamina no es mayor de 0,308 x (número de amina/RSV) - 9,18, o la relación del número de moles de dicha epiclorohidrina al número de moles de funcionalidad amina presente en dicha poliamidoamina no es mayor de 0,385 x (número de amina/RSV) - 5,20.

Las resinas de PAE preparadas por el procedimiento de la presente invención proporcionan superior rendimiento de adhesivo de crespado. Se obtienen altos valores de adhesión y los valores de adhesión se mantienen en condiciones de alta temperatura. Además, la adhesión no varía significativamente cuando se incrementa la temperatura.

El uso de exceso de poliamina en el procedimiento de la presente invención da como resultado una poliamidoamina que tiene grupos terminales amina casi exclusivamente. El exceso de poliamina puede variar de una relación molar de 1,02:1 a una relación molar de 1,48:1. El exceso de amina se refiere a la relación del número total de grupos amina al número total de grupos ácido carboxílico o derivado de ácido carboxílico presentes en la mezcla de reacción. Cambiar la estequiometría de los reactivos en favor de exceso de poliamina da como resultado que las poliamidoaminas tengan menores pesos moleculares que los que se obtendrían haciendo reaccionar una mezcla equimolar en las mismas condiciones.

La cantidad en exceso de amina empleada en los procedimientos de la presente invención proporciona un medio de controlar el peso molecular del polímero de poliamidoamina resultante y también controlará su contenido de amina. El DP_n se define como el grado de polimerización promedio en número o el número medio de unidades de monómero en una cadena polimérica. La ecuación 1 define el DP_n en cuanto a las relaciones molares de los componentes, suponiendo la reacción completa de todos los grupos funcionales:

$$DP_n = (1+r)/(1-r) \quad \text{Ecuación (1)}$$

en la que r se define como la relación de las unidades de monómero y se calcula como sigue:

$$r = A/B \quad \text{Ecuación (2)}$$

La relación de unidades de monómero A y B (r) siempre será menor de uno. En el caso de la presente invención, A se refiere a los grupos funcionales ácido carboxílico y B se refiere a los grupos funcionales amina que están presentes en exceso.

Las poliamidoaminas preparadas por los procedimientos de la presente invención tienen un intervalo de DP_n de alrededor de 3 a 100, más preferentemente un intervalo de alrededor de 3 a 50, y lo más preferentemente un intervalo de alrededor de 3 a 30.

Las poliamidoaminas preparadas según el procedimiento de la presente invención se preparan típicamente calentando un ácido policarboxílico o un derivado de ácido policarboxílico con una poliamina a una temperatura de 125-200°C durante 1 a 10 horas recogiendo el agua de condensación producida en la reacción, a presión atmosférica. La reacción se deja usualmente avanzar hasta que se recoge de la reacción la cantidad teórica de agua destilada. Cuando se emplea una presión reducida, se pueden utilizar temperaturas más bajas tales como de 75°C a 150°C. Al final de esta reacción, el producto resultante se disuelve en agua a una concentración de alrededor de 20 a 80% en peso de sólidos de polímero totales, más típicamente a una concentración de alrededor de 30 a 70%, y lo más típicamente a una concentración de alrededor de 40 a 60%.

Cualquier ácido policarboxílico y/o sus derivados se pueden usar para preparar poliamidoaminas según los procedimientos de la presente invención. Típicamente, los ácidos dicarboxílicos y/o sus derivados se usan para la preparación de poliamidoaminas, aunque se pueden usar ácidos policarboxílicos y/o sus derivados que tienen más de dos grupos carboxilato. Los ácidos policarboxílicos apropiados incluyen pero no están limitados a, ácido malónico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido cítrico, ácido tricarbálico (ácido 1,2,3-propanotricarboxílico), ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico, ácido nitrilotriacético, N,N,N',N'-etilendiaminotetraacetato, ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 1,2,4-bencenotricarboxílico (ácido trimelítico), ácido 1,2,4,5-bencenotetracarboxílico (ácido piromelítico), y sus mezclas.

Los derivados de ácido policarboxílico apropiados que también se pueden usar para preparar poliamidoaminas según procedimientos de la presente invención incluyen, pero no están limitados a, ésteres de carboxilato, haluros de ácido, y anhídridos de ácido. Estos derivados son típicamente más reactivos frente a aminas que el ácido carboxílico correspondiente, de modo que las condiciones de reacción para preparar poliamidoaminas usando derivados de ácido carboxílico son generalmente más suaves que las condiciones usadas para preparar poliamidoaminas de ácidos policarboxílicos y poliaminas.

Cuando se usa el diéster para preparar poliamidoaminas según los procedimientos de la presente invención, la polimerización se puede llevar a cabo a una temperatura inferior, preferentemente alrededor de 100-175°C a presión atmosférica. En este caso, el subproducto puede ser un alcohol, dependiendo el tipo de alcohol de la identidad del diéster. Por ejemplo, cuando se emplea un éster de dimetilo el subproducto de alcohol será metanol, mientras que será etanol el subproducto obtenido a partir de un éster dietílico. Cuando se emplea una presión reducida, se pueden utilizar temperaturas más bajas tales como de 75°C a 150°C.

Se puede usar cualquier éster para preparar poliamidoaminas según los procedimientos de la presente invención. Cuando se emplean ésteres de ácidos policarboxílicos para preparar poliamidoaminas según los procedimientos de la presente invención, se usan típicamente ésteres de metilo o etilo. Los ésteres apropiados de ácidos policarboxílicos incluyen, pero no están limitados a, adipato de dimetilo, malonato de dimetilo, malonato de dietilo, succinato de dimetilo, glutarato de dimetilo y glutarato de dietilo. En este caso, el subproducto de alcohol (alcohol metílico o alcohol etílico) se separa por destilación en la síntesis y la síntesis se puede realizar a una temperatura más baja que cuando se usa el ácido carboxílico correspondiente. Se puede emplear un catalizador fuertemente

básico tal como metóxido de sodio en la síntesis de las poliamidoaminas a partir de ésteres policarboxílicos y poliaminas.

5 Se puede usar cualquier anhídrido de ácido para preparar poliamidoaminas según los procedimientos de la presente invención. Los anhídridos de ácido apropiados que se pueden usar para preparar poliamidoaminas según el procedimiento de la presente invención incluyen, pero no están limitados a, anhídrido succínico, anhídrido maleico, dianhídrido de N,N,N',N'-etilendiaminotraacetato, anhídrido ftálico, anhídrido melfítico, anhídrido piromelfítico, y sus mezclas.

10 Se puede usar cualquier haluro de ácido para preparar poliamidoaminas según los procedimientos de la presente invención. Los haluros de ácido apropiados que se pueden usar para preparar poliamidoaminas según el procedimiento de la presente invención incluyen, pero no están limitados a, cloruros de ácido policarboxílico. En este caso, la reacción con poliaminas se puede realizar a temperaturas muy bajas. Los cloruros de ácido policarboxílico apropiados se pueden preparar por reacción de los ácidos policarboxílicos respectivos con cloruro de tionilo o tricloruro de fósforo. Los ejemplos incluyen, pero no están limitados a, cloruro de adipilo, cloruro de glutarilo, cloruro de sebacoilo, y sus mezclas.

15 Se puede usar un único ácido policarboxílico o sus derivados para preparar poliamidoaminas según procedimientos de la presente invención, así como mezclas de ácidos policarboxílicos. Además, las mezclas de ácidos policarboxílicos y derivados de ácidos policarboxílicos también son apropiadas para su uso en los procedimientos de la presente invención.

20 Se puede usar cualquier poliamina para preparar poliamidoaminas según los procedimientos de la presente invención. Las poliaminas apropiadas incluyen la clase general de polialquilenpoliaminas que incluye poliaminas, polietilenpoliaminas, polipropilenpoliaminas, polibutilenpoliaminas, polipentilenpoliaminas, polihexilenpoliaminas, y sus mezclas. Las polialquilenpoliaminas que se pueden usar en los procedimientos de la presente invención se pueden representar como poliaminas en las que los átomos de nitrógeno están unidos por grupos de fórmula $-C_nH_{2n}-$ en la que n es un número entero pequeño mayor que la unidad y el número de tales grupos en la molécula varía de dos a alrededor de ocho. Los átomos de nitrógeno pueden estar unidos a átomos de carbono adyacente en el grupo $-C_nH_{2n}-$ o a átomos de carbono más alejados, pero no al mismo átomo de carbono.

30 Las poliaminas apropiadas que se pueden usar en los procedimientos de la presente invención incluyen, pero no están limitadas a dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, y dipropilentriamina, que se pueden obtener en forma razonablemente pura, pero también mezclas y diversos materiales de poliamina en bruto. Por ejemplo, la mezcla de polietilenpoliaminas obtenidas por la reacción de amoníaco y dicloruro de etileno, refinada sólo hasta el punto de la retirada de cloruros, agua, amoníaco en exceso y etilendiamina, es un material de partida satisfactorio. El término "polialquilenpoliamina" tal como se usa aquí incluye cualquiera de las polialquilenpoliaminas antes mencionadas o una mezcla de tales polialquilenpoliaminas y sus derivados.

35 Las poliaminas adicionales apropiadas para preparar poliamidoaminas según el procedimiento de la presente invención incluyen, pero no están limitadas a, bis-hexametilentriamina (BHMT), N-metilbis(aminopropil)amina (MBAPA), aminoetilpiperazina (AEP), y otras polialquilenpoliaminas (por ejemplo, espermina, espermidina). Se prefiere el uso de las poliaminas dietilentriamina (DETA), trietilentetramina (TETA), tetraetilenpentamina (TEPA), y dipropilentriamina (DPTA).

40 Las diaminas se pueden usar también para preparar poliamidoaminas según el procedimiento de la presente invención. Las diaminas no contribuirán a la funcionalidad amina a menos que sólo reaccione uno de los grupos amina, dejando el otro como un grupo terminal. Cuando se usa una diamina en lugar de una porción de la poliamina la funcionalidad amina total de la poliamidoamina se reduce (es decir, se incrementa el peso equivalente de amina). Esto se puede lograr substituyendo una diamina tal como etilendiamina, propilendiamina, hexametilendiamina y similares, por una porción de la polialquilenpoliamina. Para este propósito, hasta alrededor del 80% de polialquilenpoliamina se puede substituir por cantidad molecularmente equivalente de la diamina en los procedimientos de la presente invención. Usualmente, es suficiente un reemplazo de alrededor del 50% o menos de polialquilenpoliamina con diamina.

50 Similar a la adición de una diamina en una síntesis de poliamidoamina, los ácidos aminocarboxílicos o lactamas incrementan la separación entre los grupos funcionales amina sin contribuir con ninguna funcionalidad amina al polímero, excepto como grupos terminales. Los ácidos aminocarboxílicos apropiados que contienen por lo menos tres átomos de carbono o sus lactamas también son adecuados para su uso en los procedimientos de la presente invención para aumentar la separación. Por ejemplo, el ácido 6-aminohexanoico y la caprolactama son aditivos apropiados para este propósito.

55 La síntesis de una resina de PAE de la poliamidoamina con exceso de amina se consigue haciendo reaccionar la poliamidoamina con un reticulador difuncional, es decir, epiclorohidrina, preferentemente en medio acuoso. La reacción de la poliamidoamina con epiclorohidrina dará como resultado un incremento de peso molecular e impartirá funcionalidad reactiva a la poliamidoamina en la forma de aminoclorohidrina y grupos funcionales azetidino.

La reacción de la poliamidoamina con epíclorohidrina en disolución acuosa se efectúa con una concentración de sólidos total de 10 a 75%, más preferentemente de 15 a 40%, y lo más preferentemente de 20 a 35%. La temperatura puede ser de 15 a 95°C, más preferentemente de 30 a 80°C, y lo más preferentemente de 40 a 70°C.

5 Esta reacción se puede efectuar en una sola etapa o se puede efectuar en una serie de etapas. Para un procedimiento de una sola etapa la poliamidoamina, agua de dilución, y epíclorohidrina se añaden al recipiente de reacción y la mezcla se calienta hasta la temperatura de reacción deseada monitorizando el aumento de la viscosidad. El aumento de la viscosidad se monitoriza típicamente usando tubos de viscosidad de burbuja BYK-Gardner, disponibles de BYK-Gardner USA, Columbia, MD. La monitorización de la viscosidad se efectúa retirando una muestra de la mezcla de reacción, enfriándola a 25°C, colocándola en un tubo de viscosidad de BYK-Gardner estándar y comparando la velocidad de elevación de la burbuja en la muestra de reacción con tubos de viscosidad de burbuja de BYK-Gardner estándar a 25°C. Cuando la viscosidad alcanza el valor de tubo de Gardner apropiado, se detiene el calentamiento y se puede añadir opcionalmente agua de dilución a la mezcla de reacción para ajustar el contenido de sólidos. La viscosidad BYK-Gardner en el punto final está usualmente en el intervalo de D a T, más preferentemente en el intervalo de G a Q, y lo más preferentemente en el intervalo de I a O.

