

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 574 829**

51 Int. Cl.:

**C08G 73/02** (2006.01)

**D21H 17/55** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.03.2012 E 12715493 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.03.2016 EP 2691442**

54 Título: **Composiciones de poliamina poliamidoamina epihalohidrina y procedimientos para preparar y usar las mismas**

30 Prioridad:

**29.03.2011 US 201113074469**

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

**22.06.2016**

73 Titular/es:

**KEMIRA OYJ (100.0%)  
Porkkalankatu 3  
00180 Helsinki, FI**

72 Inventor/es:

**LU, CHEN;  
GRIGORIEV, VLADIMIR;  
NGUYEN DANNY y  
ROSENCRANCE, SCOTT**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 574 829 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

Composiciones de poliamina poliamidoamina epihalohidrina y procedimientos para preparar y usar las mismas

**Antecedentes**

5 La presente invención se refiere en general a polímeros que son útiles en los procedimientos de fabricación de papel. Más particularmente, la presente invención se refiere a composiciones de poliamina-poliamidoamina-epihalohidrina, métodos de fabricación, y su uso.

10 La aplicación de crepado incluye generalmente raspar una banda de papel seco de un cilindro de secado (p. ej., un secador Yankee) mediante el uso de una cuchilla de crepado. La acción de crepado pone unos pliegues o acordeones muy pequeños en la hoja para impartir una textura fina ondulada a la hoja, que también aumenta la masa, suavidad y absorbencia de la hoja. El crepado puede tener lugar cuando la hoja está casi completamente seca, es decir, de 92 a 98% de sólidos o cuando está más húmeda, aproximadamente de 70-85% sólidos. Si la máquina está diseñada para crepar a alta sequedad, es referida como máquina de "crepado en seco". El crepado en seco tiene el mayor efecto sobre las propiedades de la hoja, porque la hoja se adhiere más firmemente a la superficie del secador Yankee. Si la máquina está diseñada para crepar cuando la hoja está algo húmeda, esta se denomina máquina de "crepado en húmedo".

15 La adhesión de la hoja al cilindro de secado es un importante aspecto del procedimiento de crepado, puesto que éste determina la forma en la que se crepa la hoja al pasar la cuchilla de crepado. La adhesión de la hoja se controla por lo general, a través de la aplicación de una formulación adhesiva sobre la superficie del secador Yankee. El procedimiento de crepado implica típicamente aplicar el adhesivo de crepado, generalmente en forma de una disolución o dispersión acuosa, a una superficie de secado para la banda. Típicamente, esta superficie es la superficie de un cilindro crepador giratorio calentado, tal como el secador Yankee mencionado previamente. La banda de papel se adhiere después a la superficie indicada y más tarde se desprende de la superficie con un dispositivo crepador, p. ej., usando una cuchilla de crepado. El impacto de la banda contra la cuchilla de crepado rompe algunos de los enlaces entre fibras en la banda, y hace que la banda se arrugue o frunza. A este respecto, las bandas fibrosas, particularmente, las bandas de papel, se someten convencionalmente al procedimiento de crepado con el fin de proporcionarles características de textura deseables, tales como suavidad y masa. Es bien conocido que el uso de formulaciones adhesivas puede proporcionar una calidad de producto mejorada y un mejor control del procedimiento de fabricación de papel.

20 Los cilindros de secado tal como el secador Yankee se suelen hacer funcionar en condiciones de temperatura bastante diferentes, que van desde 90°C a 130°C. Las recientes tendencias determinan que las condiciones de crepado se mueven hacia una alta temperatura y/o una baja humedad de la hoja. Bajo condiciones a alta temperatura, la "rehumectabilidad" del adhesivo aplicado es crítica para impartir la adhesión de la hoja al secador Yankee. La rehumectabilidad se refiere a la capacidad de una película adhesiva seca aplicada sobre el secador de absorber agua una vez en contacto con la hoja de papel húmeda. El adhesivo se rocía típicamente sobre el secador Yankee revistiendo de manera continua. Sin embargo, la mayor parte de la adhesión tiene lugar por medio del adhesivo depositado en pasadas previas. Si el adhesivo absorbe mayores cantidades de agua en contacto con la hoja, el adhesivo será más suave, lo que da como resultado un contacto más fuerte con la hoja y proporciona una adhesión aumentada entre la hoja y el secador.

25 La solubilidad de la película adhesiva en agua es otra propiedad esencial que afecta la adhesión. La hoja húmeda antes del secador Yankee contiene típicamente 60% o más de agua. Durante el contacto entre la hoja húmeda y el secador Yankee, el agua procedente de la hoja puede lavar una parte del revestimiento adhesivo depositado, impactando negativamente sobre la eficacia del procedimiento de crepado. Con el fin de formar un revestimiento suficientemente duradero sobre la superficie del secador Yankee, se suele requerir una solubilidad relativamente baja (alta insolubilidad) para que la película adhesiva aguante el lavado en el punto de contacto con la hoja húmeda.

30 Las resinas de poliamidoamina epiclorohidrina (resinas PAE) se han aplicado en la fabricación de papel para una variedad de aplicaciones. Por ejemplo, las resinas de PAE se usan ampliamente como aditivos de resistencia para aumentar la resistencia en húmedo del papel. Las resinas de PAE también son los adhesivos más comunes usados en el procedimiento de crepado para producir productos de papel tisú y toallitas.

35 Las resinas convencionales de PAE se producen típicamente en una reacción de dos etapas. En la primera etapa, se prepara un poliamidoamina por condensación de cantidades casi equimolares de una poliamina y un ácido policarboxílico o derivado de ácido policarboxílico. La poliamidoamina que se forma se hace reaccionar después con epiclorohidrina en una disolución acuosa para producir la resina de PAE. La síntesis detallada es bien conocida y está documentada en numerosas patentes, p. ej., en las patentes de EE.UU. n<sup>os</sup> 2.926.116, y 7.175.740.

