

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 652 468**

51 Int. Cl.:

C09J 179/08 (2006.01)

C08G 73/02 (2006.01)

C08L 79/02 (2006.01)

C09J 179/02 (2006.01)

D21H 21/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.11.2009 PCT/US2009/064954**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.05.2010 WO10059699**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.11.2009 E 09756907 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.10.2017 EP 2358836**

54 Título: **Adhesivos de crepado con propiedades de película mejoradas**

30 Prioridad:
18.11.2008 US 273217

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.02.2018

73 Titular/es:
**NALCO COMPANY (100.0%)
1601 West Diehl Road
Naperville, IL 60563-1198, US**

72 Inventor/es:
**GRIGORIEV, VLADIMIR, A.;
FURMAN, GARY, S.;
WEI, MINGLI;
SU, WINSTON;
KALEY, CHRISTOPHER, D. y
SCHERTZER, BRYAN, M.**

74 Agente/Representante:
ELZABURU, S.L.P

ES 2 652 468 T3

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

DESCRIPCIÓN

Adhesivos de crepado con propiedades de película mejoradas

Antecedentes de la invención

5 Esta invención se refiere a composiciones de materia y a métodos para usarlas para mejorar las propiedades físicas del papel fabricado, en particular para fabricar particularmente papel tisú suave. Típicamente, el papel tisú obtiene sus propiedades características de suavidad, volumen, absorbancia y capacidad de estirado, mediante un proceso que implica un aparato Secador Yankee. En la fabricación convencional de tejido tisú, el tejido se alimenta al aparato Secador Yankee como una banda húmeda de fibras. La banda húmeda de fibras se deshidrata en gran medida en un rodillo de laminación a presión donde la lámina se transfiere a la superficie de un cilindro Secador Yankee. En este punto, la banda de papel típicamente tiene un 35-40 % de consistencia (esto es un 65-60 % de agua). La lámina se seca adicionalmente sobre el cilindro Secador Yankee caliente hasta una consistencia del 90-97 % y se retira con una cuchilla limpiadora. La acción mecánica de la cuchilla resulta en una ruptura de los enlaces fibra-fibra, lo que forma una estructura de micropliegues que confiere al papel tisú sus propiedades características. Este proceso se conoce como crepado.

15 Con el fin de llevar a cabo correctamente el crepado una banda de papel para hacer papel tisú suave, la banda de papel debe adherirse a la superficie del cilindro Secador Yankee. La cuchilla limpiadora forma entonces los micropliegues al comprimir o acortar la banda de papel en la dirección de la máquina, al tiempo que la separa del cilindro de secado. Esta adhesión se facilita mediante la aplicación de un adhesivo a la superficie del cilindro secador. Además, los componentes de fibra de acabado en húmedo también pueden contribuir a la adhesión que se produce. Los adhesivos para el Secador Yankee comúnmente usados son polímeros sintéticos tales como resinas de poliaminoamida-epiclorhidrina, resinas de poliamina-epiclorhidrina, alcoholes polivinílicos, acetatos polivinílicos, poliacrilamidas, poliaminas, poliamidas, polivinil pirrolidonas y poliéteres. También se pueden emplear otros polímeros naturales y polímeros naturales derivados que incluyen almidón, goma guar, carboximetil celulosa, hidroxietil celulosa, hidroxipropil celulosa y similares. Para modificar las propiedades de estos adhesivos se usan varios compuestos, aceites y tensioactivos de bajo peso molecular.

20 La industria de los tejidos tiene un interés continuo en la fabricación de tejidos de calidad superior, que son tejidos con altos niveles de suavidad. Se pueden obtener mejoras en la suavidad modificando la fuente de fibra, implementando estrategias particulares de conformado y secado, crepando las láminas de fibras, y usando aplicación húmeda o tópica de agentes suavizantes. El crepado de la lámina de papel cuando tiene un nivel de humedad de hoja muy bajo (<3 %) es una de las formas más efectivas de lograr los niveles deseados de alta suavidad. A bajos niveles de humedad, la lámina y el revestimiento tienden a adherirse entre sí más fuertemente, lo que hace que la lámina se despreque en la dirección Z de una manera más eficiente, generando así un mayor volumen y suavidad.

30 El Documento de Patente de los EE.UU. de Número US2008/257507 A1 describe una composición adhesiva de papel que incluye una disolución acidificada no reticulada catiónica de una poliamidoamina.

35 A pesar de los beneficios para la suavidad del tejido, el crepado de baja humedad no se practica ampliamente debido a los problemas con el funcionamiento del revestimiento. Los adhesivos de crepado convencionales típicamente desarrollan un revestimiento duro que es menos rehumectable después de someterlo al secado extensivo que se requiere para el crepado de baja humedad. Este revestimiento duro da como resultado una pérdida de adhesión y también da como resultado la vibración (movimiento) de la cuchilla, lo que puede provocar un crepado no uniforme, el desgaste de la cuchilla y, en casos extremos, daños a la superficie del cilindro Secador Yankee. Por lo tanto, existe una gran demanda para un adhesivo de crepado que permanezca suave y rehumectable en condiciones de secado extremas.

Breve compendio de la invención

45 Al menos una realización de la invención se refiere a una composición que comprende una resina de poliaminoamida epihalohidrina (PAE, por sus siglas en inglés) acidificada con al menos un ácido multifuncional. El ácido tiene al menos dos grupos funcionales, uno es un primer grupo funcional y el otro es un segundo grupo funcional. El primer grupo funcional se selecciona de carboxilo y sulfonilo. El segundo grupo funcional se selecciona de carboxilo, sulfonilo, hidroxilo, lactona, fenol, amina o heterociclo.

50 La composición con una resina de PAE (por sus siglas en inglés) se prepara haciendo reaccionar epiclorhidrina con una poliaminoamida preparada haciendo reaccionar uno o más derivados de ácidos dicarboxílicos alifáticos o aromáticos con una o más polialquilen poliaminas. Esto se hace en una relación molar de 0,8:1 a 1,4:1 con 0,01 a 1,8 equivalentes molares de epihalohidrina, basado en los grupos amino secundarios de la poliaminoamida. En esta composición, la resina de PAE (por sus siglas en inglés) tiene un peso molecular promedio en peso de 10.000 a 55 5.000.000 Daltons. La epihalohidrina puede ser epiclorhidrina.