15 Para los procedimientos multietapa, se aplica el mismo procedimiento que para un procedimiento de una sola etapa, excepto que cuando se llega al punto final de viscosidad se añade agua de dilución manteniendo el calentamiento de la mezcla de reacción y la reacción se deja que continúe al más bajo contenido de sólidos. La reacción avanza a continuación hasta que se llega al punto final de viscosidad. Este procedimiento se puede repetir cualquier número de veces hasta que se consigue la deseada viscosidad final a un contenido de sólidos dado. Un procedimiento de reacción multietapa típico podría tener en primera cocción con un contenido de sólidos de 20 a 50%, una segunda cocción con un contenido de sólidos de 15 a 45%, y una tercera cocción con un contenido de sólidos de 10 a 40%. Los puntos finales de viscosidad y las temperaturas de reacción en las diferentes etapas se pueden variar. A menudo es deseable usar una menor temperatura para las etapas de cocción inicial e incrementar la temperatura a medida que la reacción se diluye para ayudar a conducir la reacción hasta su finalización.

25 La estabilización con un ácido se puede realizar opcionalmente en el punto final de la reacción. Los ácidos apropiados para la estabilización incluyen, pero no están limitados a, ácidos minerales tales como ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido hipofosforoso, ácido nítrico, ácido nitroso, ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, y ácido yodhídrico. Se pueden usar también ácidos carboxílicos orgánicos apropiados que incluyen, pero no están limitados a, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, o ácido benzoico. Los ácidos sulfónicos, incluyendo ácido metanosulfónico o ácido toluenosulfónico son también apropiados para estabilizar el producto. Se puede usar también un solo ácido para la estabilización o se puede usar una mezcla de diferentes ácidos para la estabilización. Cuando se estabiliza con un ácido, el pH se ajusta a un valor de 2,0 a 7,0, más preferentemente de 2,5 a 6,0, y lo más preferentemente de 3,0 a 5,0.

30 No siempre es necesario estabilizar el producto a un pH ácido, y en algunos casos se prefiere mantener el producto en su pH alcalino sin ajustar.

35 El producto de resina de PAE puede tener un contenido de sólidos total de alrededor de 5% a 60%, más preferentemente de alrededor de 10% a 40%, y lo más preferentemente de alrededor de 15% a alrededor de 30%.

40 En la síntesis de adhesivo de crespado de resina de PAE, es deseable maximizar el peso molecular de la resina evitando la gelificación de la mezcla de reacción. Este puede ser a menudo un procedimiento difícil de controlar. Es también beneficioso y ventajoso que la resina exhiba buenas propiedades de vida útil, es decir, que mantenga su fluidez y no se solidifique o gelifique hasta el momento en que se use en su aplicación de uso final. Las resinas de PAE preparadas según los procedimientos de la presente invención tienen alto peso molecular pero evitan la gelificación durante su preparación y subsecuente almacenamiento.

45 La cantidad de epíclorohidrina usada en los procedimientos de la presente invención se puede calcular de dos formas diferentes. La primera es como una relación de epíclorohidrina a amina. Este valor es la relación del número de moles de epíclorohidrina al número de moles de funcionalidad amina presentes en la poliamidoamina. Este cálculo requiere que se sepa el peso equivalente de amina de la poliamidoamina. Una convención es usar el peso equivalente teórico de amina del polímero. El peso equivalente teórico de amina se calcula tomando primero la masa de materiales de partida usados en la síntesis de poliamidoamina y restando la masa del destilado teórico. Este valor se divide a continuación entre el número teórico de grupos amina presentes en el polímero. Por ejemplo: una poliamidoamina DETA/DMG preparada con una relación DETA/DMG de 1,2 la masa total de materiales de partida sería 123,80 g (1,2 moles de DETA) más 160,17 g (1,0 moles de DMG) para un total de 283,97. Se forman dos moles de metanol en la policondensación para una masa de destilado teórico de 64,08 g. La masa total menos la masa de destilado teórico es 219,89 g. El número teórico de grupos amina presentes es igual al número total de moles de DETA más el número de moles de DETA presentes en exceso. En este caso el número de moles de exceso de amina será (1,2 moles de DETA) + (1,2 moles DETA - 1,0 moles de DMG) = 1,4. Por lo tanto el peso equivalente teórico de amina es 219,89 g / 1,4 moles de amina = 157,06 g/mol.

La otra manera de calcular la carga de epíclorohidrina es tomando la relación en peso de epíclorohidrina a sólidos de poliamidoamina. La cantidad de epíclorohidrina se expresa como un porcentaje en peso de los sólidos de

poliamidoamina usados en la reacción.

La cantidad deseada de epíclorohidrina usada en los procedimientos de la presente invención se correlacionó con la relación del número de amina de la poliamidoamina (en base a los sólidos) a la viscosidad específica reducida (RSV) después de producir una serie de adhesivos de crespado de las poliamidoaminas terminadas en amina. Se deduce que la cantidad de epíclorohidrina debe estar correlacionada con esta relación dado que el número de amina da una medida del número de grupos amina reactivos presentes en el polímero y la RSV se relaciona con el peso molecular del polímero. De este modo, un mayor nivel de funcionalidad de amina requiere más epíclorohidrina para reaccionar mientras que un polímero de peso molecular más alto (medido por la RSV) necesitará una menor cantidad de epíclorohidrina para reaccionar y aumentar el peso molecular deseado en la resina de PAE. La cantidad óptima de epíclorohidrina dará como resultado una reacción que aumenta el peso molecular de la resina de PAE y proporciona un producto estable. Los procedimientos de la presente invención especifican la cantidad máxima de epíclorohidrina que se puede usar para preparar productos estables con pesos moleculares aceptables. Usar una cantidad de epíclorohidrina mayor que la cantidad máxima definida puede dar como resultado un aumento de viscosidad extremadamente rápido en la síntesis de la resina, dando como resultado a menudo la gelificación de la mezcla de reacción. El uso de un nivel de epíclorohidrina mayor que la cantidad máxima definida también puede dar como resultado una pobre estabilidad de la resina de PAE resultante en condiciones de almacenamiento. El uso de una cantidad de epíclorohidrina menor que el nivel máximo de epíclorohidrina óptima especificada se puede usar en la síntesis, si se desea un producto de peso molecular inferior.

La Figura 1 muestra una representación de la relación óptima de epíclorohidrina a amina como una función de la relación del número de amina a RSV de resinas de PAE 22 hechas de varias poliamidoaminas con exceso de amina. Todos los resultados están en una línea recta que tiene un coeficiente de correlación de 0,975. De este modo, esta relación se puede usar para definir la relación apropiada de epíclorohidrina a amina.

La relación usada para calcular la relación óptima máxima de epíclorohidrina a amina (E/A) usada para preparar resinas de PAE según los procedimientos de la presente invención se expresa que es aproximadamente:

$$E/A = 0,385 (\text{n}^\circ \text{ de amina/RSV}) - 5,20 \quad \text{Ecuación (3)}$$

en la que la relación epíclorohidrina/amina es la relación molar de epíclorohidrina a grupos amina en la poliamidoamina. El número de grupos amina presentes en el poliamidoamina se calcula a partir del peso equivalente teórico de amina de la poliamidoamina.

La carga de epíclorohidrina también se puede basar en la relación de epíclorohidrina a contenido de sólidos de poliamidoamina (PAA). Una representación de la carga óptima de epíclorohidrina calculada de esta manera como una función de la relación del número de amina a RSV se representa gráficamente en la Figura 2. Este diagrama también muestra buena concordancia con una línea recta. En este caso la relación de la carga máxima óptima de epíclorohidrina usada en la síntesis de PAE se da como aproximadamente :

$$\% \text{ en peso de epi/sólidos de PAA} = 0,308 (\text{n}^\circ \text{ de amina/RSV}) - 9.18 \quad \text{Ecuación (4)}$$

La ecuación 3 o la ecuación 4 se pueden usar para calcular la cantidad de epíclorohidrina usada en los procedimientos de la presente invención. Las dos ecuaciones deben dar resultados aproximadamente equivalentes. Cuando la resina de PAE no se estabiliza con ácido, la relación preferida de epíclorohidrina a amina o la relación de epíclorohidrina a sólidos de PAA será menor que la cantidad calculada usando las Ecuaciones 3 y 4 para asegurar la estabilidad del producto.

La cantidad deseada de epíclorohidrina varía preferentemente de alrededor de la cantidad máxima definida en las Ecuaciones 3 y 4 a alrededor del 60% de la cantidad definida en las Ecuaciones 3 y 4, más preferentemente de alrededor de la cantidad máxima definida en las Ecuaciones 3 y 4 a alrededor del 70% de la cantidad definida en las Ecuaciones 3 y 4, y más preferentemente de alrededor de la cantidad máxima definida en las Ecuaciones 3 y 4 a alrededor del 80% de la cantidad definida en las Ecuaciones 3 y 4.

El uso de una relación de epíclorohidrina a amina calculada basada de la relación del número de amina de la poliamidoamina a RSV permite producir un adhesivo de crespado que tiene alto peso molecular y una cantidad mínima de funcionalidad reactiva. La determinación de la relación epíclorohidrina/amina de esta manera también proporciona beneficios en la producción comercial de estos productos dado que el uso de esta relación permite producir consistentemente un producto con buen rendimiento compensando las variaciones normales en el peso molecular y el contenido de amina de la poliamidoamina de partida. También ayudará a prevenir la aparición de lotes gelificados en el procedimiento de fabricación, que es un evento muy costoso y perjudicial para el fabricante.

Las resinas de PAE preparadas según los procedimientos de la presente invención se pueden usar como adhesivos de crespado en el procedimiento de fabricación de papel. El procedimiento de crespado se practica comúnmente en la fabricación de papel tisú y de grados de toalla. Este procedimiento implica raspar una banda de papel secado de un cilindro de secado (secador Yankee) con el uso de una rasqueta de crespado. La acción de crespado imparte una textura fina rizada a la hoja y también aumenta el grosor de la hoja, lo que da como resultado una mejora de la suavidad y la absorbencia. Una formulación adhesiva se utiliza a menudo para controlar la adherencia de la lámina

de papel a la secadora Yankee. El procedimiento de crespado implica típicamente aplicar adhesivo de crespado, generalmente en forma de una disolución o dispersión acuosa, a una superficie de secado para la banda. Preferentemente, esta superficie es la superficie de un cilindro de crespado caliente giratorio, tal como el aparato conocido como un secador Yankee. La banda se adhiere a continuación a la superficie indicada. Posteriormente, se desaloja de la superficie con un dispositivo de crespado - preferentemente, una rasqueta. El impacto de la banda contra el dispositivo de crespado rompe algunos de los enlaces de fibra a fibra dentro de la banda, haciendo que la banda se arrugue o frunza. En este sentido, las bandas fibrosas, en particular bandas de papel, se someten convencionalmente al procedimiento de crespado para darles características de textura deseables, tales como suavidad y volumen. Es bien sabido que el uso de tales formulaciones adhesivas puede proporcionar una mejor calidad del producto y un mejor control del procedimiento de fabricación de papel.

Los adhesivos de crespado que comprenden resinas de PAE preparados según los procedimientos de la presente invención pueden estar en forma de disoluciones o dispersiones y pueden comprender además uno o más componentes, típicamente polímeros solubles en agua, tales como resinas de epiclorohidrina y poliamina adicionales, poli(acrilamida), poli(alcohol vinílico), polivinilamina, polietilenimina, polimetacrilamida, poli(ácido acrílico), poli(ácido metacrílico), poli(acrilato de hidroxietilo), poli(metacrilato de hidroxietilo), poli(n-vinilpirrolidiona), poli(óxido de etileno), hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, goma guar, almidón, agar, quitosano, ácido alginico, carboximetilcelulosa, poliamidoaminas altamente ramificadas y poliamidoaminas sililadas. Cuando se combina con otros polímeros solubles en agua en una formulación de adhesivo de crespado, la relación en peso de resinas de PAE preparadas según los procedimientos de la presente invención a los otros polímeros solubles en agua pueden estar en el intervalo de 0,01 a 0,99 hasta de 0,99 a 0.01.