40 Se ha llevado a cabo mucha investigación para desarrollar resinas de PAE modificadas con rendimiento mejorado para diversas aplicaciones. La patente de EE.UU. n<sup>o</sup> 3.951.921 describe una resina catiónica soluble en agua que consiste esencialmente en una resina base de PAE que tiene restos de epóxido y un compuesto de nitrógeno en una cantidad al menos estequiométricamente equivalente a los restos de epóxido de la resina base. Los compuestos de nitrógeno son amoniaco, etil amina, dimetil amina e hidroxil amina. La patente de EE.UU. n<sup>o</sup> 4.287.110 describe una

- resina de PAE realizada a partir de una poliamidoamina y una poliamina en exceso, en donde la relación en moles de ácido dicarboxílico a poliamina es de 1:1 a 1:2. La patente de EE.UU. n° 5.338.807 se dirige en general a una composición adyuvante de crepado, que incluye un producto de reacción de poliamida de una poliamina de un ácido policarboxílico o del éster de un ácido dicarboxílico alifático y metil bis(3-aminopropil)amina con epíclorohidrina en una relación en moles de poliamina a epíclorohidrina entre aproximadamente 1 : 0,1 y aproximadamente 1 : 0,33. La patente de EE.UU. n° 5.382.323 se dirige en general a un adyuvante de crepado de una poliamidoamina reticulada con un aldehído multifuncional. La solicitud de patente de EE.UU. publicada n° 2008/0255320 se dirige en general a una resina de PAE realizada a partir de una poliamidoamina con una poliamina en exceso, en donde la relación en moles de poliamina a ácido policarboxílico está en el intervalo de 2.0 : 1.
- 5
- 10 Aunque estas formulaciones adhesivas de PAE son adecuadas para aplicaciones de crepado, todavía existe una necesidad de adhesivos de crepado que proporcionen propiedades mejoradas, que incluyen rehumectabilidad de la película, insolubilidad de la película, y adhesión.

### Breve compendio

- En la presente memoria se describen composiciones, métodos de fabricación y procedimientos de uso. En una realización, el procedimiento para preparar la resina de poliamina-poliámidoamina-epihalohidrina (PPAE) comprende hacer reaccionar una poliamidoamina, una primera poliamina, y una epihalohidrina para formar la resina de poliamina-poliámidoamina-epihalohidrina, en donde la poliamidoamina se prepara mediante un procedimiento que comprende hacer reaccionar un ácido policarboxílico y/o un derivado de ácido policarboxílico con una segunda poliamina para formar la poliamidoamina, en donde una relación en moles de la segunda poliamina a ácido policarboxílico y/o derivado de ácido policarboxílico es de 1,05 a 2,0.
- 15
- 20

- Un procedimiento para formar un producto de papel crepado que comprende aplicar una formulación adhesiva que comprende una resina de poliamina-poliámidoamina-epihalohidrina a una superficie de secado, en donde la resina de poliamina-poliámidoamina-epihalohidrina tiene una relación de rehumectabilidad de 5 a 100, y un porcentaje de insolubilidad de 5 a 100%, y en donde la poliamidoamina se prepara mediante un procedimiento que comprende hacer reaccionar un ácido policarboxílico y/o un derivado de ácido policarboxílico con una segunda poliamina para formar la poliamidoamina, en donde una relación en moles de la segunda poliamina a ácido policarboxílico y/o derivado de ácido policarboxílico es de 1,05 a 2,0; presionar una banda de papel contra una superficie de secado para efectuar la adhesión de la banda de papel a la superficie; y despegar la banda de papel de la superficie de secado por contacto con una cuchilla de crepado para formar un producto de papel crepado.
- 25

- Una composición que comprende una resina de poliamina-poliámidoamina-epihalohidrina, en donde la poliamidoamina se prepara mediante un procedimiento que comprende hacer reaccionar un ácido policarboxílico y/o un derivado de ácido policarboxílico con una segunda poliamina para formar la poliamidoamina, en donde una relación en moles de la segunda poliamina a ácido policarboxílico y/o derivado de ácido policarboxílico es de 1,05 a 2,0.
- 30

- La invención se puede entender más fácilmente por referencia a la siguiente descripción detallada de los diversos rasgos de la invención y los ejemplos que se incluyen en la misma.
- 35

### Breve descripción de los dibujos

La figura ilustra gráficamente la correlación entre la cantidad en moles de sitios reactivos con epíclorohidrina sobre poliamidoamina y la cantidad en moles de epíclorohidrina cargada.

### Descripción detallada

- En la presente memoria se describen resinas de poliamina-poliámidoamina-epihalohidrina (PPAE) para usar en composiciones adhesivas, métodos de fabricación, y su uso en aplicaciones de crepado.

- Las resinas de PPAE son por lo general el producto de reacción de tres componentes: una poliamina, una poliamidoamina, y una epihalohidrina. En cambio, las resinas de PAE de la técnica anterior se forman generalmente del producto de la reacción de dos componentes: una poliamidoamina y un reticulador disfuncional, tal como la epihalohidrina. En la presente invención, tanto la poliamidoamina como la poliamina pueden incluir aminas primarias y secundarias que pueden reaccionar con la epihalohidrina. Por lo tanto, la epihalohidrina puede reticular la poliamidoamina y la poliamina durante la reacción para formar las resinas de PPAE, dando como resultado una estructura polimérica ramificada. Los autores de la presente solicitud han descubierto que la adición del componente de poliamina durante la reacción de los componentes de epihalohidrina y poliamidoamina para formar la resina de PPAE, proporciona el producto de reacción de PPAE resultante con propiedades inesperadamente mejoradas con respecto a las resinas de PAE de la técnica anterior, especialmente en lo que se refiere al rendimiento del adhesivo, y como tal, son adecuados para usar como adhesivos de crepado en el procedimiento de fabricación de papel, entre otros usos.
- 45
- 50

- Las resinas de PPAE se pueden formar por lo general haciendo reaccionar poliamina, poliamidoamina y epihalohidrina en un medio acuoso. Las relaciones en peso de poliamina a poliamidoamina pueden ser de 1:100 a
- 55

100:1; En otras realizaciones de 1:50 a 50:1; y en aún otras realizaciones de 1:20 a 20:1. La temperatura de reacción puede ser de 25 a 100°C; En otras realizaciones de 40 a 90°C; y en aún otras realizaciones de 50 a 80°C; El total de sólidos de las resinas de PPAE puede ser de 5 a 80%; en otras realizaciones de 10 a 50%; y en aún otras realizaciones de 15 a 30%; Los valores de pH de las resinas de PPAE pueden ser de 2 a 10; en otras realizaciones de 3 a 9; y en aún otras realizaciones de 3 a 8. El peso molecular medio en peso de las resinas de PPAE pueden ser de 350 Daltons (Da) a 10 millones de Da; en otras realizaciones de 1.000 Da a 5 millones de Da; y en aún otras realizaciones de 5.000 Da a 3 millones de Da;

Las relaciones de rehumectabilidad de las resinas de PPAE pueden ser de 5 a 100, más preferiblemente de 7 a 50, y lo más preferiblemente de 10 a 40. Los porcentajes de insolubilidad de las resinas de PPAE pueden ser de 5 a 100%, más preferiblemente de 10 a 85%, y lo más preferiblemente de 15% a 70%. La relación de rehumectabilidad y el porcentaje de insolubilidad se definen en las siguientes secciones.