Al menos una realización de la invención se refiere a una composición en donde las resinas de PAE (por sus siglas en inglés) se preparan haciendo reaccionar la poliaminoamida con 0,05 a 0,8 equivalentes molares de epiclorhidrina,

5 basado en los grupos amino secundarios de la poliaminoamida. La poliaminoamida es el producto de reacción de la dietilentriamina y un derivado de ácido dicarboxílico seleccionado de ácido adípico, ácido glutárico, éster dibásico DBE-2, glutarato de dimetilo y adipato de dimetilo o una mezcla de los mismos. Las resinas de PAE (por sus siglas en inglés) se preparan haciendo reaccionar la poliaminoamida con 0,1 a 0,3 equivalentes molares de epíclorhidrina, también pueden ser un terpolímero de ácido adípico, dietilentriamina y epíclorhidrina.

10 Al menos una realización de la invención se refiere a una composición en la que al menos un ácido multifuncional se selecciona de oxálico, malónico, succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, azelaico, sebácico, ftálico, isoftálico, tereftálico, cítrico, isocítrico, aconítico, carbalílico, glicólico, láctico, málico, tartárico, glucónico, maleico, fumárico, ascórbico, aspártico, glutámico, 4-hidroxibenzoico, 2,4-dihidroxibenzoico, sulfámico, metanosulfónico, 4-toluen sulfónico, xilen sulfónico, fenol sulfónico, y cualquier combinación de los mismos. El primer y segundo grupos funcionales pueden ser diferentes tipos de grupos. La relación molar de ácido multifuncional a las aminas secundarias del polímero de PAE (por sus siglas en inglés) puede ser de 0,01 a 5. Una relación más preferida es de 0,1 a 2. La relación más preferida es de 0,2 a 1.

15 Además del ácido multifuncional, una resina de PAE (por sus siglas en inglés) puede comprender uno o más ácidos minerales. El ácido mineral se puede seleccionar de sulfúrico, clorhídrico, nítrico, fosfórico, bórico o fluorhídrico, más preferido de sulfúrico y fosfórico, y cualquier combinación de los mismos. El ácido mineral más preferido es el ácido sulfúrico. La relación molar de ácido mineral a ácido multifuncional puede ser de 0,01 a 99. Una relación más preferida es de 0,1 a 1,0. La relación más preferida es de 0,2 a 0,5.

20 Se describe una composición acuosa adhesiva de crepado que comprende del 0,01 al 50 por ciento en peso de resina de PAE (por sus siglas en inglés) y del 99,99 al 50 por ciento en peso de agua. La resina de PAE (por sus siglas en inglés) se acidifica con al menos un ácido multifuncional con un grupo funcional seleccionado de carboxilo y sulfonilo, y al menos un grupo funcional más seleccionado de carboxilo, sulfonilo, hidroxilo, lactona, fenol, amina o heterociclo.

25 El ácido multifuncional puede ser uno seleccionado de la lista que consiste en: cítrico, glutámico y sulfámico y la composición adhesiva tiene un pH de 2 a 9. La composición acuosa de crepado puede comprender además uno o más polioles seleccionados de etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, polietilenglicol, polipropilenglicol, glicerol, 1,4-butanodiol, dietanolamina, trietanolamina, trimetilolpropano, eritritol, pentaeritritol, dipentaeritritol, arabitol, xilitol, ribitol, manitol, sorbitol, galactitol, isomalt, maltitol, lactitol. La composición acuosa de crepado también puede comprender una o más sales de fosfato seleccionadas de fosfato de monoamonio, fosfato de diamonio, tripolifosfato de sodio y potasio, y sales de fosfato formadas in situ ajustando el pH de la composición de crepado con ácido fosfórico y mezclas de las mismas. La composición acuosa incluye los fosfatos orgánicos como se describe en la Solicitud Publicada de Documento de Patente de los EE.UU. de Número 2007/0208115.

30 Al menos una realización de la invención se refiere a un método de crepado de una banda de papel que comprende las etapas de:

35 a) aplicar a un cilindro de crepado rotatorio una composición adhesiva que comprende una o más resinas de poliaminoamida epihalohidrina acidificada con al menos un ácido multifuncional;

b) presionar la banda de papel contra el cilindro de crepado para efectuar la adhesión de la banda de papel al cilindro de crepado; y

40 c) retirar la banda de papel del cilindro de crepado con una cuchilla limpiadora.

Breve descripción de los dibujos

A continuación, se describe una descripción detallada de la invención, haciendo referencia específica a los dibujos en los que:

45 La Figura 1 es una representación esquemática de un Aparato Secador Yankee que usa el nuevo adhesivo a base de la resina de PAE (por sus siglas en inglés).

La Figura 2 es una imagen en sección transversal de una banda de fibras de celulosas unida a la superficie de un Cilindro Secador Yankee por el nuevo adhesivo a base de la resina de PAE (por sus siglas en inglés).

La Figura 3 es un gráfico que representa la adhesión con la temperatura.

Descripción detallada de la invención

50 Haciendo referencia ahora a la Figura 1, se muestra un aparato Secador Yankee (1) sobre el que se usa la nueva resina de poliaminoamida-epíclorhidrina (PAE, por sus siglas en inglés). Los adhesivos de crepado de la técnica anterior se basan en resinas de PAE (por sus siglas en inglés), que se fabrican mediante la reticulación del esqueleto de poliaminoamida con epíclorhidrina. Como se establece en los Documentos de Patente extranjera de Números EP 1109971 y JP 2688950 así como en los Documentos de Patente de los EE.UU. de Números 7.291.695,

6.280.571 y 5.171.795 y en las Solicitudes Publicadas de los EE.UU. de Números 2002/0096288 y 2006/0207736, las resinas de la técnica anterior se preparan enfriando la reacción de reticulación del polímero con un ácido mineral, lo más comúnmente con ácido clorhídrico o sulfúrico así como con ácido fosfórico, fórmico y acético. Estas resinas de la técnica anterior, sin embargo, forman revestimientos adhesivos que son demasiado solubles en agua o no son lo suficientemente rehumectables, lo que no resultan ideales para al menos uno de los ambientes presentes en el aparato Secador Yankee (1).