Las formulaciones de adhesivo de crespado que comprenden resinas de PAE preparadas según los procedimientos de la presente invención también pueden comprender uno o más agentes de desprendimiento, así como otros aditivos que pueden afectar el procedimiento de crespado. Esto se conoce como el paquete de adhesivo de crespado. Los agentes de desprendimiento de crespado apropiados, por ejemplo, se describen en las patentes de EE.UU. Nos. 5.660.687; y 5.833.806. Además de los componentes adhesivos y aditivos de agente de desprendimiento, las formulaciones de adhesivo de crespado pueden comprender adicionalmente, tensioactivos, dispersantes, sales para ajustar la dureza del agua, ácidos o bases para ajustar el pH de la composición de adhesivo de crespado, modificadores, u otros aditivos útiles. Los modificadores apropiados incluyen, pero no están limitados a, las resinas adherentes de la Patente de EE.UU. N° 6.133.405, o los estabilizantes de la Patente de EE.UU. No. 6.280.571.

Las resinas de PAE preparadas según los procedimientos de la presente invención se pueden aplicar ya sea por sí mismos o en combinación con otros componentes en el paquete de adhesivo de crespado a un medio para crespado una banda fibrosa, y emplear este medio para crespado la banda. Además, con respecto a esto, el procedimiento de crespado de la invención puede incluir las etapas de aplicar la resina de PAE ya sea por sí misma o en combinación con el paquete de adhesivo de crespado a una superficie de secado para la banda fibrosa, proporcionar una banda fibrosa, presionar la banda fibrosa contra la superficie de secado para adherir esta banda a la superficie, y separar la banda fibrosa de la superficie de secado con un dispositivo de crespado para crespado la banda fibrosa.

La aplicación de los adhesivos de crespado se puede hacer de cualquier manera conocida en la técnica y en formas que comprenden la acuosa, sólida, dispersión o aerosol. Un modo preferido de aplicación es vía una barra pulverizadora dirigida a la superficie de la superficie de secado antes de la transferencia de la banda de papel. Los adhesivos de crespado también se pueden añadir en el extremo húmedo de la máquina de papel o se pueden aplicar a la banda húmeda antes de su contacto con la superficie. La aplicación por pulverización del adhesivo de crespado se puede realizar según cualquiera de los métodos convencionales conocidos en la técnica o cualquier combinación deseada de los procedimientos de aplicación.

La invención se describirá ahora con más detalle con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplos

Ejemplo 1: Poliamidoamina hecha de ácido adípico y exceso de DETA

Aparato: Un hervidor de resina de un litro equipado con agitador mecánico de tipo ancla, termopar, manta calefactora y receptor de destilación. El recipiente de reacción se cargó con 355,94 g de DETA (99+%). Mientras se agitaba, se añadió una cantidad de 438,42 g de ácido adípico (99+%) durante un periodo de 15 minutos. La temperatura de la mezcla se incrementó a 117,4°C durante esta adición. La temperatura de reacción se incrementó a 125°C y se mantuvo durante 20 minutos. Después de los 20 minutos a 125°C la temperatura de reacción se incrementó a 150°C y se mantuvo durante 20 minutos. A final de este tiempo de retención de 20 minutos el punto de ajuste de reacción se incrementó a 170°C. La temperatura se mantuvo a 170°C durante 220 minutos mientras se recogía el destilado. Se obtuvieron un total de 99 ml de destilado de la reacción (cantidad teórica = 108,12 ml). Al final de la cocción de 220 minutos a 170°C se interrumpió el calentamiento y se añadieron 680 g agua caliente (50-60°C) a la mezcla de reacción. El producto se enfrió a temperatura ambiente y se transfirió a una botella. El producto tenía un contenido de sólidos total de 49,37%, un pH de 10,59 y una viscosidad Brookfield de 195 mPa.s (cPs) medidos con un viscosímetro Brookfield modelo LVF usando un husillo # 2 a 60 rpm. El contenido de amina del

producto de poliamidoamina era de 6,725 meq/g en base a sólidos de producto seco. La viscosidad específica reducida (RSV) del producto fue de 0,0929 dl/g, medida a un 2,0% de contenido de sólidos en NH₄Cl 1M. El número de amina y la RSV se determinaron como sigue.

- 5 El método usado para la determinación del contenido total de amina de poliamidoaminas implica disolver el producto en una mezcla 1:1 de etilenglicol-isopropanol y a continuación valorar potenciométricamente la disolución resultante con ácido clorhídrico 1N (también en EG-IPA 1:1) utilizando una combinación de electrodos de pH.

Aparato

- (1) Balanza, capaz de pesar con una precisión de 0,0001 g.
- 10 (2) Valorador automático, equipado con una bureta de 20 ml y agitador - disponible de Brinkmann Instruments, Modelo Metrohm Titrino 794/798, o equivalente.
- (3) Electrodo de pH combinado - disponible de Brinkmann Instruments, Metrohm Part. No. 6.0233.100. El rendimiento del electrodo se debe revisar por lo menos una vez por semana con tampones de pH.
- (4) Agitador magnético - disponible de VWR Scientific Co.
- (5) Barras agitadoras magnéticas, 2,15-1,3 cm (1-1/2 pulgadas) de longitud.
- 15 (6) Vasos de precipitados, 150 ml.
- (7) Botellas, para el almacenamiento de reactivos.
- (8) Matraz volumétrico, 1 litro.
- (9) Jeringa desechable, 10 ml, para pesar la muestra.

Reactivos

- 20 (1) Ácido clorhídrico, concentrado, de grado reactivo, disponible de VWR Scientific, Cat. No. VW3110, o equivalente.
- (2) Etilenglicol, de grado de laboratorio, disponible de VWR Scientific, Cat. No. JTL715 o Fisher Scientific, Cat. No. E178, o equivalente.
- (3) Alcohol isopropílico (2-propanol), de grado ACS certificado, disponible de VWR Scientific, Cat. No. VW3250 o Fisher Scientific, Cat. No. A464-4 o A416, o equivalente.
- 25 (4) Mezcla de etilenglicol-isopropanol, 1:1 - En una botella de almacenamiento de reactivos, combine 1 litro de etilenglicol, Reactivo 2, con 1 litro de isopropanol, Reactivo 3, y se mezcla completamente.
- (5) Ácido clorhídrico valorante, 1 N - Añada aproximadamente 400 ml de etilenglicol-isopropanol 1:1, Reactivo 4, a un matraz aforado de 1 litro. Con una probeta graduada, añada 86 ml de ácido clorhídrico concentrado, Reactivo 1, y mezcle bien. Deje que la disolución se enfríe a temperatura ambiente. Diluya hasta el volumen total con etilenglicol-isopropanol 1:1, Reactivo 4. Estandarice esta disolución usando tris-(hidroximetil)aminometano (THAM) como un patrón primario. El estándar de THAM se disuelve en agua destilada o desionizada libre de CO₂ y se valora con la disolución de HCl hasta un punto de equivalencia potenciométrico o un punto final de púrpura de metilo usando ~1,7 gramos de THAM. A continuación se calcula la normalidad del HCl.
- 30 (6) Disolución de indicador de azul de bromofenol - Véase 050-16.

35 Muestreo

Mezcle bien la muestra para asegurarse de que es homogénea. Incluso si la muestra está turbia, se puede dispersar adecuadamente para obtener una muestra representativa.

Procedimiento

- 40 (1) Pese, con una precisión de 0,0001 g, dos porciones de la muestra (duplicados) en vasos de precipitados de 150 ml separados, suficientes para dar aproximadamente de 12 a 15 ml de valoración, cada uno. Véase la Ecuación 5. Se recomienda pesar por diferencia, con una jeringa desechable. Nota: La muestra debe estar a ~25°C antes de pesar.
- (2) Añada mezcla de etilenglicol-isopropanol para cubrir el electrodo (~80 ml).
- 45 (3) Coloque el vaso de precipitados que contiene la muestra sobre un agitador magnético, y agite durante por lo menos 10 minutos, o hasta que la disolución sea transparente. El calentamiento no debería ser necesario. Sólo caliente la muestra si es particularmente difícil de disolver.

(4) Inserte el electrodo en la disolución y disponga el valorador para valoraciones de mV, según las instrucciones del fabricante. Alternativamente, añada de 0,1 a 0,2 ml de disolución de indicador de azul de bromofenol y mezcle bien. (Se prefiere la valoración potenciométrica.).

5 (5) Valore la disolución de muestra con la disolución estandarizada de HCl 1N, Reactivo 5. Mantenga una buena mezcla, pero evite salpicaduras de la muestra en los lados del vaso de precipitados. El punto final del indicador es un cambio de azul, pasando por el verde, al amarillo. El amarillo es el punto final.

(6) Determine el volumen de valorante consumido en el punto de equivalencia, que es el punto medio de inflexión principal.

10 (7) Retire inmediatamente el electrodo de la disolución valorada, y lave el electrodo con agua destilada o desionizada. Deje que el electrodo permanezca mojado entre valoraciones; o sumérgalo en la disolución de almacenamiento del electrodo hasta el siguiente uso.

(8) Calcule la concentración de amina en la muestra, como meq/g, usando la Ecuación 6. Convierta a base en seco usando la Ecuación 7.

Cálculos

15 $14/Aw = \text{Peso de la muestra, g} \quad \text{o} \quad (14 \times 100)/(Ad \times TS) = \text{Peso de la muestra, g}$ Ecuación (5)

en la que:

14 = volumen de valoración deseado; ml

Aw = Amina total en base húmeda esperada, meq/g

TS = sólidos totales en % en peso de la muestra

20 Ad = Amina total en base seca esperada, meq/g

$(V2 \times N)/W2 = A \text{ meq/g totales de amina, base húmeda}$ Ecuación (6)

en la que:

V2= volumen de valorante consumido por la muestra, ml

N= normalidad del valorante (Reactivo 5)

25 W2= peso de la muestra, g

$(A \times 100)/TS = \text{meq/g totales de amina, base seca}$ Ecuación (7)

en la que

A= meq/g de amina total de la Ecuación 6

TS= sólidos totales en % de la muestra

30 Determinación de la viscosidad específica reducida (RSV): La viscosidad reducida de una disolución al 2% del polímero en cloruro de amonio 1N se determina a 25,0°C por medio de un viscosímetro capilar automático Cannon. Se miden los tiempos de flujo de la disolución de polímero el 2% y del disolvente puro y se calcula la viscosidad relativa (Nrel). La viscosidad reducida se calcula de la viscosidad relativa.

Aparato

35 (1) Viscosímetro capilar automático Polyvisc de Cannon, equipado con enfriamiento termoeléctrico disponible de Cannon Instruments, State College, PA.

(2) Tubo de viscosímetro, No. 0,3-30, flush-cut, angle tip, con constante de viscosímetro C=0,01 – ibid, Cat. No. P65.2116.

(3) Ordenador, que cumple los requerimientos específicos del instrumento, con impresora.

40 (4) Software del instrumento con capacidad de dar la viscosidad reducida.

(5) Viales, Kimble Glass # 60958A-4 disponibles de Fisher Scientific Co., Cat. No. 03-339-5A, VWR Scientific, Cat. No. 66014-301, o viales de plástico o vidrio de tamaño equivalente.

(6) Tapones con 1 agujero, Kimble Glass # 73804-24400 – ibid, Cat. No. 03-340-7K, 66010-887, o equivalente.

(7) Tapones sin agujero – ibid, Cat. No. 03-340-14A, 16198-915, o equivalente.

(8) Papel de aluminio, delgado, barato (marca conocida).

(9) Matraz volumétrico, 50 ml, clase A.

(10) Filtro o tamiz de acero inoxidable, ca. de malla 100.

5 (11) Baño de temperatura constante, 25°C.

Reactivos

(1) Cloruro de amonio, granular. Grado reactivo ACS.

(2) Disolvente (cloruro de amonio 1 N). Añada $53,5 \pm 0,1$ g de NH_4Cl a un matraz aforado de 1 litro, diluya hasta completar el volumen con agua destilada y mezcle.

10 (3) Disolución de limpieza, Chromerge ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) concentrado o No-Chromix (libre de cromo). No diluya. Use sólo cuando el agua/IPA y acetona no sean adecuados.

(4) Acetona, grado reactivo.

(5) Agua, destilada o desionizada.

(6) Isopropanol/agua, mezcla 50:50, para su uso como disolvente de lavado.

15 Configuración del instrumento

(1) Encienda el sistema de instrumento y ordenador alrededor de 1 hora antes de que se vayan a realizar las medidas. Inicie el software del instrumento. Nota: Antes de realizar las medidas, se debe limpiar y secar el tubo del viscosímetro. Inicie un ciclo de lavado si es necesario.

20 (2) En la barra de menú superior, seleccione Configurar, Provisc, Ajustes del instrumento, y verifique que los parámetros del instrumento se establecen apropiadamente.

Nota: Los parámetros de flujo de aire y de vacío se fijan automáticamente, pero se pueden ajustar si es necesario

Procedimiento

Preparación de la muestra

(1) Determine el contenido total de sólidos de la muestra de polímero.