La relación de rehumectabilidad y el porcentaje de insolubilidad se determinan generalmente después de la inmersión de la resina de PPAE en agua. La relación de rehumectabilidad es la relación en peso de un hidrogel de PPAE formado después de inmersión en agua con respecto a la resina de PPEA seca, en donde el hidrogel es la resina de PPAE remanente más cualquier cantidad de agua absorbida después de la inmersión. En el ensayo de rehumectabilidad, se introducen 4 g de producto adhesivo en un vaso de precipitados de 200 mL y se secan a 90°C durante una hora y a 110°C durante cuatro horas, para obtener el producto adhesivo en forma seca. A continuación, se introducen 50 g de agua en el vaso de precipitados. Después de 30 minutos de inmersión a temperatura ambiente, se retiró el exceso de agua del vaso por decantación y se determinó el peso del hidrogel. El agua usada para rehumedecer se obtuvo añadiendo NaCl al agua desionizada para ajustar la conductividad a 90  $\mu$ s.

El porcentaje de insolubilidad se calcula como el porcentaje en peso de la resina de PPAE remanente después de la inmersión en agua y posterior secado hasta el contenido en sólido seco previo a la inmersión en agua. En el ensayo de insolubilidad, se introducen 4 g de producto adhesivo en un vaso de precipitados de 200 mL y se secan a 90°C durante una hora y a 110°C durante cuatro horas, para determinar el peso del sólido seco. A continuación, se introducen 50 g de agua desionizada o de grifo al vaso de precipitados, el cual se coloca luego en un agitador incubante (p. ej., Thermo Scientific MAXQ 4450) a 60°C y 200 rpm. Pasados 60 minutos de agitación, se vertió la suspensión de adhesivo sobre una membrana de nailon con un tamaño de poro de 5 micrómetros (p. ej., OSMONICS, modelo número R50SP09025) y se drenó bajo vacío. Después, el gel adhesivo remanente en la membrana se secó en un horno de convección y se determinó el peso del sólido de PPAE seco remanente. El porcentaje de insolubilidad del producto adhesivo se calculó como el porcentaje en peso del contenido en sólido seco remanente después de la inmersión y secado con respecto al contenido en sólido seco de adhesivo original.

No se pretenden limitar las poliaminas utilizadas para formar la resina de PPAE. Las poliaminas adecuadas incluyen generalmente amonio, aminas alifáticas aminas aromáticas y cualquier polialquilenpoliamina, que incluya polietileno poliaminas, polipropileno poliaminas, polibutileno poliaminas, polipentileno poliaminas, polihexileno poliaminas, y mezclas de las mismas. Ejemplos de poliaminas incluyen, sin limitación, etilendiamina (EDA), dietilentriamina (DETA), trietilentetramina (TETA), tetraetilenpentamina (TEPA), dipropilentriamina (DPTA), bis-hexametilentriamina (BHMT), N-metabis(aminopropil)amina (MBAPA), aminoetil-piperazina (AEP), pentaetilenhexamina (PEHA) y mezclas de las mismas.

Análogamente, no se pretenden limitar las poliamidoaminas empleadas para formar las resinas de PPAE. Las poliamidoaminas generalmente se pueden preparar calentando un ácido policarboxílico y/o un derivado de ácido policarboxílico con una o más poliaminas como se mencionó antes, a una temperatura de 125 a 200°C durante un período de tiempo de 1 a 10 horas, al tiempo que se recoge el agua de condensación producida en la reacción a presión atmosférica. La reacción se suele dejar que proceda hasta recoger una cantidad teórica de destilado de agua de la reacción. Cuando se emplea una presión reducida, se pueden utilizar temperaturas inferiores tales como de 75°C a 180°C. Al final de esta reacción, el producto resultante se disuelve en agua a una concentración de aproximadamente 20 a 90% en peso del total de sólidos de polímeros, más típicamente a una concentración de aproximadamente 30 a 80%, y lo más típicamente a una concentración de aproximadamente 40 a 70%.

En la preparación de las poliamidoaminas, la relación en moles de poliamina a ácido policarboxílico y/o derivado de ácido policarboxílico es de aproximadamente 1,05 a 2,0.

No se pretenden limitar el ácido policarboxílico y/o derivados de ácido policarboxílico que se pueden usar para preparar las poliamidoaminas. Los ácidos policarboxílicos y/o derivados de los mismos incluyen, pero no se limitan a, ácido malónico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido cítrico, ácido tricarbálico (ácido 1,2,3-propanoícarboxílico), ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico, ácido nitilotriacético, N,N,N',N'- tetraacetato de etilendiamina, ácido 1,2-ciclohexandicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexandicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexandicarboxílico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 1,2,4-bencenotricarboxílico (ácido trimelítico), ácido 1,2,4,5-bencenotetracarboxílico (ácido piromelítico), ésteres de carboxilato, haluros de ácido, y mezclas de los mismos.

Ejemplos de ésteres de ácido policarboxílicos incluyen, pero no se limitan a, adipato de dimetilo, malonato de dimetilo, malonato de dietilo, succinato de dimetilo, glutarato de dimetilo y glutarato de dietilo. Ejemplos de anhídridos de ácidos incluyen, pero no se limitan a, anhídrido succínico, anhídrido maléico, dianhídrido tetraacetato

de N,N,N',N'-etilendiamina, anhídrido ftálico, anhídrido melítico, anhídrido piromelítico, y mezclas de los mismos. Ejemplos de haluros de ácido incluyen, pero no se limitan a, cloruro de adipoil, cloruro de glutarilo, cloruro de sebacoilo, y mezclas de los mismos.

5 La epihalohidrina es un reticulador disfuncional que se usa para preparar las resinas de PPAE. Ejemplos de epihalohidrinás incluyen epiclorohidrina, epifluorohidrina, epibromohidrina, y epiyodohidrina así como epihalohidrinás sustituidas con alquilo. En una realización, el reticulador disfuncional para preparar las resinas de PPAE es epiclorohidrina.

10 Las resinas de PPAE se pueden usar en formulaciones adhesivas de crepado para usar en el procedimiento de crepado, que es práctica común en la fabricación de papel de tipo tisú y toallitas. La banda de papel usada en estas aplicaciones puede estar formada por diversos tipos de fibras naturales y recicladas, que incluyen pulpas de madera de tipos químico y mecánico. Las fibras pueden comprender madera dura, madera blanda y fibras de algodón. La banda de papel tisú también puede contener cargas particuladas, finos, ceniza, contaminantes orgánicos tal como el celofán de ventanas de sobres, adhesivos tal como PVA-estirenbutadieno y tintas, así como químicos de procesamiento usados en el procedimiento de fabricación de papel tales como aditivos de fuerza, suavizantes y  
15 polímeros orgánicos.