El aparato Secador Yankee (1) comprende un rodillo de presión (2) adyacente a un cilindro secador (3) que también está adyacente a un carrete (4). Un fieltro (5) alimenta una banda húmeda de fibras compuesta de fibras de celulosa (10) procedente del rodillo de presión (2) al cilindro secador (3). El cilindro secador (3) luego hace girar la banda húmeda de fibras a través de una campana de secado (6) donde la banda de fibras pierde la mayor parte de su humedad. Una cuchilla de crepado o cuchilla de limpieza (7) retira la banda seca de fibras para facilitar la capacidad de absorción y la suavidad del papel. Una cuchilla de limpieza (8) elimina el material extraño y alisa el revestimiento restante. La resina de PAE (por sus siglas en inglés) es añadida por un aplicador (9). En al menos una realización, el aplicador es una boquilla de pulverización.

Los requisitos físicos en un aparato Secador Yankee (1) imponen propiedades antagónicas sobre cualquier adhesivo usado en el proceso de crepado. Como se ilustra en la Figura 2, el adhesivo (11) une una capa de banda de fibras (10) a la superficie del cilindro Secador Yankee (3). Además, están presentes contaminantes inorgánicos (12), carbonato de calcio (13), hemicelulosa (15) y restos de celulosa (14). Cuando la banda de fibras (10) se alimenta primero al cilindro secador (3), el adhesivo debe ser lo suficientemente fuerte como para resistir el lavado del cilindro secador (3) por las altas cantidades de humedad presentes en la banda de fibras. Sin embargo, una vez que se seca la banda de fibras, el adhesivo debe ser lo suficientemente suave para permitir que la cuchilla de crepado penetre fácilmente en el adhesivo para crear un crepado apropiado de la banda de fibras. Un adhesivo creado usando una resina de PAE (por sus siglas en inglés) con un ácido multifuncional posee estas propiedades antagónicas.

En al menos una realización, se forma un adhesivo de crepado a partir de una resina de PAE (por sus siglas en inglés) que se acidifica con al menos un ácido multifuncional con un grupo funcional seleccionado de carboxilo y sulfonilo y al menos un grupo funcional más seleccionado de carboxilo, sulfonilo, hidroxilo, lactona, fenol, amina y heterociclo. Ejemplos de ácidos multifuncionales incluyen, pero no se limitan a, oxálico, malónico, succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, azelaico, sebáico, ftálico, isoftálico, tereftálico, cítrico, isocítrico, aconítico, carbalílico, glicólico, láctico, málico, tartárico, glucónico, maleico, fumárico, ascórbico, aspártico, glutámico, 4-hidroxibenzoico, 2,4-dihidroxibenzoico, sulfámico, metansulfónico, 4-toluen sulfónico, xilen sulfónico, fenol sulfónico y similares, y cualquier combinación de los mismos.

En al menos una realización, además de los ácidos multifuncionales, la resina de PAE (por sus siglas en inglés) también se forma a partir de uno o más ácidos minerales. Ácidos minerales apropiados incluyen, pero no se limitan a, sulfúrico, clorhídrico, nítrico, fosfórico, bórico, fluorhídrico y similares, y cualquier combinación de los mismos. En al menos una realización, el ácido mineral es sulfúrico o fosfórico. En al menos una realización, la relación molar de ácido mineral a ácido multifuncional se extiende de 0,01 a 99. En otra realización, la relación es 0,1-1,0. En otra realización, la relación es 0,2-0,5.

El pH se puede ajustar con uno o más ácidos multifuncionales o con uno o más ácidos multifuncionales y uno o más ácidos minerales o una mezcla de los mismos. En al menos una realización, el pH se ajusta con ácidos cítrico o sulfámico. En otra realización, el pH se ajusta primero con ácido sulfúrico, seguido de ácido cítrico. El ajuste del pH se puede usar para modificar la resina. El cambio del pH puede enfriar la reacción de reticulación, o puede estabilizar el producto almacenado, o puede afectar al rendimiento. En al menos una realización, el pH se ajusta a 2-8. En otra realización, el pH se ajusta a 3-5.

En al menos una realización, las resinas de PAE (por sus siglas en inglés) son resinas termoendurecibles catiónicas solubles en agua preparadas típicamente haciendo reaccionar una o más polialquilen poliaminas que contienen grupos amino secundarios y uno o más derivados de ácidos dicarboxílicos para formar una poliaminoamida y luego haciendo reaccionar la poliaminoamida con epihalohidrina para formar el resina de PAE (por sus siglas en inglés). La preparación de resinas de PAE (por sus siglas en inglés) se describe, por ejemplo, en el Documento de Patente de los EE.UU. de Número 6.277:242 y en las Solicitudes Publicadas de Documento de Patente de los EE.UU. de Números 2005/0217817 y 2007/0151684 y en el Documento de Patente japonesa de Número JP 2688950B2.

Las poliamidas se pueden preparar a partir de la polimerización por condensación de uno o más derivados de ácidos dicarboxílicos orgánicos y una o más polialquilen poliaminas en condiciones adecuadas para formar poliamidas de cadena larga, por ejemplo, a temperaturas mayores de aproximadamente 130°C durante varias horas con eliminación de agua o subproductos de alcohol. La poliamida resultante típicamente tiene un peso molecular promedio en peso de 500 a 500.000 Daltons según se determina mediante cromatografía de permeación en gel / dispersión de luz láser multiangular (GPC/MALLS, por sus siglas en inglés) y una viscosidad Brookfield de polímero mayor de aproximadamente 100 mPa·s (cP) para una disolución al 50 % a 25°C. Al final de la polimerización se puede añadir agua para formar una disolución acuosa de polímero.