25 (2) Calcule la cantidad de polímero requerida para $1,000 \pm 0,020$ g de sólidos usando la Ecuación 8.

(3) Pese, con una precisión de 0,0001 g, la cantidad apropiada de la muestra, calculada en la Etapa 2, en un matraz aforado de 50 ml. Alternativamente, la muestra se puede pesar en un vaso de precipitados pequeño y cuantitativamente transferir al matraz volumétrico de 50 ml con 4 o 5 lavados de disolución de cloruro de amonio.

30 (4) Añada 20-25 ml de cloruro de amonio 1N al matraz y agite suavemente hasta que la muestra se haya disuelto completamente. A continuación, añada una disolución de cloruro de amonio hasta 1/4" de la marca.

(5) Coloque el matraz y su contenido en un baño de temperatura constante de 25°C y permita que la temperatura se equilibre durante por lo menos 15 minutos.

35 (6) Llene lentamente hasta la marca de volumen con más disolvente y finalmente mezcle para obtener la homogeneidad completa. Esto dará una disolución de $2,000 \pm 0,040\%$. Calcule la concentración real de la disolución de polímero, con una precisión de 0,0001 g/100 ml, usando la Ecuación 2.

(7) Filtre la disolución a través de un tamiz de acero inoxidable de malla 100, o filtro de tamaño de poro comparable, en un vaso, y luego transfírela a un vial de muestra, a aproximadamente 2/3 de su capacidad. Cubra el vial con papel de aluminio delgado, y tape el vial con una tapa de 1 agujero.

Análisis de muestra

40 (1) Filtre el disolvente de cloruro de amonio a través de un filtro de malla 100 en un vaso, a continuación transfírela a un vial de muestra, a aproximadamente 2/3 de su capacidad. Cubra con papel de aluminio, y tape el vial con una tapa de 1 agujero.

(2) Inicie sesión en el software.

(3) Coloque el vial de disolvente de cloruro de amonio y los viales de muestra en la bandeja del muestreador automático. El disolvente de cloruro de amonio debe ser siempre la primera muestra analizada. Nota: El tiempo de flujo de cloruro de amonio se debe medir por lo menos una vez al día cuando se analizan las muestras. Este valor se usa en el cálculo de RV.

5 (4) Introduzca la información de la muestra en el ordenador:

(a) Seleccione la posición de la primera muestra (disolvente) en la ventana superior (Ventana de visualización del instrumento).

(b) Pulse la tecla de función F5 o haga clic derecho en la posición de selección.

(c) Seleccione "2 Determine Blank" (viscosidad del disolvente).

10 (d) Asegúrese de que la densidad se establece en 1,000 g/ml y haga clic en "OK".

(e) Introduzca un nombre de ID para el blanco de disolvente, pulsando la tecla de función F2 o haga clic izquierdo para seleccionar la posición. Escriba el nombre de ID del disolvente y presione "Enter".

(f) Seleccione la posición de la primera disolución de la muestra, pulse la tecla de función F2 o haga clic izquierdo para seleccionar la posición. Escriba el nombre de ID de la muestra y pulse "Enter".

15 (g) Se abrirá una ventana etiquetada "Opciones de medida de la muestra de polímero." La concentración es de 2,0000 g/dl. Introduzca la concentración real de la muestra (ecuación 9).

(h) Asegúrese de que la densidad se establece en 1.000 g/ml.

(i) Seleccione o introduzca el ID de la muestra del blanco que se va a usar para el cálculo de RV.

(j) Haga clic en "OK".

20 (k) Repita las etapas de (f) a (j) para las muestras restantes.

(5) Haga clic en el botón RUN en la "ventana de visualización del instrumento". El PolyVisc comenzará en el ciclo de equilibrado térmico (10 minutos).

(6) Seleccione la ventana inferior de resultados de análisis, seleccione Main en la barra de menú superior izquierdo, y Print, para imprimir los resultados.

25 Cálculo

$$100/TS = Ws \quad \text{Ecuación (8)}$$

en la que:

TS = % de sólidos totales de Polímero

Ws = peso de la muestra requerido para $1,000 \pm 0,020$ g de sólidos

30 $(Ws \times TS)/50 = Cp \quad \text{Ecuación (9)}$

en la que:

Ws = peso real de la muestra de polímero.

TS = % de sólidos totales de polímero.

50 = ml de disolución diluida de polímero.

35 Cp = concentración de la disolución de polímero, g/100 ml.

$$ts/to = Nrel \quad \text{Ecuación (10)}$$

en la que:

ts = tiempo de flujo promedio de la disolución de muestra al 2% a 25°C, s.

to = tiempo de flujo promedio del disolvente a 25°C, s.

40 Nrel = viscosidad relativa

$$(\text{Nrel}-1)/\text{Cp} = \text{Nred}$$

Ecuación (11)

en la que:

Nrel = viscosidad relativa

Cp = concentración de la disolución de polímero en gramos de sólidos de polímero por 100 ml de disolución.

5 Nred = viscosidad específica reducida (RSV)

Dé la viscosidad específica reducida (RSV) con una precisión de 0,0001 unidades.

Ejemplos 2 a 11: poliamidoaminas hechas de ácido adípico y exceso de DETA

10 La Tabla 1A/1B lista las condiciones de reacción y propiedades de varias poliamidoaminas preparadas con un exceso de polialquilenpoliamina. Los Ejemplos 1 a 11 se prepararon a partir de un exceso de dietilentiamina (DETA) que se hizo reaccionar con ácido adípico. Las poliamidoaminas de los Ejemplos 2 a 11 fueron todas preparadas de una manera similar a la descrita en el Ejemplo 1. Los números de amina y los valores de RSV se obtuvieron usando los métodos descritos en el Ejemplo 1.

Tabla 1A/1B - Poliamidoaminas preparadas con exceso de DETA

Tabla 1A

| Ejemplo Número | Carga de poliamidoamina (1) | DPn Teórico (2) | Tiempo/ Temp. de cocción | Peso Equiv. de amina teórico |
|-------------------|--------------------------------|-----------------------|--------------------------------|---------------------------------------|
| 1 | 1,15 DETA/AA | 14,3 | 3,67/170 | 174,36 |
| 2 | 1,10 DETA/AA | 21,0 | 3,67/170 | 186,11 |
| 3 | 1,20 DETA/AA | 11,0 | 3,67/170 | 166,67 |
| 4 | 1,05 DETA/AA | 41,0 | 3,67/170 | 196,97 |
| 5 | 1,15 DETA/AA | 14,3 | 3,67/170 | 174,36 |
| 6 | 1,05 DETA/AA | 41,0 | 3,67/170 | 196,97 |
| 7 | 1,67 DETA/AA | 4,0 | 3,67/170 | 119,66 |
| 8 | 1,50 DETA/AA | 5,0 | 3,67/170 | 131,67 |
| 9 | 1,33 DETA/AA | 7,0 | 3,67/170 | 152,08 |
| 10 | 1,05 DETA/AA | 41,0 | 3,67/170 | 196,97 |
| 11 | 1,05 DETA/AA | 41,0 | 3,00/170 | 196,97 |
| 12 | 1,10 DETA/DMG | 21,0 | 3,00/175 | 174,65 |
| 13 | 1,15 DETA/DMG | 14,3 | 3,00/175 | 165,18 |
| 14 | 1,10 DETA/DMG | 21,0 | 3,00/175 | 174,65 |
| 15 | 1,20 DETA/DMG | 11,0 | 3,00/175 | 157,07 |
| 16 | 1,25 DETA/DMG | 9,0 | 3,00/175 | 150,04 |
| 17 | 1,30 DETA/DMG | 7,7 | 3,00/175 | 143,88 |
| 18 | 1,35 DETA/DMG | 6,7 | 3,00/170 | 138,45 |
| 19 | 1,40 DETA/DMG | 6,0 | 3,00/170 | 133,63 |
| 20 | 1,45 DETA/DMG | 5,4 | 3,00/170 | 129,31 |
| 21 | 1,50 DETA/DMG | 5,0 | 3,00/170 | 125,42 |
| 22 | 1,10 DETA/DMG | 21,0 | 3,00/170 | 174,65 |
| 23 | 1,10 DETA/DMG | 21,0 | 3,00/170 | 174,65 |
| 24 | 1,075 DETA/0,5 DMG + 0,5 AA | 27,7 | 3,00/170 | 186,07 |
| 25 | 1,2MBAPA/DMG | 11,0 | 3,00/175 | 193,14 |
| 26 | 1,3MBAPA/DMG | 7,7 | 3,00/175 | 178,07 |
| 27 | 1,1MBAPA/DMG | 21,0 | 3,00/175 | 213,22 |
| 28 | 1,4MBAPA/DMG | 6,0 | 3,00/175 | 166,36 |
| 29 | 1,25MBAPA/DMG | 9,0 | 3,00/170 | 185,10 |
| 30 | 1,1MBAPA/AA | 21,0 | 3,00/170 | 224,93 |
| 31 | 1,2DPTA/AA | 11,0 | 3,00/170 | 191,12 |
| 32 | 1,1DPTA/AA | 21,0 | 3,00/170 | 212,04 |

Tabla 1B

| Ejemplo N.º | pH | Sólidos totales | Visc. B'field (cPs) | RSV dl/g | N.º Amina (meq./g) | N.º Amina /RSV (meq./dl) |
|-------------|-------|-----------------|---------------------|----------|--------------------|--------------------------|
| 1 | 10,59 | 49,37 | 195 | 0,0929 | 6,726 | 72,41 |
| 2 | 10,57 | 50,38 | 240 | 0,0982 | 6,312 | 64,28 |
| 3 | 10,88 | 48,35 | 160 | 0,0842 | 7,342 | 87,18 |
| 4 | 10,71 | 50,79 | 363 | 0,1047 | 5,749 | 54,91 |
| 5 | 10,85 | 49,67 | 170 | 0,0898 | 6,750 | 75,18 |
| 6 | 10,03 | 49,64 | 300 | 0,1162 | 5,800 | 49,91 |
| 7 | 11,25 | 42,14 | 65 | 0,0665 | 12,480 | 182,30 |
| 8 | 11,00 | 45,54 | 85 | 0,0741 | 10,580 | 142,78 |
| 9 | 10,53 | 46,80 | 100 | 0,0760 | 8,846 | 116,39 |
| 10 | 10,56 | 47,79 | 308 | 0,1205 | 5,775 | 47,93 |
| 11 | 10,31 | 49,68 | 468 | 0,1130 | 5,707 | 50,50 |
| 12 | 10,22 | 50,99 | 510 | 0,1333 | 6,207 | 46,58 |
| 13 | 11,17 | 49,76 | 245 | 0,1064 | 6,873 | 63,40 |
| 14 | 10,66 | 48,59 | 378 | 0,1275 | 6,514 | 51,09 |
| 15 | 10,77 | 50,01 | 180 | 0,0944 | 7,389 | 78,28 |
| 16 | 11,08 | 49,52 | 145 | 0,0848 | 7,805 | 92,07 |
| 17 | 10,51 | 49,11 | 109 | 0,0795 | 8,338 | 104,85 |
| 18 | 10,88 | 46,35 | 107 | 0,0817 | 9,672 | 118,38 |
| 19 | 10,91 | 45,90 | 93 | 0,0793 | 10,484 | 132,21 |
| 20 | 9,42 | 45,20 | 77 | 0,0748 | 11,001 | 147,07 |
| 21 | 11,16 | 44,90 | 73 | 0,0733 | 11,484 | 155,87 |
| 22 | 10,68 | 49,50 | 295 | 0,1315 | 6,557 | 49,94 |
| 23 | 10,44 | 49,37 | 310 | 0,1321 | 6,390 | 48,37 |
| 24 | 10,39 | 48,35 | 285 | 0,1146 | 6,267 | 54,69 |
| 25 | 10,90 | 51,55 | 515 | 0,1306 | 5,005 | 38,32 |
| 26 | 11,22 | 49,48 | 211 | 0,0941 | 7,084 | 75,28 |
| 27 | 10,91 | 50,51 | 542 | 0,1402 | 5,276 | 37,63 |
| 28 | 11,84 | 48,38 | 150 | 0,0837 | 7,751 | 92,60 |
| 29 | 12,73 | 49,34 | 117 | 0,0721 | 5,786 | 80,22 |
| 30 | 10,26 | 50,28 | 342 | 0,1159 | 5,609 | 48,40 |
| 31 | 11,53 | 47,41 | 113 | 0,0845 | 6,948 | 70,37 |
| 32 | 11,28 | 48,14 | 144 | 0,0878 | 5,120 | 58,31 |

(1) DETA = dietilentriamina; AA = ácido adípico; DMG= glutarato de dimetilo; MBAPA= N-metil-bis(aminopropil)amina; DPTA= dipropilentriamina

5 (2) grado teórico de polimerización calculado de la estequiometría de la carga.