20 La formulación de adhesivo de crepado de PPAE incluye generalmente al menos la resina de PPAE, la cual puede estar en forma de una disolución acuosa o una dispersión de aproximadamente 20 a 95% de agua y de 80 a 5% de PPAE. La formulación además puede incluir uno o más componentes adicionales, tales como polímeros solubles en agua para usar como coadhesivos, tales como resinas de poliamina epiclorohidrina adicionales, poli(acrilamida, alcohol polivinílico, polivinilamina, polietilenoimina, polimetacrilamida, ácido poli(acrílico, ácido polimetacrílico, acrilato de polihidroxietilo, metacrilato de polihidroxietilo, poli(n-vinil pirrolidona), poli(óxido de etileno), hidroxietil celulosa, hidroxipropil celulosa, goma de guar, almidón, agar, chitosán, ácido algínico, carboximetil celulosa, poliamidoaminas altamente ramificadas, poliamidoaminas sililadas, mezclas de los mismos, y similares. Cuando se combinan con otros polímeros solubles en agua en la formulación, la relación en peso de las resinas de PPAE preparadas según  
25 los procedimientos de la presente invención con respecto a otros polímeros solubles en agua puede estar en el intervalo de 0,01 a 0,99 y hasta de 0,99 a 0,01.

30 Las formulaciones adhesivas de crepado que comprenden la resina de PPAE también pueden comprender agentes antiadherentes, así como otros aditivos que pueden afectar el procedimiento de crepado. Esto se conoce como el paquete de adhesivo de crepado. Los agentes antiadherentes de crepado adecuados se describen, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. n<sup>os</sup> 5.660.687; y 5.833.806, cuyas descripciones se incorporan en su totalidad en la presente memoria como referencia. Ejemplos de agentes antiadherentes incluyen, sin limitación, aceite mineral, aceite vegetal, monoéster de polietilenglicol, diéster de polietilenglicol, polietilenglicol etoxilado, tensioactivo de imidazolínio de ácido graso, etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, glicerol, sorbitol, dipropilenglicol, pirrolidona, sulfonamidas aromáticas, trietanolamina, dietanolamina, y mezclas de los mismos. Además de los componentes adhesivos y  
35 aditivos de agentes antiadherentes, las formulaciones adhesivas de crepado además pueden comprender tensioactivos, dispersantes, sales para ajustar la dureza del agua, ácidos o bases para ajustar el pH de la composición adhesiva de crepado, modificadores, u otros aditivos útiles. Los modificadores adecuados incluyen, pero no se limitan a, las resinas de pegajosidad según la patente de EE.UU. n<sup>o</sup> 6.133.405, o los estabilizantes según la patente de EE.UU. n<sup>o</sup> 6.280.571, cuyas descripciones se incorporan en su totalidad en la presente memoria como referencia. A modo de ejemplo, la formulación adhesiva de crepado puede incluir fosfato tal como fosfato de monoamonio y fosfato de diamonio, así como plastificantes tal como glicerol, y polietilenglicol.

40 Las resinas de PPAE se pueden aplicar, bien solas o en combinación con otros componentes en el paquete de adhesivo de crepado como medio para crepar una banda fibrosa, y emplear este medio para crepar la banda. Además a este respecto, el procedimiento de crepado de la invención puede incluir las etapas de aplicar la resina de PPAE sola o en combinación con el paquete de adhesivo de crepado 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 despegar la banda fibrosa de la superficie de secado con un dispositivo de crepado para crepar la banda fibrosa.

50 La aplicación de los adhesivos de crepado se puede realizar de cualquier manera conocida en al técnica y en forma acuosa, sólida, en dispersión, o en aerosol. Un modo preferido de aplicación es por medio de un dispositivo de rociado dirigido a la superficie de secado antes de transferir la banda de papel. Los adhesivos de crepado también se pueden aplicar al extremo final de la máquina de papel o se pueden aplicar a la banda húmeda antes del contacto con la superficie. La aplicación por rociado del adhesivo de crepado se puede realizar según cualquiera de los métodos convencionales conocidos en la técnica o cualquier combinación deseada de procedimientos de aplicación.

55 Un ejemplo de procedimiento incluye aplicar una formulación adhesiva que comprende una resina de poliamina-poli-amidoamina-epihalohidrina al cilindro de secado; presionar una banda de papel contra el cilindro de secado para efectuar la adhesión de la banda de papel a una superficie del cilindro de secado, para efectuar la adhesión de la banda de papel al cilindro de secado; y despegar la banda de papel del cilindro de secado por contacto con una cuchilla de crepado para formar el papel crepado.

La cantidad total de resina PPAE que se aplica es de aproximadamente 0,01 g/kg a 5g/kg (0,02 lb/ton a 10 lb/ton), en base al peso seco del adhesivo de crepado y al peso seco de la banda de papel. La unidad de g/kg (lb/ton), como se usa en la presente memoria, se refiere a la cantidad en seco del adhesivo de crepado medida en g/kg (lbs/ton) con respecto a la cantidad en seco de papel medida en kg (toneladas).

- 5 Los siguientes ejemplos se sitúan dentro del alcance de, o sirven para ejemplificar, los métodos descritos de manera general expuestos anteriormente. Los ejemplos se presentan únicamente con fines ilustrativos, y no pretenden limitar el alcance de esta invención.

**Ejemplos 1-4. Preparación de las poliamidoaminas**

- 10 La poliamidoamina se preparó primero mediante una reacción de condensación de una cantidad en exceso se dietilentriamina con ácido adípico. En particular, la dietilentriamina se añadió a un matraz de tres bocas. A continuación, se introdujo lentamente ácido adípico en el matraz y la mezcla de reacción se calentó a 165-170°C y se mantuvo durante un período de 5 horas. Al final de la reacción, el producto se diluyó con agua para ajustar la concentración hasta 60% y la temperatura se bajó hasta la temperatura ambiente. La Tabla 1, muestra las relaciones de carga de la dietilentriamina y el ácido adípico.

- 15 Tabla 1. Relaciones de carga de la poliamidoamina

Ejemplo	Relación en moles de dietilentriamina a ácido adípico
1	1,4
2	1,6
3	1,8
4	1,0

**Ejemplos 5-17. Preparación de las resinas de PPAE**

- 20 Se añadieron primero poliamidoamina, poliamina, y agua en un reactor de un litro con reflujo. El reactor se calentó a 70°C y se mantuvo a esta temperatura a lo largo de la reacción. A continuación, se introdujo lentamente epíclorohidrina en el reactor para aumentar la viscosidad del producto. Se añadió agua por etapas durante la reacción para reducir la acumulación de viscosidad y así evitar la gelificación del producto. Una vez que el producto hubo alcanzado el intervalo de viscosidad deseado, se introdujo una carga final de agua en el reactor y se ajustó el pH a aproximadamente 5,0 usando ácido sulfúrico concentrado (95%). El total de sólidos de los productos fue de aproximadamente 15%. La Tabla 2, muestra las relaciones de carga y propiedades de los productos de PPAE.