Generalmente, se usa una cantidad suficiente de derivado de ácido dicarboxílico orgánico que es capaz de

- reaccionar con sustancialmente todos los grupos amino primarios pero que es insuficiente para reaccionar en un grado significativo con los grupos amino secundarios de la polialquilen poliamina. En al menos una realización, el derivado de ácido dicarboxílico orgánico y la polialquilen poliamina se hacen reaccionar en una relación molar de 0,8: 1 a 1,4:1. En otra realización, el derivado de ácido dicarboxílico orgánico y la polialquilen poliamina se hacen reaccionar en una relación molar de 0,9: 1 a 1,0:0,9.
- Para los fines de esta solicitud, la definición de "derivados orgánicos de ácidos dicarboxílicos" es ácidos dicarboxílicos alifáticos y aromáticos y sus correspondientes cloruros ácidos, anhídridos y ésteres, y mezclas de los mismos. Los ésteres son preferiblemente ésteres alifáticos de C₁-C₃. Los derivados de ácidos dicarboxílicos orgánicos se seleccionan de manera que la poliamida resultante sea soluble en agua o dispersable en agua.
- Los ácidos dicarboxílicos orgánicos apropiados y sus derivados incluyen, pero no se limitan a ácido maleico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebásico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido naftalen dicarboxílico, maleato de dimetilo, malonato de dimetilo, malonato de dietilo, succinato de dimetilo, succinato de di-isopropilo, glutarato de dimetilo, glutarato de dietilo, adipato de dimetilo, adipato de metilo y etilo, sebacato de dimetilo, ftalato de dimetilo, isoftalato de dimetilo, tereftalato de dimetilo, naftalen dicarboxilato de dimetilo, ésteres dibásicos (DBE, por sus siglas en inglés), poli(etilenglicol) bis(carboximetil) éter, cloruro de succinilo, dicloruro de glutarilo, cloruro de adipilo, cloruro de sebacoilo, sebacato, cloruro de ftaloilo, cloruro de isoftaloilo, cloruro de tereftaloilo, naftalen dicarboxilato, anhídrido maleico, anhídrido succínico, anhídrido glutárico, anhídrido ftálico, anhídrido 1,8-naftálico y similares.
- Para los fines de esta solicitud, la definición de "polialquilen poliaminas" es compuestos orgánicos con dos grupos de amino primario (-NH₂) y al menos un grupo amino secundario donde los átomos de nitrógeno del grupo amino están unidos entre sí por grupos alquilen, con la condición de que ninguno de los dos átomos de nitrógeno estén unidos a los mismos átomos de carbono. Las polialquilen poliaminas incluyen dietilentriamina (DETA, por sus siglas en inglés), trietilentetraamina (TETA, por sus siglas en inglés), tetraetilenpentaamina (TEPA, por sus siglas en inglés), dipropilentiamina y similares.
- En al menos una realización, la resina de PAE (por sus siglas en inglés) se forma haciendo reaccionar poliaminoamida con epiclorhidrina en condiciones controladas. En al menos una realización, la poliaminoamida se diluye con agua a una concentración del 10 al 50 por ciento en peso, y la disolución se enfría por debajo de 25°C. Luego se añade lentamente a la disolución una cantidad de epiclorhidrina suficiente para reaccionar con la cantidad deseada de los grupos amino secundarios en la poliaminoamida. La mezcla luego se calienta a una temperatura de 40°C a 100°C hasta que se alcanza la viscosidad deseada, típicamente de 2 a 8 horas. La preparación de resinas adecuadas de poliaminoamida-epiclorhidrina se describe en el Documento de Patente de los EE.UU. de Número 6.277.242.
- En al menos una realización, la epihalohidrina es epiclorhidrina. En al menos una realización, la relación molar de epiclorhidrina a átomos de nitrógeno secundarios en la poliaminoamida es menos de 0,5. En al menos una realización, la poliaminoamida es el producto de reacción de la dietilentriamina y un derivado de ácido dicarboxílico seleccionado de ácido adípico, ácido glutárico, éster dibásico DBE-2, glutarato de dimetilo y adipato de dimetilo o una mezcla de los mismos.
- En al menos una realización, el adhesivo se aplica a la superficie de un cilindro de crepado como una disolución acuosa diluida. En al menos una realización, la disolución acuosa comprende del 0,01 al 50 por ciento de una resina de poliaminoamida-epiclorhidrina acidificada según con al menos uno de los procedimientos mencionados anteriormente y del 99,99 al 50 por ciento en peso de agua. Los expertos en la técnica de los adhesivos de crepado apreciarán que la razón para un porcentaje tan grande de agua en la mezcla se basa en parte en la necesidad de depositar solamente una capa muy fina de adhesivo sobre el cilindro de crepado. En al menos una realización, la capa delgada se deposita con una boquilla de pulverización.
- En al menos una realización, la composición adhesiva de esta invención comprende además uno o más polioles, una o más sales de fosfato o una mezcla de los mismos. Para los fines de esta solicitud, la definición del término "poliol" es composiciones simples de materias solubles en agua compuestas de grupos alquilen y de hasta aproximadamente seis grupos hidroxilo en los que los grupos alquilen están opcionalmente interrumpidos por uno o más grupos O o NH. Los polioles incluyen, pero no se limitan a, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, polietilenglicol, polipropilenglicol, glicerol, 1,4-butanodiol, dietanolamina, trietanolamina, trimetilolpropano, eritritol, pentaeritritol, dipentaeritritol, arabitol, xilitol, ribitol, manitol, sorbitol, galactitol, isomalt, maltitol, lactitol y similares.
- En al menos una realización, los polioles se seleccionan de glicerol, etilenglicol, sorbitol, dietilenglicol, propilenglicol, trimetilolpropano, polietilenglicol, dietanolamina y cualquier combinación de los mismos.
- Las sales de fosfato incluyen, pero no se limitan a, las sales de sodio, potasio y amonio de ortofosfato, pirofosfato, metafosfato, polifosfato, fosfito e hipofosfito. Las sales de fosfato también incluyen sales de fosfato formadas in situ ajustando el pH de la composición de crepado con ácido fosfórico. En una realización, las sales de fosfato se seleccionan de fosfato de monoamonio, fosfato de diamonio, sales de fosfato formadas in situ ajustando el pH de la

composición de crepado con ácido fosfórico y mezclas de los mismos. En al menos una realización, las sales incluyen los fosfatos orgánicos descritos en la Solicitud Publicada del Documento de Patente de Número 2007/0208115.

5 La cantidad de polioles y/o de sales de fosfato en relación con la composición de resina en una base de polímero seco típicamente varía del 0,5 al 100 por ciento en peso. En al menos una realización, se usan entre el 0,5 y el 20 por ciento en peso de los polioles y/o de las sales de fosfato. Debe entenderse que no todos los polioles producen resultados similares. En ciertos casos, dependiendo de la temperatura empleada, la composición particular de la resina usada y otras variables, será necesaria una experimentación rutinaria para determinar el poliol y las sales de fosfato óptimos a usar, así como la cantidad particular que se empleará junto con la composición particular de la resina.