Ejemplo 12: Poliamidoamina hecha de glutarato de dimetilo y exceso de DETA.

10 Aparato: Un hervidor de resina de un litro equipado con agitador mecánico de tipo ancla, termopar, manta calefactora y receptor de destilación. El recipiente de reacción se cargó con 340,46 g de DETA (99+%). Mientras se agitaba, se añadió una cantidad de 480,51 g de glutarato de dimetilo (98%) por medio de un embudo de adición de compensador de presión durante un período de 5 minutos. La temperatura de la mezcla disminuyó de 21,6°C a 16,8°C durante esta adición. El aparato se configuró para reflujo a medida que la temperatura se incrementaba hasta 125°C. Cuando la temperatura llegó a 125°C se observó un fuerte reflujo. La temperatura de reacción se mantuvo por debajo de 125°C durante una hora a reflujo. Al final de la hora la temperatura de la mezcla a reflujo había descendido hasta 106,1°C. En este punto el aparato se reconfiguró para retirar destilado de metanol. El destilado se recogió manteniendo el punto fijado de reacción a 125°C. Después de 23 minutos se habían recogido 110 ml de destilado de metanol. A los 33 minutos se habían recogido 130 ml de destilado de metanol y la velocidad de producción de destilado se había ralentizado considerablemente. El punto fijado de temperatura se cambió a continuación a 175°C. En 22 minutos la temperatura de reacción había llegado a 175°C y se había recogido un total de 155 ml de destilado de metanol. La temperatura de reacción se mantuvo a 175°C durante tres horas mientras se

recogía destilado. El volumen teórico de destilado de metanol para esta reacción era de 152,1 ml. En este punto se detuvo el calentamiento de la reacción y se añadieron 620 g de agua de dilución caliente al producto agitado. El producto tenía un contenido de sólidos total de 50,99%, un pH de 10,22 y una viscosidad Brookfield de 510 mPa.s (cPs) medida con un viscosímetro Brookfield modelo LVF usando un husillo # 2 a 60 rpm. El contenido de amina del producto de poliamidoamina era de 6,207 meq/g en base a sólidos de producto seco. La viscosidad específica reducida (RSV) del producto era de 0,1333 dl/g, medida a un 2,0% de contenido de sólidos en NH₄Cl 1M. El número de amina y la RSV se determinaron como se describe en el Ejemplo 1.

Ejemplos 13 a 23: Poliamidoaminas hechas de glutarato de dimetilo (DMG) y DETA en exceso

Se muestran en la Tabla 1 las condiciones de reacción y propiedades para varias poliamidoaminas preparadas de la reacción de glutarato de dimetilo (DMG) con un exceso de DETA. Los Ejemplos 12 a 23 son poliamidoaminas que se prepararon de esta manera. Las poliamidoaminas de los Ejemplos 13 a 23 se prepararon todas de una manera similar a la descrita en el Ejemplo 12. Los números de amina y valores de RSV se obtuvieron usando los métodos descritos en el Ejemplo 1.

Ejemplo 14: Poliamidoamina hecha de una mezcla de ácido adípico y glutarato de dimetilo (DMG) con DETA en exceso.

Aparato: Un hervidor de resina de un litro equipado con agitador mecánico de tipo de ancla, termopar, manta calefactora y el receptor de destilación. El recipiente de reacción se cargó con DETA 332.72 g (99+%). Mientras se agitaba, se añadió una cantidad de glutarato de dimetilo 240.26 g (98%) a través de un embudo de adición compensador de presión durante un período de 3 minutos. La temperatura de la mezcla disminuyó de 21,4°C a 17,8°C durante esta adición. Se añadió a continuación una cantidad de 219,21 g de ácido adípico a la mezcla de reacción agitada durante un período de 15 minutos. La temperatura de la mezcla de reacción se incrementó de 17,8°C a 35,6°C durante esta adición. El aparato se configuró para reflujo y la temperatura se fijó a 125°C. Cuando la temperatura alcanzó 125°C se observó un fuerte reflujo y la temperatura aumentó rápidamente a 151,1°C. Se retiró la manta de calentamiento y la temperatura se dejó caer a alrededor de 120°C. La mezcla de reacción se mantuvo bajo condiciones de reflujo durante una hora, tiempo durante el cual la temperatura se estabilizó a alrededor de 97°C. Al final del período de reflujo de una hora el aparato se reconfiguró para retirar destilado de metanol. El destilado se recogió manteniendo el punto de ajuste de la reacción a 125°C. Después de 19 minutos se habían recogido 80 ml de destilado. El destilado de esta reacción era una mezcla de agua y metanol debido a la utilización de la mezcla de ácido adípico y glutarato de dimetilo como materiales de partida. A los 31 minutos se habían recogido 90 ml de destilado y la velocidad de producción de destilado se había ralentizado considerablemente. A continuación se cambió el punto de ajuste de temperatura a 170°C. En 32 minutos, la temperatura de reacción había llegado a 169,3°C y se habían recogido un total de 127 ml de destilado. La temperatura de reacción se mantuvo a 170°C durante tres horas mientras se recogía el destilado. Al final de las tres horas a 170°C se recogieron un total de 155 ml de destilado. El volumen teórico de destilado para esta reacción era de 169,3 ml. En este punto se interrumpió el calentamiento de la reacción y se añadieron 640 g de agua de dilución caliente al producto agitado. El producto tenía un contenido de sólidos total de 48,35%, un pH de 10,39 y una viscosidad Brookfield de 285 mPa.s (cPs) medida con un viscosímetro Brookfield modelo LVF usando un husillo # 2 a 60 rpm. El contenido de amina del producto de poliamidoamina era 6,267 meq/g en base a sólidos de producto seco. La viscosidad específica reducida (RSV) del producto era de 0,1146 dl/g, medida a 2,0% de contenido de sólidos en NH₄Cl 1M. El número de amina y RSV se determinaron como se describe en el Ejemplo 1.

Ejemplos 25-30: poliamidoaminas hechas de exceso de MBAPA con ácido adípico o DMG

Las entradas para los Ejemplos 25 a 30 en la Tabla 1 son para poliamidoaminas preparadas con un exceso de N-metil-bis-(aminopropil)amina (MBAPA). Los Ejemplos de 25 a 29 se prepararon con glutarato de dimetilo y se prepararon de una manera similar a la descrita en el Ejemplo 12. El Ejemplo 30 se preparó con ácido adípico y se sintetizó como se describe en el Ejemplo 1. El número de amina y la RSV para todos estos ejemplos se determinaron como se describe en el Ejemplo 1.

Ejemplos 31 y 32: poliamidoaminas hechas de exceso de DTPA con ácido adípico

Las entradas para los Ejemplos 31 y 32 en la Tabla 1 son para poliamidoaminas preparadas con un exceso de dipropilentriamina (DPTA) con ácido adípico. Estas poliamidoaminas se sintetizaron como se describe en el Ejemplo 1. El número de amina y la RSV para estos dos ejemplos se determinaron como se describe en el Ejemplo 1.

Ejemplo 33: resina de PAE hecha de la poliamidoamina con exceso de ácido adípico-DETA del Ejemplo 10

Aparato: Un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 3.000 ml equipado con un condensador, termopar y calentador, sonda de pH y un agitador mecánico en la parte superior. Una cantidad de 727,13 g de poliamidoamina del Ejemplo 10 se cargó en el matraz con 492 g de agua de dilución. A la mezcla de reacción agitada se añadieron 25,91 g de epíclorohidrina. La mezcla de reacción se dejó en agitación durante 30 minutos a temperatura ambiente. La temperatura de reacción se estableció en 50°C. La viscosidad se controló usando tubos de viscosidad de burbuja Gardner-KYB cuando la temperatura llegó a 50°C. Después de 142 minutos a 50°C la viscosidad KYB-Gardner

había llegado a un valor de M-. Se añadió una cantidad de 822 g de agua de dilución a la mezcla de reacción en este punto y se mantuvo el calentamiento a 50°C. Después de unos 75 minutos adicionales a 50°C la viscosidad había alcanzado un valor de viscosidad KYB-Gardner de M+. Se interrumpió el calentamiento y se añadieron a la mezcla de reacción 837 g de agua de dilución fría junto con 1,61 g de conservante de sorbato de potasio. El pH se ajustó a 6,00 con 95,18 g de ácido fosfórico concentrado (85%) y a continuación se ajustó a 3,99 con 34,91 g de ácido sulfúrico concentrado (98%). El producto tenía un contenido de sólidos total de 17,30% y una viscosidad Brookfield de 220 mPa.s (cPs) medida con un viscosímetro Brookfield modelo LVF usando un husillo # 2 a 60 rpm. La viscosidad específica reducida (RSV) del producto era de 0,9729 dl/g, medida a 2,0% de contenido de sólidos en NH₄Cl 1M como se describe en el Ejemplo 1.

5

10 Ejemplos 34 a 80: resinas de PAE hechas de poliamidoaminas con exceso de amina

La Tabla 2A/2B muestra las condiciones de síntesis y las propiedades de varias resinas de PAE preparadas a partir de las poliamidoaminas listadas en la Tabla 1. Las resinas de PAE se prepararon por reacción de las poliamidoaminas con epíclorohidrina en disolución acuosa como se describe en el Ejemplo 33. En algunos casos, se incrementó la temperatura para impulsar la reacción. A veces se añade epíclorohidrina adicional durante el curso de la reacción para conseguir el deseado aumento de viscosidad. Los valores de epíclorohidrina a amina y los valores de % en peso de epíclorohidrina a poliamidoamina listados tienen en cuenta toda la epíclorohidrina añadida a lo largo de la reacción. En algunos casos, el pH del producto se ajustó a 3,0-4,0 con ácido sulfúrico concentrado o ácido fosfórico concentrado o una combinación de los dos. En otros casos, el producto se almacenó sin ajuste del pH.

15

20 Tabla 2A/2B – Resinas de PAE hechas de poliamidoaminas con exceso de amina.

Tabla 2A

| Ej. N.º | PAA Ej. N.º | % Peso Epi/PAA | % Epi/Amina | Cocción Sólidos | Temp. de cocción (°C) | Tiempos de cocción (min) | Visc. BKY-G final |
|---------|-------------|----------------|-------------|-----------------|-----------------------|--------------------------|-------------------|
| 33 | 10 | 7,46 | 16,00 | 30/20 | 50/50 | 142/75 | M-/M+ |
| 34A | 1 | 9,85 | 19,84 | 30/20 | 50-65/ 55-65 | 361/75 | M/D |
| 34B | 1 | 9,85 | 19,84 | 30/20 | 50-65/ 55-65 | 361/75 | M/D |
| 35A | 2 | 13,01 | 24,75 | 30/20 | 60/60- 75 | 161/82 | M/D- |
| 35B | 2 | 13,01 | 24,75 | 30/20 | 60/60- 75 | 161/82 | M/D- |
| 36A | 2 | 14,20 | 27,00 | 30/20 | 50- 55/55 | 199/151 | M- N/M |
| 36B | 2 | 14,20 | 27,00 | 30/20 | 50- 55/55 | 199/151 | M- N/M |
| 37 | 1 | 11,17 | 22,50 | 30/20 | 55/55 | 102/48 | M/M |
| 38 | 3 | 14,50 | 28,30 | 30 | 50-70 | 450 | M |
| 39 | 3 | 16,20 | 29,24 | 30 | 50-65 | 342 | M |
| 40 | 4 | 9,44 | 20,25 | 30/20 | 50/50 | 103/23 | M- N/M |
| 41A | 5 | 13,15 | 25,01 | 30/20 | 60/60 | 153/60 | N/M- N |
| 41B | 5 | 13,15 | 25,01 | 30/20 | 60/60 | 153/60 | N/M- N |
| 41C | 5 | 13,15 | 25,01 | 30/20 | 60/60 | 153/60 | N/M- N |
| 42A | 6 | 6,29 | 13,51 | 30 | 50-75 | 346 | -C |
| 42B | 6 | 6,29 | 13,51 | 30 | 50-75 | 346 | -C |
| 42C | 6 | 6,29 | 13,51 | 30 | 50-75 | 346 | -C |