- 25 Tabla 2. Relaciones de carga y propiedades de las resinas de PPAE

Nº de Ej.	Poliamidoamina	Poliamina	Relación en peso de poliamina a poliamidoamina	pH	Viscosidad Brookfield a 23°C (cP)
5	Ejemplo 1	TETA	0,22	5,0	24
6	Ejemplo 1	TETA	0,22	5,0	55
7	Ejemplo 1	TETA	0,22	5,0	95
8	Ejemplo 2	DETA	0,07	4,9	24
9	Ejemplo 2	DETA	0,07	4,9	52
10	Ejemplo 2	DETA	0,07	4,9	69
11	Ejemplo 2	DETA	0,07	5,0	96

N° de Ej.	Poliamidoamina	Poliamina	Relación en peso de poliamina a poliamidoamina	pH	Viscosidad Brookfield a 23°C (cP)
12	Ejemplo 3	DETA	0,07	5,0	26
13	Ejemplo 3	DETA	0,07	5,0	82
14	Ejemplo 3	DETA	0,07	5,0	96
15	Ejemplo 3	TETA	0,24	5,0	5
16	Ejemplo 3	TETA	0,24	5,0	26
17	Ejemplo 3	TETA	0,24	5,0	92

### Ejemplos comparativos 1-9

5 Se introdujeron poliamidoamina y agua en un reactor de un litro con reflujo. El reactor se calentó a 70°C y se mantuvo a esta temperatura a lo largo de la reacción. A continuación, se introdujo lentamente epíclorohidrina al reactor para aumentar la viscosidad del producto. Se añadió agua por etapas durante la reacción para reducir la acumulación de viscosidad y así evitar la gelificación del producto. Una vez que el producto hubo alcanzado el intervalo de viscosidad deseado, se introdujo una carga final de agua en el reactor y se ajustó el pH a aproximadamente 5,0 usando ácido sulfúrico concentrado (95%). El total de sólidos de los productos fue de aproximadamente 15%. La Tabla 3, muestra las relaciones de carga y propiedades de los ejemplos comparativos. El adhesivo Omnicrepe 681 AX referenciado en la Tabla 3, a continuación, fue un adhesivo de crepado comercial disponible en Kemira Chemicals.

10 Tabla 3. Relaciones de carga y propiedades de los ejemplos comparativos

Ejemplos comparativos	Poliamidoamina	Relación en peso de poliamina a poliamidoamina	pH	Viscosidad Brookfield a 23°C (cP)
1	Ejemplo 1	1,4	5,0	23
2	Ejemplo 1	1,4	5,0	64
3	Ejemplo 3	1,8	5,0	7
4	Ejemplo 3	1,8	5,0	40
5	Ejemplo 3	1,8	5,0	93
6	Ejemplo 2	1,6	5,0	37
7	Ejemplo 2	1,6	5,0	97
8	Ejemplo 2	1,6	5,0	140
9	Ejemplo 4	1,0	4,0	90
Omnicrepe 681 AX		~1,0	4,0	

### Sitios reactivos con epíclorohidrina en la poliamidoamina

15 Las muestras de poliamidoamina contienen, tanto grupos amina primaria como grupos amina secundaria. Es comúnmente aceptado, que cada grupo amina secundaria reacciona con una molécula de epíclorohidrina, mientras

que cada grupo amina primaria reacciona con dos moléculas de epíclorohidrina. Por lo tanto, el número total de sitios reactivos con epíclorohidrina en una muestra de poliamidoamina se definen como

$$N = a1 + 2 \times a2 \quad (1)$$

5 N es la cantidad en moles de sitios reactivos con epíclorohidrina, a1 es la cantidad en moles de grupos amina secundaria, y a2 es la cantidad en moles de grupos amina primaria. a1 y a2 se definen como

$$a1 = n \frac{m1}{MW2} \quad (2)$$

$$a2 = \left( \frac{m1}{MW1} - \frac{m2}{MW2} \right) \times 2 \quad (3)$$

10 en donde m1 es la masa de poliamina usada para preparar la muestra de poliamidoamina, m2 es la masa de ácido dicarboxílico y/o su derivado usados para preparar la muestra de poliamidoamina, MW1 es el peso de la fórmula de poliamina, MW2 es el peso de la fórmula de ácido dicarboxílico o su derivado y n es el número de aminas secundarias en la poliamina.

La viscosidad específica reducida (RSV, del inglés reduced specific viscosity) se midió usando un viscosímetro capilar de vidrio a 30°C. Se determinó el tiempo de descarga de cada muestra tres veces y se calculó el tiempo medio de descarga. La RSV se calculó como sigue

$$15 \quad RSV = (t - t_0) / (t_0 c) \quad (4),$$

en donde t es el tiempo medio de descarga de la muestra de poliamidoamina diluída con disolución de NaCl 1 M, t<sub>0</sub> es el tiempo medio de descarga de una disolución de NaCl 1 M, c es la concentración de la muestra de poliamidoamina diluída que fue de 5% en peso.

20 La Tabla 4, enumera la masa de poliamidoamina activa (masa de PA), las cantidades en moles calculadas de sitios reactivos con epíclorohidrina en la poliamidoamina (sitios de EPI), las RSV de la muestra de poliamidoamina (RSV), y también las cantidades en masa de epíclorohidrina cargada para aumentar la viscosidad final de la muestra por encima de 50 cps a 23°C (masa de EPI). Como se muestra en la Figura 1, el eje x es la relación de sitios de EPI con respecto al producto de RSV y la masa de PA, el eje y es la relación de la masa de EPI con respecto a la masa de PA. Para cuatro resinas de PAE, la correlación entre el eje x y el eje y es lineal con un R<sup>2</sup> de 0,999. En cambio, los puntos de resultados para las resinas de PPAE muestran una correlación no lineal compleja y no encajan con la correlación lineal de PAE. Asimismo, los puntos de resultados de las resinas de PPAE están todos por encima de la línea ajustada para las resinas de PAE, lo que sugiere que se necesita una mayor cantidad de epíclorohidrina para lograr el intervalo de viscosidad deseado comparado con las resinas de PAE. Teóricamente, la relación de la masa de EPI con respecto a la masa de PA (eje y) de las resinas PPAE se vuelve infinitamente grande cuando la relación de la masa de PA con respecto a la masa de poliamina extra se vuelve infinitamente pequeña. En general, estas diferencias demuestran que la estructura molecular de las resinas de PPAE es fundamentalmente diferente a la de las resinas de PAE.