10 En al menos una realización, se aplica un coadyuvante de liberación que también se diluye, emulsiona o dispersa en forma acuosa al cilindro Secador Yankee junto con el adhesivo polimérico. El coadyuvante de liberación interactúa con los materiales adhesivos sobre la superficie del cilindro Secador Yankee para evitar la acumulación excesiva del revestimiento, para gestionar la adhesión de la lámina y reducir el desgaste de la cuchilla rascadora. Coadyuvantes de liberación representativos incluyen aceites de liberación compuestos de aceite nafténico, parafínico, vegetal, mineral o sintético, y tensioactivos emulsionantes. Para formar dispersiones acuosas estables, el coadyuvante de liberación se formula típicamente con uno o más tensioactivos tales como ácidos grasos, alcoholes alcoxilados, ácidos grasos alcoxilados y similares. El coadyuvante de liberación se puede aplicar al cilindro de crepado antes o después de la composición adhesiva, o se puede formular con el adhesivo para su aplicación al cilindro de crepado.

15 Al menos algunas realizaciones de las composiciones adhesivas se formulan con aditivos funcionales, que mejoran la suavidad del papel tisú. Estos aditivos funcionales incluyen, pero no se limitan a sales cuaternarias orgánicas con cadenas grasas de 12 a 22 átomos de carbono que incluyen sales cuaternarias de dialquil imidazolinio, sales cuaternarias de dialquil diamidoamina, sales cuaternarias de monoalquil trimetilamonio, sales cuaternarias de dialquil dimetilamonio, sales cuaternarias de trialquil monometilamonio, sales cuaternarias etoxiladas, sales cuaternarias de dialquil y trialquil éster, y similares. Aditivos funcionales adecuados adicionales incluyen polisiloxanos, siliconas cuaternarias, polisiloxanos organoreactivos, polidimetilsiloxanos con funciones amino, y similares.

20 Las aplicaciones de pulverización descritas anteriormente se pueden mejorar adicionalmente mediante una variedad de medios, por ejemplo, usando boquillas de pulverización diseñadas para cobertura doble o triple, oscilando la boquilla de pulverización y recirculando la composición de adyuvante de crepado diluida desde la salida de la boquilla de pulverización para mejorar la mezcla y reducir la posibilidad de separación. En al menos una realización, la composición de la resina se aplica según uno, algunos o todos los métodos y aparatos descritos en el Documento PCT 2004031475 y en el Documento de Patente de los EE.UU. de Número 7.048.826. En al menos una realización, la composición, los aditivos funcionales y/o el coadyuvante de liberación se aplican al cilindro de crepado mediante el uso de atomización con aire (o gas), además o en lugar de como disoluciones acuosas.

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

Ejemplo 1

Preparación de una composición adhesiva representativa con ácido multifuncional

30 Se cargó un reactor de caldera de resina de 1,5 L con 326,04 g de una disolución acuosa de poliamidoamina al 50 % y 815,79 g de agua DI (por sus siglas en inglés). La disolución se mezcló a 400 rpm usando un agitador suspendido (impulsor de 6 palas de 6,3 cm (2,5") con un paso de 45°). El recipiente se purgó de oxígeno mediante la difusión de nitrógeno en el espacio en cabeza a 0,3 L/min. La temperatura de la disolución se elevó a 50°C y se dispensaron 12,81 g de epiclorhidrina en el reactor como un único bolo bajo presión positiva de nitrógeno. La temperatura de reacción se mantuvo a 50°C. Después de 2 h, se extrajo una muestra de la reacción y se transfirió a la pequeña cubeta de muestra de un reómetro Brookfield. El pequeño adaptador de muestra se mantuvo a 25°C por medio de un baño de temperatura. La viscosidad de la muestra se midió una vez que la temperatura de la muestra se hubo estabilizado a 25°C (husillo # 18 a 30 rpm). La viscosidad de la disolución se midió cada hora hasta que la viscosidad hubo excedido de 12 mPa·s (cP). La viscosidad se midió entonces a intervalos de 15 minutos (entre el muestreo) hasta que se alcanzó la viscosidad objetivo de ~30 mPa·s (cP). Una vez que la viscosidad de la disolución hubo alcanzado (o superado) ~30 mPa·s (cP), la reacción se enfrió inmediatamente con ácido cítrico hasta que el pH de la disolución alcanzó aproximadamente 3,7 a 50°C (52,65 g). La disolución se enfrió a 30°C y se midió el pH final como 3,6.

Ejemplo 2

Preparación de una composición adhesiva representativa con ácidos minerales y multifuncionales

55 Se cargó un reactor de caldera de resina de 1,5 L con 361 g de una disolución acuosa de poliamidoamina al 50 % y 901,27 g de agua DI (por sus siglas en inglés). La disolución se mezcló a 400 rpm usando un agitador suspendido (impulsor de 6 palas de 6,3 cm (2,5") con un paso de 90°). El recipiente se purgó de oxígeno mediante la difusión de

5 nitrógeno en el espacio de cabeza a 0,3 L/min. La temperatura de la disolución se elevó a 50°C y se dispensaron 12,62 g de epíclorhidrina en el reactor como un único bolo bajo presión positiva de nitrógeno. La temperatura de reacción se mantuvo a 50°C. Después de 2 h, se extrajo una muestra de la reacción. La muestra se transfirió a la pequeña cubeta de muestra de un reómetro Brookfield. El pequeño adaptador de muestra se mantuvo a 25°C por medio de un baño de temperatura. La viscosidad de la muestra se midió una vez que la temperatura de la muestra se hubo estabilizado a 25°C (husillo # 18 a 30 rpm). La viscosidad de la disolución se midió cada hora hasta que la viscosidad hubo excedido de 20 mPa·s (cP). La viscosidad se midió entonces a intervalos de 15 minutos (entre el muestreo) hasta que se alcanzó la viscosidad objetivo de ~30 mPa·s (cP). Una vez que la viscosidad de la disolución hubo alcanzado ~30 mPa·s (cP), la reacción se enfrió inmediatamente con 123,57 g de una disolución de ácido sulfúrico al 15 % hasta que el pH de la disolución alcanzó aproximadamente 7,0 a 50°C. La disolución se enfrió a 30°C y el pH final de la disolución se redujo a 4,0 mediante la adición de 51,70 g de ácido cítrico, que se cargó como un sólido.