ES 2 535 865 T3

| | | | | | | | |
|-----|----|-------|-------|-------|----------|---------|-------|
| 43A | 6 | 7,34 | 15,76 | 30/20 | 50 | 120/105 | M-N/M |
| 43B | 6 | 7,34 | 15,76 | 30/20 | 50 | 120/105 | M-N/M |
| 43C | 6 | 7,34 | 15,76 | 30/20 | 50 | 120/105 | M-N/M |
| 44A | 7 | 44,54 | 62,44 | 30/20 | 50-60/60 | 471/60 | M/E-F |
| 44B | 7 | 44,54 | 62,44 | 30/20 | 50-60/60 | 471/60 | M/E-F |
| 44C | 7 | 44,54 | 62,44 | 30/20 | 50-60/60 | 471/60 | M/E-F |
| 45A | 7 | 47,35 | 67,00 | 35/20 | 60/60-75 | 258/173 | M+/M |
| 45B | 7 | 47,35 | 67,00 | 35/20 | 60/60-75 | 258/173 | M+/M |
| 45C | 7 | 47,35 | 67,00 | 35/20 | 60/60-75 | 258/173 | M+/M |
| 46A | 8 | 39,49 | 51,60 | 35/20 | 60/60-65 | 187/299 | M+/M |
| 46B | 8 | 39,49 | 51,60 | 35/20 | 60/60-65 | 187/299 | M+/M |
| 46C | 8 | 39,49 | 51,60 | 35/20 | 60/60-65 | 187/299 | M+/M |
| 47A | 12 | 4,76 | 8,99 | 30/20 | 50/50-75 | 220/189 | M/B-C |
| 47B | 12 | 4,76 | 8,99 | 30/20 | 50/50-75 | 220/189 | M/B-C |
| 47C | 12 | 4,76 | 8,99 | 30/20 | 50/50-75 | 220/189 | M/B-C |
| 48A | 12 | 6,62 | 12,50 | 30/20 | 50/50 | 105/55 | N/M-N |
| 48B | 12 | 6,62 | 12,50 | 30/20 | 50/50 | 105/55 | N/M-N |
| 48C | 12 | 6,62 | 12,50 | 30/20 | 50/50 | 105/55 | N/M-N |
| 49 | 14 | 6,36 | 12,00 | 30/20 | 50/50 | 80/105 | M-/M |
| 50 | 15 | 16,55 | 28,10 | 30/20 | 50/50 | 138/74 | M/Gel |
| 51A | 15 | 14,03 | 23,80 | 30/20 | 50/60 | 213/157 | M/M |
| 51B | 15 | 14,03 | 23,80 | 30/20 | 50/60 | 213/157 | M/M |
| 52A | 16 | 17,84 | 28,90 | 30/20 | 60/65 | 194/171 | M/J-K |
| 52B | 16 | 17,84 | 28,90 | 30/20 | 60/65 | 194/171 | M/J-K |
| 53A | 17 | 22,52 | 35,01 | 30/20 | 55-75/60 | 360/120 | M/E |
| 53B | 17 | 22,52 | 35,01 | 30/20 | 65/75 | 360/120 | M/E |
| 54 | 17 | 23,57 | 36,60 | 30/20 | 55/60 | 135/20 | M-N/M |
| 55A | 17 | 22,51 | 35,50 | 30/20 | 55/60 | 191/74 | N/M |
| 55B | 17 | 22,51 | 35,50 | 30/20 | 55/60 | 191/74 | N/M |
| 56A | 18 | 26,87 | 40,20 | 30/20 | 65/65 | 355/155 | M/F- |
| 56B | 18 | 26,87 | 40,20 | 30/20 | 65/65 | 355/155 | M/F- |
| 57 | 19 | 31,99 | 46,20 | 30/20 | 60/60 | 162/53 | M/S-T |
| 58 | 20 | 38,41 | 53,68 | 30/20 | 60/60 | 235/35 | M/R |
| 59A | 21 | 41,77 | 56,62 | 30/20 | 65/65 | 280/165 | M/N |
| 59B | 21 | 41,77 | 56,62 | 30/20 | 65/65 | 280/165 | M/N |

ES 2 535 865 T3

| | | | | | | | |
|-----|----|-------|-------|-------|-------|---------|-------|
| 60A | 20 | 37,13 | 51,90 | 30/20 | 65/60 | 213/82 | M/M |
| 60B | 20 | 37,13 | 51,90 | 30/20 | 65/60 | 213/82 | M/M |
| 61A | 21 | 41,10 | 55,71 | 30/20 | 65/65 | 203/132 | M/M |
| 61B | 21 | 41,10 | 55,71 | 30/20 | 65/65 | 203/132 | M/M |
| 62A | 16 | 18,03 | 30,40 | 30/20 | 60/65 | 180/160 | M/M-N |
| 62B | 16 | 18,03 | 30,40 | 30/20 | 60/65 | 180/160 | M/M-N |
| 63A | 18 | 26,97 | 40,35 | 30/20 | 65/60 | 172/148 | M/M-N |
| 63B | 18 | 26,97 | 40,35 | 30/20 | 65/60 | 172/148 | M/M-N |
| 64A | 19 | 31,94 | 46,13 | 30/20 | 65/60 | 170/190 | M/N |
| 64B | 19 | 31,94 | 46,13 | 30/20 | 65/60 | 170/190 | M/N |
| 65A | 19 | 30,47 | 44,00 | 30/20 | 65/65 | 260/75 | M/D |
| 65B | 19 | 30,47 | 44,00 | 30/20 | 65/65 | 260/75 | M/D |
| 66A | 20 | 35,78 | 50,00 | 30/20 | 65/65 | 215/155 | M/M |
| 66B | 20 | 35,78 | 50,00 | 30/20 | 65/65 | 215/155 | M/M |
| 67A | 24 | 7,40 | 15,10 | 30/20 | 65/75 | 100/180 | M/E-F |
| 67B | 24 | 7,40 | 15,10 | 30/20 | 65/76 | 100/180 | M/E-F |
| 68A | 24 | 8,10 | 16,50 | 30/20 | 55/70 | 220/145 | M/E |
| 68B | 24 | 8,10 | 16,50 | 30/20 | 55/71 | 220/145 | M/E |
| 69A | 24 | 8,35 | 17,00 | 30/20 | 55/60 | 160/190 | M/M |
| 69B | 24 | 8,35 | 17,00 | 30/20 | 55/61 | 160/190 | M/M |
| 70A | 25 | 4,31 | 9,00 | 30/20 | 50/65 | 26/124 | M/C |
| 70B | 25 | 4,31 | 9,00 | 30/20 | 50/66 | 26/124 | M/C |
| 71A | 25 | 4,95 | 10,30 | 30/20 | 50/50 | 60/80 | M/M |
| 71B | 25 | 4,95 | 10,30 | 30/20 | 50/50 | 60/80 | M/M |
| 72A | 25 | 4,95 | 10,30 | 30/20 | 40/50 | 105/118 | M/M |
| 72B | 25 | 4,95 | 10,30 | 30/20 | 40/50 | 105/118 | M/M |
| 73A | 26 | 10,39 | 20,00 | 30/20 | 40/50 | 100/155 | M/B-C |
| 73B | 26 | 10,39 | 20,00 | 30/20 | 40/50 | 100/155 | M/B-C |
| 74 | 28 | 13,91 | 25,00 | 30/20 | 40/40 | 40/15 | S/T |
| 75A | 27 | 3,85 | 8,87 | 30/20 | 65/65 | 220/155 | M/B-C |
| 75B | 27 | 3,85 | 8,87 | 30/20 | 65/65 | 220/155 | M/B-C |
| 76A | 28 | 12,24 | 22,00 | 30/20 | 40/60 | 73/142 | M/D |
| 76B | 28 | 12,24 | 22,00 | 30/20 | 40/60 | 73/142 | M/D |
| 77A | 27 | 4,34 | 10,00 | 30/20 | 50/60 | 40/125 | M/D |
| 77B | 27 | 4,34 | 10,00 | 30/20 | 50/60 | 40/125 | M/D |
| 78A | 27 | 4,56 | 10,50 | 30/20 | 50/65 | 30/150 | L-M/E |
| 78B | 27 | 4,56 | 10,50 | 30/20 | 50/65 | 30/150 | L-M/E |
| 79A | 26 | 10,39 | 20,00 | 30/20 | 50/60 | 30/120 | M/D-E |
| 79B | 26 | 10,39 | 20,00 | 30/20 | 50/60 | 30/120 | M/D-E |
| 80A | 28 | 13,07 | 23,50 | 30/20 | 40/50 | 45/75 | M/M |
| 80B | 28 | 13,07 | 23,50 | 30/20 | 40/50 | 45/75 | M/M |

Tabla 2B

| Ej. N.º | PAA Ej. N.º | Ácido añadido | pH | Sólidos totales | RSV de la resina (dl/g) | Visc. B'field (cPs) | Semanas estable a 32,2°C (90°F) | Semanas estable a 42,8°C (109°F) |
|---------|-------------|---------------|------|-----------------|-------------------------|---------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| 33 | 10 | Ph/Su | 3,99 | 17,30 | 0,9729 | 220 | >12 | >12 |
| 34A | 1 | Sulf. | 4,42 | 14,22 | 0,4111 | 30 | >12 | >12 |
| 34B | 1 | Phos. | 4,53 | 15,09 | 0,3655 | 33 | >12 | >12 |
| 35A | 2 | Sulf. | 4,51 | 15,14 | 0,4546 | 37 | >12 | >12 |
| 35B | 2 | Phos. | 4,54 | 16,43 | 0,3949 | 47 | >12 | >12 |
| 36A | 2 | Sulf. | 4,51 | 9,06 | - | 163 | >12 | >12 |
| 36B | 2 | Phos. | 4,49 | 16,01 | - | 150 | 1 | <1 |
| 37 | 1 | Ninguno | 8,87 | 12,30 | 0,8870 | 85 | <1 | <1 |
| 38 | 3 | Sulf. | 4,43 | 13,82 | 0,3523 | 25 | >12 | >12 |
| 39 | 3 | Sulf. | 4,44 | 13,56 | 0,3570 | 23 | >12 | >12 |
| 40 | 4 | Ninguno | 8,65 | 12,46 | 0,9168 | 83 | <1 | <1 |
| 41A | 5 | Sulf. | 4,39 | 15,65 | 1,0910 | 215 | >12 | >12 |
| 41B | 5 | Phos. | 4,47 | 17,23 | 0,8079 | 260 | >12 | >12 |
| 41C | 5 | Ninguno | 8,10 | 12,98 | 1,1070 | 163 | <1 | <1 |
| 42A | 6 | Sulf. | 3,52 | 13,68 | 0,2314 | 15 | >12 | >12 |
| 42B | 6 | Phos. | 3,58 | 15,38 | 0,1985 | 17 | >12 | >12 |
| 42C | 6 | Ninguno | 8,53 | 11,06 | 0,2419 | 13 | >12 | >12 |
| 43A | 6 | Sulf. | 3,46 | 15,00 | - | 125 | >12 | >12 |
| 43B | 6 | Phos. | 3,57 | 16,83 | - | 160 | >12 | >12 |
| 43C | 6 | Ninguno | 8,88 | 12,39 | - | 95 | <1 | <1 |
| 44A | 7 | Sulf. | 3,52 | 13,44 | 0,3900 | 25 | >12 | >12 |
| 44B | 7 | Phos. | 3,51 | 17,05 | 0,3358 | 35 | >12 | >12 |
| 44C | 7 | Ninguno | 7,58 | 15,58 | 0,3809 | 30 | <1 | <1 |
| 45A | 7 | Sulf. | 3,57 | 15,61 | 0,7013 | 105 | >12 | >12 |
| 45B | 7 | Phos. | 3,47 | 17,33 | 0,8641 | 155 | >12 | >12 |
| 45C | 7 | Ninguno | 7,33 | 13,82 | 0,8643 | 260 | <1 | <1 |
| 46A | 8 | Sulf. | 3,56 | 15,53 | 0,8643 | 147 | >12 | >12 |
| 46B | 8 | Phos. | 3,41 | 17,53 | 0,7127 | 180 | >12 | >12 |
| 46C | 8 | Ninguno | 7,40 | 13,71 | 0,8666 | 313 | <1 | <1 |
| 47A | 12 | Sulf. | 4,42 | 14,88 | 0,3197 | 20 | >12 | >12 |
| 47B | 12 | Phos. | 4,46 | 16,93 | 0,2778 | 25 | >12 | >12 |
| 47C | 12 | Ninguno | 8,76 | 11,91 | 0,3586 | 17 | >12 | >12 |
| 48A | 12 | Sulf. | 3,53 | 15,11 | 1,3300 | 275 | >12 | >12 |
| 48B | 12 | Phos. | 3,43 | 18,49 | 0,9496 | 197 | >12 | >12 |
| 48C | 12 | Ninguno | 9,10 | 12,50 | - | 257 | <1 | <1 |
| 49 | 14 | Ph/Su | 3,85 | 19,31 | 0,9238 | 220 | >12 | >12 |
| 50 | 15 | Ph/Su | 2,60 | 17,00 | 0,7995 | 178 | >12 | >12 |
| 51A | 15 | Ninguno | 8,44 | 12,23 | 1,1170 | 398 | >12 | >12 |
| 51B | 15 | Ph/Su | 4,80 | 15,37 | 0,8173 | 210 | >12 | >12 |
| 52A | 16 | Ninguno | 8,41 | 11,99 | 0,9496 | 74 | >12 | >12 |
| 52B | 16 | Ph/Su | 4,66 | 14,94 | 0,8886 | 108 | >12 | >12 |