35 Tabla 4. Masa de poliamidoamina (masa de PA), sitios reactivos con epíclorohidrina en la poliamidoamina (sitios de EPI), viscosidad específica reducida (RSV), y las cantidades de masa de epíclorohidrina cargada para aumentar la viscosidad final de la muestra por encima de 50 cps a 23°C (masa de EPI)

Nombre	Compuesto químico	Relación en moles de cadena principal de DETA / ácido adípico	Masa de PA (g)	Sitios de EPI (mol)	RSV (dUg)	Masa de EPI (g)
Ejemplo Comparativo 2	PAE	1,4	107,7	1,27	0,083	21,5
Ejemplo Comparativo 5	PAE	1,8	77,0	1,30	0,066	29,3
Ejemplo Comparativo 7	PAE	1,6	53,6	0,781	0,074	15,4
Ejemplo Comparativo 9	PAE	1,0	129,6	0,608	0,156	5,3
Ejemplo 7	PPAE	1,4	58,2	0,690	0,083	24,5

Nombre	Compuesto químico	Relación en moles de cadena principal de DETA / ácido adípico	Masa de PA (g)	Sitios de EPI (mol)	RSV (dUg)	Masa de EPI (g)
Ejemplo 11	PPAE	1,6	68,7	1,00	0,074	25,6
Ejemplo 14	PPAE	1,8	87,2	1,48	0,066	40,4
Ejemplo 17	PPAE	1,8	82,6	1,40	0,066	48,2

### Ensayos del rendimiento del adhesivo

En esta invención, se llevaron a cabo un ensayo de rehumectabilidad y un ensayo de insolubilidad para estudiar las propiedades del adhesivo. El ensayo de rehumectabilidad proporciona la percepción de la reactivación del adhesivo cuando está en contacto con la hoja de papel húmeda. Un depósito de adhesivo más rehumedecible se volverá más blando en contacto con la hoja húmeda, puesto que el agua plastifica el depósito de adhesivo. En consecuencia, el secador Yankee y la hoja forman un contacto más fuerte, dando como resultado una mayor adhesión. El ensayo de insolubilidad se empleó para determinar el porcentaje de adhesivo que permaneció sin disolver en presencia de agua. Por lo tanto, la insolubilidad está estrechamente relacionada a la "durabilidad" del adhesivo en el secador Yankee.

En el ensayo de rehumectabilidad, se añadieron 4 g de producto adhesivo en un vaso de precipitados de 200 mL y se secó a 90°C durante una hora y a 110°C durante cuatro horas para obtener el producto adhesivo en forma seca. A continuación, se introdujeron 50 g de agua en el vaso de precipitados. Después de 30 minutos de inmersión a temperatura ambiente, se retiró el exceso de agua del vaso por decantación y se determinó el peso del hidrogel adhesivo. El agua usada para rehumedecer se obtuvo añadiendo NaCl al agua desionizada para ajustar la conductividad a 90  $\mu$ s. La relación de rehumectabilidad se calculó como la relación en peso del hidrogel adhesivo con respecto al adhesivo seco. La Tabla 5, muestra el resultado del ensayo de rehumectabilidad. Cuando se comparan las muestras de PPAE con las muestras de PAE preparadas usando la misma poliamidoamina, las muestras de PPAE proporcionaron mayores relaciones de rehumectabilidad que las muestras de PAE.

Tabla 5. Resultados del ensayo de rehumectabilidad

Ejemplo	Compuesto químico	Relación en moles de cadena principal de DETA / ácido adípico	Relación de rehumectabilidad
Ejemplo Comparativo 2	PAE	1,4	7,4
Ejemplo Comparativo 4	PAE	1,8	13,8
Ejemplo Comparativo 7	PAE	1,6	18,0
Omnigrepe 681 AX	PAE	~1,0	9,2
Ejemplo 6	PPAE	1,4	20,0
Ejemplo 11	PPAE	1,6	21,1
Ejemplo 14	PPAE	1,8	17,0

En el ensayo de insolubilidad, se introdujeron 4 g de producto adhesivo en un vaso de precipitados de 200 mL y se secaron a 90°C durante una hora y a 110°C durante cuatro horas para determinar el peso del sólido seco. A continuación, se introdujeron 50 g de agua en el vaso de precipitados, el cual se colocó luego en un agitador incubante (p. ej., Thermo Scientific MAXQ 4450) a 60°C y 200 rpm. Pasados 60 minutos de agitación, la suspensión de adhesivo se vertió sobre una membrana de nailon con un tamaño de poro de 5 micrómetros (p. ej., OSMONICS, modelo número R50SP09025) y se drenó bajo vacío. Después, el gel adhesivo remanente en la membrana se secó en un horno de convección y se determinó el peso del sólido seco. El porcentaje de insolubilidad del producto adhesivo se calculó como el porcentaje en peso del contenido en sólido seco con respecto al contenido en sólido seco de adhesivo original. Los resultados se muestran en la Tabla 6.

5 La rehumectabilidad y la insolubilidad del adhesivo suelen relacionarse inversamente entre sí. Por ejemplo, al aumentar la hidrofobicidad del adhesivo puede aumentar la insolubilidad del adhesivo, pero disminuye la rehumectabilidad del adhesivo. En cambio, al disminuir el grado de reticulación del adhesivo puede aumentar la rehumectabilidad del adhesivo, pero disminuye la insolubilidad del adhesivo. Sin embargo, la introducción de poliamina en la estructura de la resina de poliamidoamina epiclorohidrina puede aumentar ambas propiedades al mismo tiempo con respecto a PAE. Como se muestra en la Tabla 6, tanto el Ejemplo comparativo 4 (PAE) como el Ejemplo 16 (PPAE), se prepararon usando la misma poliamidoamina con una relación DETA/AA de 1,8. Con respecto a la resina de PAE, la incorporación de TETA extra en el Ejemplo 16, no sólo aumentó la relación de rehumectabilidad de 13,8 a 15,4, sino que también dio como resultado un aumento del porcentaje de insolubilidad de 46% a 58%.