Ejemplo 3

Módulo de cizalladura y adhesión al pelado

15 El módulo de cizalladura de almacenamiento, G' , y el módulo de cizalladura de pérdida, G'' , se determinaron usando un reómetro AR2000 (TA Instruments, New Castle, DE). El módulo de cizalladura complejo, $|G^*|$, se calculó como

$$\sqrt{(G')^2 + (G'')^2} .$$

20 Las muestras se prepararon moldeando una película a partir de una disolución de polímero al 5 % (p/p). Las muestras se secaron en un horno a 95°C durante la noche. La película resultante se perforó con un troquel (8 mm de diámetro) para hacer un disco de muestra. Los discos se secaron en un horno de vacío a 110°C durante dos horas y se almacenaron en un desecador antes de su uso. Algunos discos de película que tenían una tendencia a retener más agua no se podían secar a vacío debido a la formación de burbujas. Estas películas se secaron a 120°C durante 2 horas sin vacío. La geometría usada para el análisis fue placas paralelas de acero inoxidable de 8 mm. El módulo de cizalladura de almacenamiento se determinó a 110°C, 1 Hz y 0,1 % de deformación en modo de oscilación.

25 La adhesión proporcionada por las composiciones de esta invención se midió por medio de una prueba de adhesión al pelado. Esta prueba mide la fuerza requerida para pelar una tira de algodón de una placa de metal calentada. Primero, se neutralizó una composición adhesiva con sosa cáustica a pH 7 para acelerar la reacción de reticulación. Luego se aplicó al panel de metal por medio de una varilla de revestimiento # 40. El adhesivo se aplicó al panel con aproximadamente un 13 % de activos de polímero. La placa de metal se calentó a 60°C (esta temperatura se denomina como la temperatura de curado de la película) y, en este punto, se presionó la tira de algodón húmeda en la película por medio de un rodillo cilíndrico de 1,9 kg. El contenido de humedad en la tira húmeda es aproximadamente un 60 %. Después de aplicar la tira, la placa de metal se coloca en un horno a 105°C durante 15 minutos para secar la tira. La placa de metal se apretó luego en un aparato de prueba de tracción. Un extremo de la tela de algodón se fijó en la mordaza neumática del aparato de prueba y la tela se despegó del panel en un ángulo de 180° y a una velocidad constante. Durante la etapa de pelado, la placa de metal se controló a una temperatura de 100°C.

30 En los siguientes ejemplos, las muestras (PAE-1, PAE-2, PAE-3, PAE-4 y PAE-5) son terpolímeros de ácido adípico, dietilentriamina y epíclorhidrina con una relación molar de epíclorhidrina a amina secundaria de aproximadamente 0,20 y un peso molecular promedio de aproximadamente 300.000 a 800.000, que se acidifican con diversos ácidos.

Tabla 1

Identificación de la Muestra	Polímero	Ácido	pH	$ G^* $ (kPa)	Fuerza de Pelado (g/2,54 cm (1 pulgada))
1A	PAE-1	Sulfúrico	3,7	970	599
1B	PAE-1	Clorhídrico	4,0	5.500	322
1C	PAE-1	Fosfórico	3,6	79	579
1D	PAE-1	Acético	3,8	21	117
1E	PAE-1	Fórmico	3,4	54	368

Identificación de la Muestra	Polímero	Ácido	pH	G* (kPa)	Fuerza de Pelado (g/2,54 cm (1 pulgada))
1F	PAE-1	Cítrico	3,1	11	652

* Los discos de película se secaron sin vacío a 120°C durante 2 horas.

La Tabla 1 muestra que el PAE (por sus siglas en inglés) hecho con ácidos minerales comunes, sulfúrico o clorhídrico, forma películas con un módulo de cizalladura muy alto. El módulo de cizalladura es menor cuando se usa ácido fosfórico, pero los ácidos carboxílicos, acético, fórmico y cítrico, producen películas con un módulo de cizalladura significativamente menor. El módulo de cizalladura se correlaciona con la suavidad de una película de polímero. Cuanto menor es el módulo de cizalladura, más suave es la película. Por lo tanto, el uso de un ácido carboxílico para la fabricación del adhesivo PAE (por sus siglas en inglés) da como resultado películas adhesivas mucho más blandas, que pueden ser beneficiosas para el proceso de crepado a baja humedad. Sin embargo, cuando se comparan los datos de adhesión al pelado, solo el ácido cítrico parece ser superior a los ácidos minerales, lo que sugiere que tener múltiples funciones carboxilo e hidroxilo es beneficioso para la suavidad de una película adhesiva.

Ejemplo 4

Temperatura de transición vítrea (T_g), módulo de cizalladura y adhesión al pelado

Se usa un calorímetro de barrido diferencial DSC (por sus siglas en inglés) TA 2920 (TA Instruments, New Castle, DE) para medir la temperatura de transición vítrea de las composiciones representativas de polímeros. Las muestras de polímero se prepararon mediante colada de películas a 105°C. El instrumento de DSC (por sus siglas en inglés) se calibra con un estándar de indio. El tamaño de muestra para el análisis de DSC (por sus siglas en inglés) es de aproximadamente 10-15 mg. La muestra se calentó a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. La temperatura de transición vítrea del polímero se determinó a partir del segundo barrido usando un método de semi-altura.

Tabla 2

Identificación de la Muestra	Polímero	Ácido	Activos poliméricos (% en peso)	pH	T _g (°C)	G* (kPa)	Fuerza de Pelado (g/2,54cm (1 pulgada))
2A	PAE-2	sulfúrico	12,84	3,9	68	23	321
2B	PAE-2	láctico	14,10	4,1	26		304
2C	PAE-2	málico	14,27	3,9	32	2,8	242
2D	PAE-2	cítrico	14,14	3,8	53	12	440
2E	PAE-2	adípico	13,34	4,4	18		131
2F	PAE-2	glutámico	12,19	4,8	38	3,8	617
2G	PAE-2	sulfámico	13,92	3,4	41		360

* Todas las películas se secaron sin vacío.

La Tabla 2 demuestra que los ácidos multifuncionales dieron como resultado películas con una menor temperatura de transición vítrea (T_g) y un módulo de cizalladura más bajo en comparación con el ácido sulfúrico. Una menor temperatura de transición vítrea indica interacciones íntimas y atractivas de los ácidos con las cadenas del polímero y se correlaciona con la suavidad de la película, lo que es beneficioso para el proceso de crepado en condiciones de baja humedad. El uso de ácidos multifuncionales como glutámico, cítrico y sulfámico también ha dado como resultado una mayor adherencia al pelado.