ES 2 535 865 T3

| | | | | | | | | |
|-----|----|---------|-------|-------|--------|-------|-----|-----|
| 53A | 17 | Ninguno | 8,19 | 11,83 | 0,5145 | 36 | >12 | >12 |
| 53B | 17 | Ph/Su | 4,01 | 15,04 | 0,4657 | 24 | >12 | >12 |
| 54 | 17 | Ph/Su | 3,97 | 15,05 | 1,2350 | 600 | >12 | >12 |
| 55A | 17 | Ninguno | 7,64 | 11,53 | 1,2000 | 500 | >12 | >12 |
| 55B | 17 | Ph/Su | 3,93 | 14,56 | 1,0960 | 72 | >12 | >12 |
| 56A | 18 | Ninguno | 7,87 | 12,00 | 0,6924 | 41 | >12 | >12 |
| 56B | 18 | Ph/Su | 4,02 | 14,88 | 0,6289 | 55 | >12 | >12 |
| 57 | 19 | Ph/Su | 4,02 | 14,93 | 0,7445 | 779 | >12 | >12 |
| 58 | 20 | Ph/Su | 3,00 | 15,56 | 0,8978 | 199 | >12 | >12 |
| 59A | 21 | Ninguno | 7,43 | 11,95 | 0,8506 | 2,150 | 3 | >12 |
| 59B | 21 | Ph/Su | 3,73 | 15,18 | 0,9511 | 193 | >12 | >12 |
| 60A | 20 | Ninguno | 7,66 | 11,81 | 0,6943 | 1,248 | 2 | >12 |
| 60B | 20 | Ph/Su | 3,96 | 14,30 | 0,8883 | 116 | >12 | >12 |
| 61A | 21 | Ninguno | 7,45 | 12,21 | 0,9472 | 99 | >12 | >12 |
| 61B | 21 | Ph/Su | 3,72 | 14,72 | 0,8382 | 111 | >12 | >12 |
| 62A | 16 | Ninguno | 8,21 | 11,51 | - | 780 | >12 | >12 |
| 62B | 16 | Ph/Su | 3,98 | 14,42 | 0,9583 | 141 | >12 | >12 |
| 63A | 18 | Ninguno | 7,69 | 12,48 | 0,8119 | 81 | >12 | >12 |
| 63B | 18 | Ph/Su | 4,00 | 14,93 | 0,8286 | 102 | >12 | >12 |
| 64A | 19 | Ninguno | 7,47 | 12,72 | 0,9917 | 277 | 1 | <1 |
| 64B | 19 | Ph/Su | 4,00 | 15,17 | 0,7739 | 133 | >12 | >12 |
| 65A | 19 | Ninguno | 7,98 | 12,32 | 0,3768 | 17 | >12 | >12 |
| 65B | 19 | Ph/Su | 3,99 | 15,22 | 0,3426 | 23 | >12 | >12 |
| 66A | 20 | Ninguno | 7,83 | 12,4 | 0,8987 | 84 | >12 | >12 |
| 66B | 20 | Ph/Su | 3,95 | 15,23 | 0,7752 | 106 | >12 | >12 |
| 67A | 24 | None | 8,58 | 11,92 | 0,4317 | 18 | >12 | >12 |
| 67B | 24 | Ph/Su | 3,92 | 17,61 | 0,3046 | 28 | >12 | >12 |
| 68A | 24 | Ninguno | 8,57 | 11,72 | 0,4970 | 22 | >12 | >12 |
| 68B | 24 | Ph/Su | 3,78 | 15,29 | 0,3588 | 35 | >12 | >12 |
| 69A | 24 | Ninguno | 9,72 | 11,91 | 0,8501 | 47 | >12 | >12 |
| 69B | 24 | Ph/Su | 4,01 | 22,59 | 0,7995 | 70 | >12 | >12 |
| 70A | 25 | Ninguno | 10,06 | 13,52 | 0,4154 | 20 | >12 | >12 |
| 70B | 25 | Ph/Su | 3,96 | 19,09 | 0,2661 | 26 | >12 | >12 |
| 71A | 25 | Ninguno | 11,72 | 13,17 | 1,1130 | 50 | >12 | >12 |
| 71B | 25 | Ph/Su | 3,88 | 17,22 | 0,7470 | 107 | >12 | >12 |
| 72A | 25 | Ninguno | 10,39 | 13,02 | 1,0960 | 48 | >12 | >12 |
| 72B | 25 | Ph/Su | 3,98 | 25,41 | 0,0707 | 20 | >12 | >12 |
| 73A | 26 | Ninguno | 11,01 | 14,23 | 0,3969 | 19 | >12 | >12 |
| 73B | 26 | Ph/Su | 3,67 | 19,32 | 0,2791 | 27 | >12 | >12 |
| 74 | 28 | Ph/Su | 3,90 | 18,54 | 0,7504 | 364 | >12 | >12 |
| 75A | 27 | Ninguno | 10,90 | 13,82 | 0,3627 | 16 | >12 | >12 |
| 75B | 27 | Ph/Su | 2,20 | 17,58 | 0,2802 | 21 | >12 | >12 |
| 76A | 28 | Ninguno | 10,31 | 13,50 | 0,5231 | 25 | >12 | >12 |
| 76B | 28 | Ph/Su | 3,90 | 17,78 | 0,3926 | 35 | >12 | >12 |
| 77A | 27 | Ninguno | 11,16 | 13,38 | 0,5523 | 27 | >12 | >12 |
| 77B | 27 | Ph/Su | 3,98 | 16,92 | 0,4331 | 39 | >12 | >12 |
| 78A | 27 | Ninguno | 10,65 | 13,59 | 0,6028 | 31 | >12 | >12 |
| 78B | 27 | Ph/Su | 4,00 | 22,00 | 0,2267 | 33 | >12 | >12 |
| 79A | 26 | Ninguno | 11,70 | 13,98 | 0,5259 | 27 | >12 | >12 |

| | | | | | | | | |
|-----|----|---------|-------|-------|--------|-----|-----|-----|
| 79B | 26 | Ph/Su | 3,85 | 22,08 | 0,3181 | 38 | >12 | >12 |
| 80A | 28 | Ninguno | 10,40 | 13,41 | 1,0870 | 261 | >12 | >12 |
| 80B | 28 | Ph/Su | 3,99 | 17,89 | 0,7476 | 147 | >12 | >12 |

(1) DETA = dietilentriamina; AA = ácido adípico; DMG= glutarato de dimetilo; MBAPA= N-metil-bis(aminopropil)amina; DPTA= dipropilentiamina

5 La Tabla 3A/3B lista las formulaciones óptimas para varios de los polímeros terminados en amina y también muestra la RSV, número de amina y relaciones de número de amina/RSV para estos prepolímeros.

Tabla 3A/3B – Formulaciones óptimas para resinas de PAE preparadas de poliamidoaminas con exceso de amina.

Tabla 3A

| Ej. N.º | PAA Ej. N.º | % Peso Epi/PAA | % Epi/ Amina | Visc. G-H final | Ácido añadido | pH | RSV de la resina (dl/g) |
|---------|-------------|----------------|--------------|-----------------|---------------|-------|-------------------------|
| 33 | 10 | 7,46 | 16,00 | M-/M+ | Ph/Su | 3,99 | 0,9729 |
| 34A | 1 | 9,85 | 19,84 | M/D | Sulf. | 4,42 | 0,4111 |
| 35A | 2 | 13,01 | 24,75 | M/D- | Sulf. | 4,51 | 0,4546 |
| 39 | 3 | 16,20 | 29,24 | M | Sulf. | 4,44 | 0,3570 |
| 41A | 5 | 13,15 | 25,01 | N/M-N | Sulf. | 4,39 | 1,0910 |
| 43A | 6 | 7,34 | 15,76 | M- N/M | Sulf. | 3,46 | - |
| 45A | 7 | 47,35 | 67,00 | M+/M | Sulf. | 3,57 | 0,7013 |
| 46A | 8 | 39,49 | 51,60 | M+/M | Sulf. | 3,56 | 0,8643 |
| 47A | 12 | 4,76 | 8,99 | M/B-C | Sulf. | 4,42 | 0,3197 |
| 49 | 14 | 6,36 | 12,00 | M-/M | Ph/Su | 3,85 | 0,9238 |
| 50 | 15 | 16,55 | 28,10 | M/Gel | Ph/Su | 2,60 | 0,7995 |
| 52A | 16 | 17,84 | 28,90 | M/J-K | Ninguno | 8,41 | 0,9496 |
| 55B | 17 | 22,51 | 35,50 | N/M | Ph/Su | 3,93 | 1,0960 |
| 61A | 21 | 41,10 | 55,71 | M/M | Ninguno | 7,45 | 0,9472 |
| 63A | 18 | 26,97 | 40,35 | M/M- N | Ninguno | 7,69 | 0,8119 |
| 65A | 19 | 30,47 | 44,00 | M/D | Ninguno | 7,98 | 0,3768 |
| 66A | 20 | 35,78 | 50,00 | M/M | Ninguno | 7,83 | 0,8987 |
| 69A | 24 | 8,35 | 17,00 | M/M | Ninguno | 9,72 | 0,8501 |
| 72A | 25 | 4,95 | 10,30 | M/M | Ninguno | 10,39 | 1,0960 |
| 74 | 28 | 13,91 | 25,00 | S/T | Ph/Su | 3,90 | 0,7504 |
| 78A | 27 | 4,56 | 10,50 | L-M/E | Ninguno | 10,65 | 0,6028 |
| 79A | 26 | 10,39 | 20,00 | M/D-E | Ninguno | 11,70 | 0,5259 |

Tabla 3B

| Ej. N.º | PAA Ej. N.º | Visc. B'field (cPs) | Semanas estable a 32,2°C (90°F) | Semanas estable a 42,8°C (109°F) | RSV de PAA dl/g | N.º de amina de PAA (meq./g) | N.º de amina/RSV (meq/dl) |
|---------|-------------|---------------------|---------------------------------|----------------------------------|-----------------|------------------------------|---------------------------|
| 33 | 10 | 220 | >12 | >12 | 0,1205 | 5,775 | 47,93 |
| 34A | 1 | 30 | >12 | >12 | 0,0929 | 6,725 | 72,41 |
| 35A | 2 | 37 | >12 | >12 | 0,0982 | 6,312 | 64,28 |
| 39 | 3 | 23 | >12 | >12 | 0,0842 | 7,342 | 87,18 |
| 41A | 5 | 215 | >12 | >12 | 0,0898 | 6,750 | 75,18 |
| 43A | 6 | 125 | >12 | >12 | 0,1162 | 5,800 | 49,91 |
| 45A | 7 | 105 | >12 | >12 | 0,0685 | 12,480 | 182,30 |
| 46A | 8 | 147 | >12 | >12 | 0,0741 | 10,580 | 142,78 |
| 47A | 12 | 20 | >12 | >12 | 0,1333 | 6,207 | 46,56 |
| 49 | 14 | 220 | >12 | >12 | 0,1275 | 6,514 | 51,09 |
| 50 | 15 | 178 | >12 | >12 | 0,0944 | 7,389 | 78,28 |
| 52A | 16 | 74 | >12 | >12 | 0,0848 | 7,805 | 92,07 |
| 55B | 17 | 72 | >12 | >12 | 0,0795 | 8,338 | 104,85 |
| 61A | 21 | 99 | >12 | >12 | 0,0733 | 11,484 | 156,67 |
| 63A | 18 | 81 | >12 | >12 | 0,0817 | 9,672 | 118,38 |
| 65A | 19 | 17 | >12 | >12 | 0,0793 | 10,484 | 132,21 |
| 66A | 20 | 84 | >12 | >12 | 0,0748 | 11,001 | 147,07 |
| 69A | 24 | 47 | >12 | >12 | 0,1146 | 6,267 | 54,69 |
| 72A | 25 | 48 | >12 | >12 | 0,1306 | 5,005 | 38,32 |
| 74 | 28 | 364 | >12 | >12 | 0,0837 | 7,751 | 92,60 |
| 78A | 27 | 31 | >12 | >12 | 0,1402 | 5,276 | 37,63 |
| 79A | 26 | 27 | >12 | >12 | 0,0941 | 7,084 | 75,28 |

(1) DETA = dietilentriamina; AA = ácido adípico; DMG= glutarato de dimetilo; MBAPA= N-metil-bis(aminopropil)amina; DPTA= dipropilentiamina

5 La Figura 1 muestra una representación de la relación óptima epi/amina como función de la relación número de amina/RSV. La relación da una línea recta con un coeficiente de correlación de 0,975. La relación óptima de epiclorohidrina al nivel de sólidos de PAA como función de la relación del número de amina a RSV se representa en la Figura 2. Esta representación muestra una línea recta con un coeficiente de correlación de 0,970. Estas dos relaciones se pueden usar para establecer rápidamente la relación apropiada de epi/amina para usar en la síntesis de una resina de PAE hecha de una poliamidoamina terminada en amina. Esto evita la necesidad de la tediosa experimentación para establecer la apropiada relación de epi/amina para una poliamidoamina recientemente sintetizada.