10 Tabla 6. Resultados de rehumectabilidad e insolubilidad

Ejemplo	Compuesto químico	Relación en moles de cadena principal de DETA / ácido adípico	Relación de rehumectabilidad	Insolubilidad (%)
Ejemplo Comparativo 4	PAE	1,8	13,8	46
Ejemplo 16	PPAE	1,8	15,4	58
Ejemplo Comparativo 7	PAE	1,6	18,0	40
Ejemplo 11	PPAE	1,6	21,1	46

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar una resina de poliamina-poliámidoamina-epihalohidrina, que comprende:

hacer reaccionar una poliámidoamina, una primera poliamina, y una epihalohidrina, para formar una resina de poliamina-poliámidoamina-epihalohidrina, en donde la poliámidoamina se prepara mediante un procedimiento que comprende hacer reaccionar un ácido policarboxílico y/o un derivado de ácido policarboxílico con una segunda poliamina para formar la poliámidoamina, en donde una relación en moles de la segunda poliamina a ácido policarboxílico y/o derivado de ácido policarboxílico es de 1,05 a 2,0.

2. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde la reacción de la primera poliamina, la poliámidoamina, y la epihalohidrina se lleva a cabo en un medio acuoso.

3. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde el ácido policarboxílico y/o un derivado de ácido policarboxílico se selecciona del grupo que comprende 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'- tetraacetato de etilendiamina, ácido 1,2-ciclohexandicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexandicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexandicarboxílico, ácido itacónico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 1,2,4-bencenotricarboxílico (ácido trimelítico), ácido 1,2,4,5-bencenotetracarboxílico (ácido piromelítico), adipato de dimetilo, malonato de dimetilo, malonato de dietilo, succinato de dimetilo, glutarato de dimetilo, glutarato de dietilo, anhídrido succínico, anhídrido maléico, dianhídrido tetraacetato de N,N,N',N'-etilendiamina, anhídrido ftálico, anhídrido melítico, anhídrido piromelítico, cloruro de adipoil, cloruro de glutarilo, cloruro de sebacoilo y mezclas de los mismos.

4. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde la primera poliamina se selecciona del grupo que consiste en amonio, aminas alifáticas, aminas aromáticas, etilendiamina (EDA), dietilentriamina (DETA), trietilentetramina (TETA), tetraetilenpentamina (TEPA), dipropilentiámina (DPTA), bis-hexametilentiámina (BHMT), N-metabis(aminopropil)amina (MBAPA), aminoetil-piperazina (AEP), pentaetilenhexamina (PEHA) y mezclas de las mismas o en donde la segunda poliamina se selecciona del grupo que consiste en dietilentriamina (DETA), trietilentetramina (TETA), tetraetilenpentamina (TEPA), dipropilentiámina (DPTA), bis-hexametilentiámina (BHMT), N-metabis(aminopropil)amina (MBAPA), aminoetil-piperazina (AEP), pentaetilenhexamina (PEHA) y mezclas de las mismas

5. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde la primera y la segunda poliaminas son diferentes.

6. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde la relación de la masa de epihalohidrina (EPI) (g) con respecto a la masa de poliámidoamina (PA) (g) es superior a aproximadamente  $1,499x - 0,007$ , en donde x es la relación de los sitios de EPI (mol) con respecto al producto de viscosidad específica reducida (RSV) (dUg) y masa de PA (g).

7. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde la resina de poliamina-poliámidoamina-epihalohidrina tiene un peso molecular medio de 350 Daltons (Da) a 10 millones de Da.

8. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde la resina de poliamina-poliámidoamina-epihalohidrina tiene una relación de rehumectabilidad de 5 a 100, en donde la relación de rehumectabilidad es la relación en peso de un hidrogel de PPAE formado después de la inmersión en agua con respecto a la resina de PPEA seca, en donde el hidrogel es la resina PPAE remanente más cualquier agua ansorbida después de la inmersión o en donde la resina de poliamina-poliámidoamina-epihalohidrina tiene una porcentaje de insolubilidad de 5 a 100%, en donde porcentaje de insolubilidad se calcula como el porcentaje en peso de la resina de PPAE remanente después de la inmersión en agua y posterior secado hasta el contenido en sólido seco de adhesivo original previo a la inmersión en agua.

9. Un procedimiento para formar un producto de papel crepado, que comprende:

aplicar una formulación adhesiva que comprende una resina de poliamina-poliámidoamina-epihalohidrina a una superficie de secado, en donde la resina de poliamina-poliámidoamina-epihalohidrina tiene una relación de rehumectabilidad de 5 a 100, en donde la relación de rehumectabilidad es la relación en peso de un hidrogel de PPAE formado después de la inmersión en agua con respecto a la resina de PPEA seca, en donde el hidrogel es la resina de PPAE remanente más cualquier agua absorbida después de la inmersión, y un porcentaje de insolubilidad de 5 a 100%, en donde el porcentaje de insolubilidad se calcula como el porcentaje en peso de la resina de PPAE remanente después de la inmersión en agua y posterior secado hasta el contenido en sólido seco de adhesivo original previo a la inmersión en agua, y en donde la poliámidoamina se prepara mediante un procedimiento que comprende hacer reaccionar un ácido policarboxílico y/o un derivado de ácido policarboxílico con una segunda poliamina para formar la poliámidoamina, en donde una relación en moles de la segunda poliamina a ácido policarboxílico y/o derivado de ácido policarboxílico es de 1,05 a 2,0;

presionar una banda de papel contra una superficie de secado para efectuar la adhesión de la banda de papel a la superficie; y

despegar la banda de papel de la superficie de secado por contacto con una cuchilla de crepado para formar un producto de papel crepado.

5 **10.** Una composición que comprende una resina de poliamina-poli-amidoamina-epihalohidrina, en donde la poliamidoamina se prepara mediante un procedimiento que comprende hacer reaccionar un ácido policarboxílico y/o un derivado de ácido policarboxílico con una segunda poliamina para formar la poliamidoamina, en donde una relación en moles de la segunda poliamina a ácido policarboxílico y/o derivado de ácido policarboxílico es de 1,05 a 2,0.