Ejemplo 5

Retención de humedad

5 Se prepararon 30 mL de una disolución de la composición adhesiva al 5 % en agua desionizada, y se vertieron en un plato de plástico prepesado. El plato con la disolución se colocó en un horno de convección y se secó durante 4 horas a 95°C. El plato con la película seca se retiró del horno y se colocó en un desecador para enfriarlo durante ~15 min. El plato con la película seca se pesó y el peso de la película (W1) se calcula restando el peso del plato vacío. A continuación, el plato se colocó nuevamente en un horno de convección y se secó adicionalmente a 105°C durante al menos 16 horas para eliminar el agua restante de la película. La película completamente seca se colocó en un desecador para enfriarla y pesarla. El peso de la película completamente seca (W2) se calculó restando el peso del plato vacío. El porcentaje de humedad retenida después de 4 horas a 95°C se calculó como la diferencia entre W2 y W1.

Tabla 3

Identificación de la Muestra	Polímero	Ácido	pH	% de humedad después del secado durante 4 horas a 105°C
3A	PAE-3	sulfúrico	4,1	3,4
3B	PAE-3	fosfórico	4,0	5,4
3C	PAE-3	láctico	4,0	10,9
3D	PAE-3	málico	4,0	9,8
3E	PAE-3	tartárico	4,1	7,2
3F	PAE-3	cítrico	4,0	12,7
3G	PAE-3	glucónico	4,0	16,9
3H	PAE-3	isoascórbico	4,1	15,3

15 La Tabla 3 muestra que el uso de ácidos multifuncionales para acidificar las disoluciones de PAE (por sus siglas en inglés), produce películas adhesivas que tienden a retener más humedad que las películas de adhesivos preparadas con ácidos minerales, sulfúrico o fosfórico. La humedad es un plastificante muy eficiente para materiales de PAE (por sus siglas en inglés). Un nivel más alto de humedad en la película normalmente da como resultado una película más blanda y se correlaciona con un módulo de cizalladura más bajo en el Ejemplo 4.

Ejemplo 6

20 Efecto de la mezcla de ácido

El ácido mineral se podría usar en una combinación con un ácido multifuncional para producir películas de bajo módulo. Los ácidos minerales tienden a ser más fuertes que los ácidos multifuncionales y, por lo tanto, se requiere una cantidad menor para lograr el mismo pH del producto. Esto puede ser útil cuando se desea el enfriamiento rápido de la reacción de reticulación para un control más eficiente de la producción. Además, los ácidos minerales tienden a ser menos costosos y una sustitución parcial de ácido multifuncional por un ácido mineral podría proporcionar ahorros en el costo del producto. Los dos o más ácidos se pueden cargar consecutivamente en cualquier orden o como una mezcla.

Tabla 4

Identificación de la Muestra	Polímero	Mw (Da)	Ácido	Activos poliméricos (% en peso)	Ácido sulfúrico (% en peso)	Ácido multifuncional (% en peso)	% Total de Acido/Activos Poliméricos	pH	G* (kPa)
4A	PAE-4	370.000	cítrico	14,87	0,0	6,8	45,7	4,0	29
4B	PAE-4	370.000	sulfúrico / cítrico	14,02	1,3	3,6	34,5	3,9	17
4C	PAE-5	540.000	sulfámico	15,30	0,0	5,1	33,2	3,9	6,2
4D	PAE-5	540.000	sulfúrico / sulfámico	14,37	1,2	2,7	27,0	3,9	5,8

La Tabla 4 muestra que, en comparación con el uso de únicamente un ácido multifuncional, cítrico o sulfámico, cargar primero ácido sulfúrico seguido de un ácido multifuncional requiere una cantidad menor del ácido total para apagar la reacción de reticulación y ajustar el pH a aproximadamente 4. Como se demostró mediante los datos del módulo de cizalladura complejo, $[G^*]$, el uso de dos ácidos produjo películas que eran tan suaves, o incluso más suaves en comparación con las de únicamente ácidos cítrico o sulfámico. Esto podría ser beneficioso para el proceso de crepado en condiciones de baja humedad.

Ejemplo 7

Efecto de la temperatura de curado.

Este ejemplo demuestra cómo la adhesión al pelado de diversas composiciones adhesivas se ve afectada por la temperatura de curado de la película. El método de prueba de pelado es el mismo que en el ejemplo 3, excepto que la temperatura de curado de la película varió de 60 a 100°C. La mayor temperatura de curado de la película da como resultado una película adhesiva en el secador antes de aplicar la lámina. Una temperatura de curado de película más alta y una película en el secador representan las condiciones encontradas durante el crepado de baja humedad. Si la película está demasiado seca o no se puede volver a humedecer fácilmente, puede no ser lo suficientemente suave como para interactuar con la lámina húmeda de celulosa, lo cual es desfavorable para el desarrollo de la adhesión.

Los datos en la Tabla 5 y en la Figura 3 muestran que el adhesivo de PAE (por sus siglas en inglés) acidificado con ácido sulfúrico pierde rápidamente su adhesión a medida que aumenta la temperatura de la película de 60 a 80°C y a 100°C. Por el contrario, el adhesivo de PAE (por sus siglas en inglés) acidificado con ácido cítrico o con una mezcla de ácidos sulfúrico y cítrico, gana adhesión a medida que la temperatura aumenta de 60 a 80°C y luego desciende a la temperatura de curado de 100°C, pero el nivel de adhesión a 100°C es aún más alto que el de a 60°C. Este comportamiento demuestra que los adhesivos de PAE (por sus siglas en inglés) preparados con ácido cítrico deberían ser tolerables a condiciones de baja humedad y podrían exhibir una ventana operativa más amplia con respecto a las variaciones de humedad y de temperatura en comparación con los adhesivos convencionales preparados con ácido sulfúrico.

La adhesión del PAE (por sus siglas en inglés) acidificado con ácido cítrico se puede mejorar adicionalmente añadiendo un modificador de poliol ejemplificado por el glicerol.