Ensayo de adhesión

15 Para proporcionar una medida del rendimiento de las resinas de PAE de la invención, se construyó un dispositivo para evaluar las propiedades adhesivas de los potenciales adhesivos de crespado. Este dispositivo consistía en un bloque de hierro fundido calentable que se montó como una platina inferior en el impulsor de un instrumento de ensayo de materiales MTS™ Test Star™, fabricado por MTS Co., Minneapolis, MN. El instrumento de ensayo tiene una platina superior estacionaria conectada a la celda de carga del instrumento. Una muestra de papel se unió a la platina superior con cinta de doble cara con Flex Cushion de 14,5-14,7 mm (0,057-0,058 pulgadas) disponible en MacDermid Inc., Denver CO, que se adhiere entre la muestra de papel y la celda de carga. El papel usado en este procedimiento era una hoja de peso base 40# preparada de una pasta Kraft blanqueada de madera dura/madera blanda 70/30.

25 La platina inferior se calentó a 120°C, y se pulverizó con una disolución acuosa del adhesivo que se ensaya. Se empleó una cantidad conocida de la disolución de adhesivo, con una concentración conocida del adhesivo. La cantidad conocida de disolución, con una concentración conocida se proporcionó por el uso de un aerógrafo equipado con una botella de pulverización volumétrica; el aerógrafo empleado era un aerógrafo Paasche V fabricado por Paasche Airbrush Company, Harwood Heights, IL. La botella de pulverización volumétrica permitía una medida precisa del volumen de disolución a aplicar al bloque calentado. En estos ensayos, se empleó una disolución de 1,2 ml que tiene una concentración de sólidos de 4,0%.

Después de que se pulverizó la disolución adhesiva sobre el bloque calentado, se elevó el impulsor para poner en contacto el bloque calentado con la muestra de papel con una fuerza de 10 kg. A continuación, se bajó el impulsor, y se determinó la fuerza necesaria para separar la platina inferior del papel; esta fuerza se midió como el valor de adhesión del adhesivo que se está ensayando.

- 5 Debido a que la fuerza aplicada no siempre era exactamente 10 kg, el valor de adhesión obtenido se normalizó para tener en cuenta las ligeras variaciones en la fuerza aplicada. Esta normalización se consiguió multiplicando el valor de adhesión medido por $[10/(\text{fuerza aplicada en kg})]$.

El ensayo de adhesión como se describe anteriormente se realizó con varios de los adhesivos de crespado de PAE. Los resultados de este ensayo se muestran en la Tabla 4.

10 Tabla 4: Ensayo de adhesión de resinas de PAE

| Muestra | Temperatura de ensayo | pH | Adhesión (kg) |
|-----------------|-----------------------|------|---------------|
| Crepetrol A3025 | 120°C | 3,93 | 24,1 |
| 34A | 120°C | 4,52 | 23,5 |
| 34B | 120°C | 4,64 | 29,0 |
| 35A | 120°C | 4,68 | 27,0 |
| 35B | 120°C | 4,65 | 30,8 |
| 46A | 120°C | 3,78 | 25,0 |
| 46B | 120°C | 4,16 | 30,7 |
| 42A | 120°C | 2,66 | 24,6 |
| 42B | 120°C | 3,44 | 27,0 |
| 42C | 120°C | 9,05 | 32,7 |
| 47A | 120°C | 4,65 | 22,3 |
| 47B | 120°C | 4,67 | 26,2 |
| 47C | 120°C | 9,79 | 25,5 |
| 48A | 120°C | 3,33 | 21,9 |
| 48B | 120°C | 2,75 | 27,5 |
| 44A | 120°C | 3,16 | 26,6 |
| 44B | 120°C | 3,19 | 30,1 |
| 44C | 120°C | 7,46 | 30,7 |

Las resinas de PAE de la invención se compararon con Crepetrol A3025, un adhesivo de crespado de PAE comercial vendido por Hercules Incorporated, Wilmington DE. Los adhesivos de la invención dieron valores de adhesión que eran similares o significativamente mayores que el valor de adhesión obtenido para el Crepetrol A3025.

- 15 Se realizaron otros experimentos de ensayo de adhesión a varias temperaturas para evaluar el rendimiento del adhesivo a temperaturas elevadas. Estos resultados se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Ensayo de adhesión de muestras de adhesivo de crespado a diferentes temperaturas

| Muestra | Temperatura de ensayo | pH | Adhesión (kg) |
|----------------|-----------------------|------|---------------|
| Crepetrol 5318 | 120°C | 4,59 | 28,1 |
| 47B | 120°C | 4,67 | 26,2 |
| 48B | 120°C | 3,75 | 27,5 |
| 42B | 120°C | 3,44 | 27,0 |
| Crepetrol 5318 | 135°C | 4,59 | 23,4 |
| 47B | 135°C | 4,67 | 26,3 |
| 48B | 135°C | 3,75 | 26,3 |
| 42B | 135°C | 3,44 | 26,5 |
| Crepetrol 5318 | 150°C | 4,59 | 21,4 |
| 47B | 150°C | 4,67 | 25,3 |
| 48B | 150°C | 3,75 | 25,9 |
| 42B | 150°C | 3,44 | 25,3 |

5 El Crepetrol 5318, un adhesivo de crespado de PAE comercial vendido por Hercules Incorporated, Wilmington, DE, se usó como comparación. Aunque el Crepetrol 5318 muestra mayor adhesión que los adhesivos de la invención a 120°C, la adhesión del Crepetrol 5318 disminuye a medida que se incrementa la temperatura de ensayo a 135°C y a 150°C, mientras que los adhesivos de la invención solo muestran una ligera disminución de adhesión a medida que se incrementa la temperatura. Esto indica que estos materiales deben tener rendimiento mejorado en condiciones de alta temperatura.

10

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para la fabricación de un adhesivo de crespado que comprende una resina de poliamidoamina-epiclorohidrina, en el que la resina de poliamidoamina-epiclorohidrina se prepara por las etapas que comprenden
- hacer reaccionar un ácido policarboxílico o un derivado de ácido policarboxílico con un exceso de una poliamina para formar una poliamidoamina, en la que la relación molar de dicha poliamina a dicho ácido policarboxílico o derivado de ácido policarboxílico está en el intervalo de 1,02:1 a 1,48:1;
 - 10 - determinar la relación del número de amina de dicha poliamidoamina a la viscosidad específica reducida (RSV) de dicha poliamidoamina;
 - calcular la relación óptima máxima de epiclorohidrina a amina según la siguiente ecuación (3) o la relación óptima máxima de epiclorohidrina a sólidos de poliamidoamina según la siguiente ecuación (4); y
 - 15 - hacer reaccionar dicha poliamidoamina con epiclorohidrina con una relación que no es mayor que la calculada según la Ecuación (3) o la Ecuación (4) para formar una resina de poliamidoamina-epiclorohidrina, en la que la relación molar de dicha epiclorohidrina a grupos amina de dicha poliamidoamina está en el intervalo de 0,05 a 0,50;
- Ecuación (3):
- $$\text{número de moles de epiclorohidrina a número de moles de funcionalidad amina presentes en la poliamidoamina} = 0,385 \times (\text{número de amina/RSV}) - 5,20$$
- Ecuación (4):
- $$\text{peso de epiclorohidrina a peso de sólidos de poliamidoamina} = 0,308 \times (\text{número de amina/RSV}) - 9,18$$
- en las que dicho número de amina se calcula del peso equivalente de amina teórico de dicha poliamidoamina y se expresa como miliequivalentes de amina por gramo de sólidos de poliamidoamina y dicha RSV se mide por medio de un viscosímetro capilar automático Cannon a 25,0°C y a 2% de concentración en NH₄Cl 1M expresada en decilitros por gramo.
- 25 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la reacción entre dicha poliamidoamina y dicha epiclorohidrina se efectúa en un medio acuoso.
3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho ácido carboxílico se selecciona del grupo que consiste en ácido malónico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido cítrico, ácido tricarbálico (ácido 1,2,3-propanotricarboxílico), ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico, ácido nitrilotriacético, N,N,N',N'-etilendiaminatetraacetato, ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 1,2,4-benzenotricarboxílico (ácido trimelítico) y ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico (ácido piromelítico), y sus mezclas.
- 30 4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho derivado de ácido policarboxílico se selecciona del grupo que consiste en adipato de dimetilo, malonato de dimetilo, malonato de dietilo, succinato de dimetilo, glutarato de dimetilo, glutarato de dietilo, anhídrido succínico, anhídrido maleico, dianhídrido de N,N,N',N'-etilendiaminotetraacetato, anhídrido ftálico, anhídrido melítico, anhídrido piromelítico, cloruro de adipilo, cloruro de glutarilo, cloruro de sebacoilo, y sus mezclas.
- 35 5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha poliamina se selecciona del grupo que consiste en polietileno poliaminas, polipropileno poliaminas, polibutileno poliaminas, polipentileno poliaminas, polihexileno poliaminas, y sus mezclas.
- 40 6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha poliamina se selecciona del grupo que consiste en dietilentriamina (DETA), trietilentetramina (TETA), tetraetilenpentamina (TEPA), dipropilentriamina (DPTA), bis-hexametilentriamina (BHMT), N-metilbis(aminopropil)amina (MBAPA), aminoetilpiperazina (AEP), y sus mezclas.
- 45 7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la relación en peso de dicha epiclorohidrina a los sólidos de dicha poliamidoamina es de 60 a 100% del valor según la Ecuación (4), o la relación del número de moles de dicha epiclorohidrina al número de moles de funcionalidad amina presentes en dicha poliamidoamina es de 60 a 100% de valor según la Ecuación (3).
8. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho derivado de ácido policarboxílico es ácido adípico o glutarato de dimetilo y dicha poliamina es dietilentriamina (DETA).

Figura 1. Relación máxima Epi/Amina como una función del nº de amina/RSV

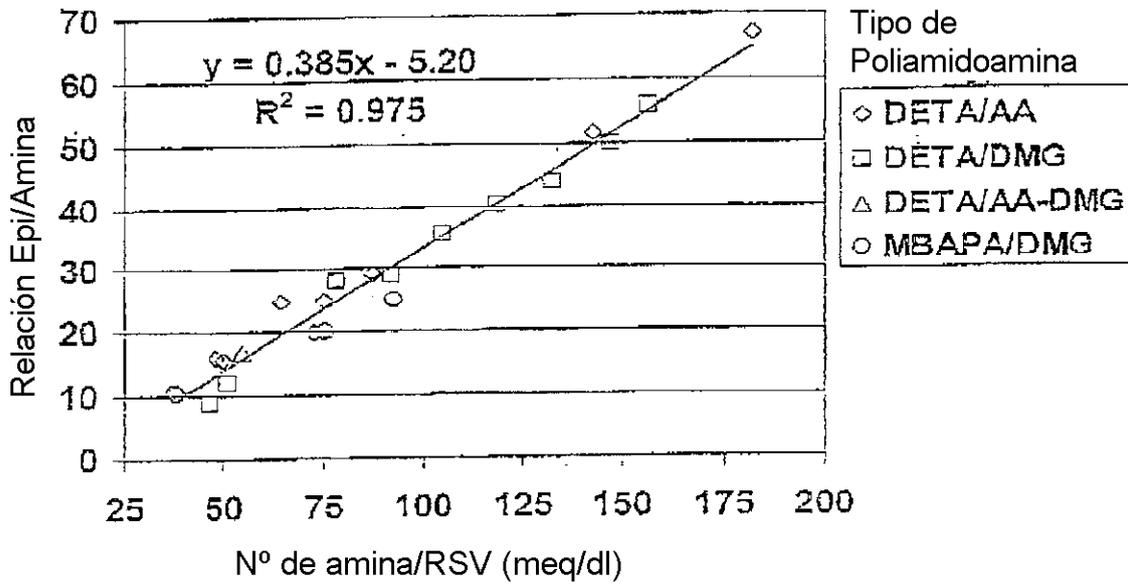


Figura 2. Relación máxima % en peso Epi/Polímero como una función del nº de amina/RSV