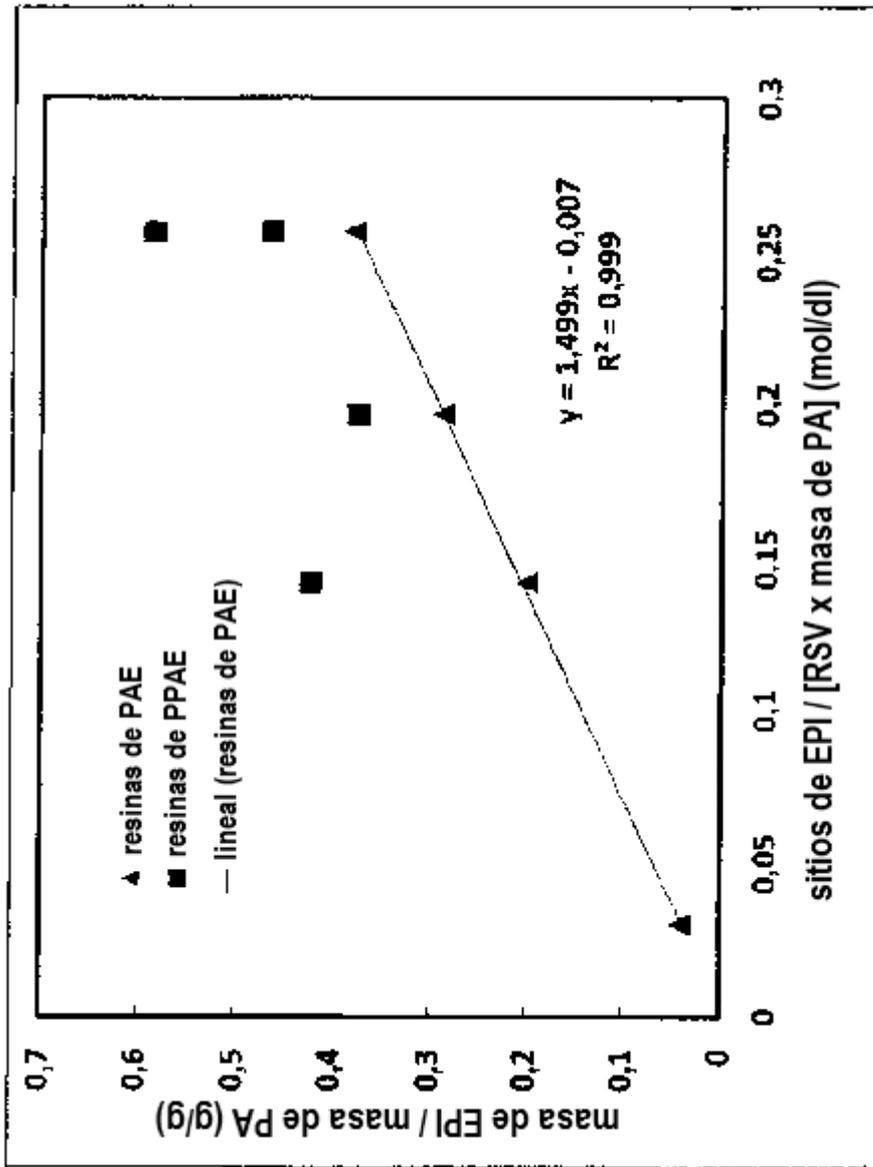
10 **11.** La composición según la reivindicación 10, en donde la resina de poliamina-poli-amidoamina-epihalohidrina tiene una relación de rehumectabilidad de 5 a 100, en donde la relación de rehumectabilidad es la relación en peso de un hidrogel de PPAE formado después de la inmersión en agua con respecto a la resina de PPEA seca, en donde el hidrogel es la resina de PPAE remanente más cualquier agua absorbida después de la inmersión o en donde la resina de poliamina-poli-amidoamina-epihalohidrina tiene un porcentaje de insolubilidad de 5 a 100%, en donde el porcentaje de insolubilidad se calcula como el porcentaje en peso de la resina de PPAE remanente después de la inmersión en agua y posterior secado hasta el contenido en sólido seco de adhesivo original previo a la inmersión en agua.

15 **12.** La composición según la reivindicación 10, en donde el ácido policarboxílico y/o un derivado de ácido policarboxílico se selecciona del grupo que comprende ácido malónico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido cítrico, ácido tricarbálico (ácido 10-propanotricarboxílico), ácido 1,2,3-butanotetracarboxílico, ácido nitrilotriacético, N,N,N',N'- tetraacetato de etilendiamina, ácido 1,2,3,4-ciclohexandicarboxílico, ácido 1,2-ciclohexandicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexandicarboxílico, ácido itacónico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 1,4-bencenotricarboxílico (ácido trimelítico), ácido 1,2,4,5-bencenotetracarboxílico (ácido piromelítico), adipato de dimetilo, malonato de dimetilo, malonato de dietilo, succinato de dimetilo, glutarato de dimetilo, glutarato de dietilo, anhídrido succínico, anhídrido maléico, dianhídrido tetraacetato de N,N,N',N'-etilendiamina, anhídrido ftálico, anhídrido melítico, anhídrido piromelítico cloruro de adipoilo, cloruro de glutarilo, cloruro de sebacoilo y mezclas de los mismos.

**13.** La composición según la reivindicación 10, en donde la resina de poliamina-poli-amidoamina-epihalohidrina tiene un peso molecular medio de 350 Daltons (Da) a 10 millones de Da.

30 **14.** La composición según la reivindicación 10, en donde la poliamina de la resina de poliamina-poli-amidoamina-epihalohidrina y la segunda poliamina se seleccionan del grupo que consiste en dietilentriamina (DETA), trietilentetramina (TETA), tetraetilenpentamina (TEPA), dipropilenti-aminas (DPTA), bis-hexametilenti-aminas (BHMT), N-metabis(aminopropil)amina (MBAPA), aminoetil-piperazina (AEP), pentaetilenhexamina (PEHA) y mezclas de las mismas, y en donde la poliamina y la segunda poliamina son iguales o diferentes.

35 **15.** La composición según la reivindicación 10, que además comprende agua, además comprende un coadhesivo, un plastificante, un fosfato, un agente antiadherente, o mezclas de los mismos, en donde, el coadhesivo se selecciona del grupo que consiste en alcohol polivinílico, poliamina epihalohidrina, poli-amidoamina, poli-amidoamina epihalohidrina, polivinilamina, polietilenimina, polimetacrilamida, ácido poliacrílico, ácido polimetacrílico, acrilato de polihidroxietilo, metacrilato de polihidroxietilo, poli(n-vinil pirrolidinona), poli(óxido de etileno), hidroxietil celulosa, hidroxipropil celulosa, goma de guar, almidón, agar, chitosán, ácido algínico, carboximetil celulosa, poli-amidoaminas sililadas, polivinilamina/N-vinilformamida, polietilenimina, poli-acrilamida glioxilada, y mezclas de los mismos, en donde el plastificante se selecciona del grupo que consiste en glicerol, sorbitol y polietilenglicol, en donde el agente antiadherente se selecciona del grupo que consiste en aceite mineral, aceite vegetal, monoéster de polietilenglicol, diéster de polietilenglicol, polietilenglicol etoxilado, tensioactivo de imidazolinio de ácido graso, y mezclas de los mismos, en donde el fosfato se selecciona del grupo que consiste en fosfato de monoammonio y fosfato de diammonio.



La Figura