Tabla 5

Identificación de la Muestra	Polímero	Ácido	Modificador	Temperatura de curado de la película (°C)	Fuerza de pelado (g/2,54cm (1 pulgada))	
					Promedio	Dev. Estan.
5A	PAE-4	Sulfúrico	Ninguno	60	220	28
				70	114	23
				80	67	9
				100	28	6
5B	PAE-4	Cítrico	Ninguno	60	75	6
				80	574	53
				100	396	38
5C	PAE-4	Sulfúrico + Cítrico	Ninguno	60	165	26
				80	373	32
				100	270	48
5D	PAE-4	Sulfúrico +	1 %	60	206	25

ES 2 652 468 T3

Identificación de la Muestra	Polímero	Ácido	Modificador	Temperatura de curado de la película (°C)	Fuerza de pelado (g/2,54cm (1 pulgada))	
					Promedio	Dev. Estan.
		Cítrico	Glicerol	70	493	39
				80	806	53
				100	274	32

REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Una composición que comprende una resina de poliaminoamida epihalohidrina acidificada con al menos un ácido multifuncional con al menos dos grupos funcionales uno que es un primer grupo funcional y otro que es un segundo grupo funcional, el primer grupo funcional seleccionado de carboxilo y sulfonilo y el segundo grupo funcional seleccionado de carboxilo, sulfonilo, hidroxilo, lactona, fenol, amina o heterociclo,
- en donde las resinas de poliaminoamida epihalohidrina se preparan haciendo reaccionar una poliaminoamida preparada haciendo reaccionar uno o más derivados de ácidos dicarboxílicos alifáticos o aromáticos con una o más polialquilen poliaminas en una relación molar de 0,8:1 a 1,4:1 con 0,01 a 1,8 equivalentes molares de epihalohidrina, basado en los grupos amino secundarios de la poliaminoamida,
- 10 en donde las resinas de poliaminoamida epihalohidrina tienen un peso molecular promedio en peso de 10.000 a 5.000.000 Daltons, y en donde la epihalohidrina es opcionalmente epiclorhidrina,
- en donde la poliaminoamida es el producto de reacción de dietilentriamina y un derivado de ácido dicarboxílico seleccionado de ácido adípico, ácido glutárico, éster dibásico DBE-2, glutarato de dimetilo y adipato de dimetilo o una mezcla de los mismos, y
- 15 en donde las resinas de poliaminoamida epihalohidrina se preparan haciendo reaccionar la poliaminoamida con 0,1 a 0,3 equivalentes molares de epiclorhidrina, basados en los grupos amino secundarios de la poliaminoamida.
- 2.** La composición de la reivindicación 1, en donde la resina de poliaminoamida epihalohidrina es un terpolímero de ácido adípico, dietilentriamina y epiclorhidrina.
- 3.** La composición de la reivindicación 1, en donde al menos un ácido multifuncional se selecciona de oxálico, malónico, succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, azelaico, sebácico, ftálico, isoftálico, tereftálico, cítrico, isocítrico, aconítico, carbalílico, glicólico, láctico, málico, tartárico, glucónico, maleico, fumárico, ascórbico, aspártico, glutámico, 4-hidroxi-benzoico, 2,4-dihidroxi-benzoico, sulfámico, metanosulfónico, 4-toluen sulfónico, xilen sulfónico, fenol sulfónico.
- 20 **4.** La composición de la reivindicación 1, en donde el primer y segundo grupos funcionales no son del mismo tipo de grupo.
- 5.** La composición de la reivindicación 1, que comprende además uno o más ácidos minerales seleccionados de ácido sulfúrico, clorhídrico, nítrico, fosfórico, bórico o fluorhídrico, más preferido de ácido sulfúrico o fosfórico, lo más preferido ácido sulfúrico, y en donde una relación molar de ácido mineral a ácido multifuncional es opcionalmente de 0,01 a 99, más preferida de 0,1 a 1,0, y la más preferida la relación de 0,2 a 0,5.
- 30 **6.** La composición de la reivindicación 1, en donde la relación molar de ácido multifuncional a las aminas secundarias de la resina de PAE es de 0,01 a 5,0, más preferida de 0,1 a 2,0, y la más preferida de 0,2 a 1,0.
- 7.** Un método de crear una banda de papel que comprende las etapas de:
- a) aplicar a un cilindro de crepado rotatorio una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6;
- b) presionar la banda de papel contra el cilindro de crepado para efectuar la adhesión de la banda de papel al cilindro de crepado; y
- 35 c) desalojar la banda de papel del cilindro de crepado con una chulilla limpiadora.

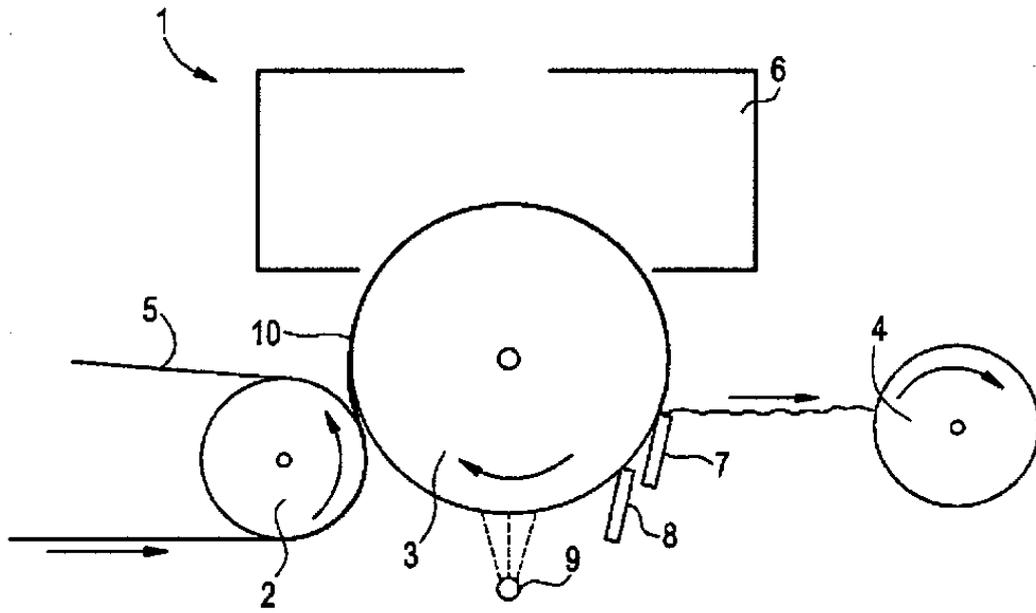


Figura 1

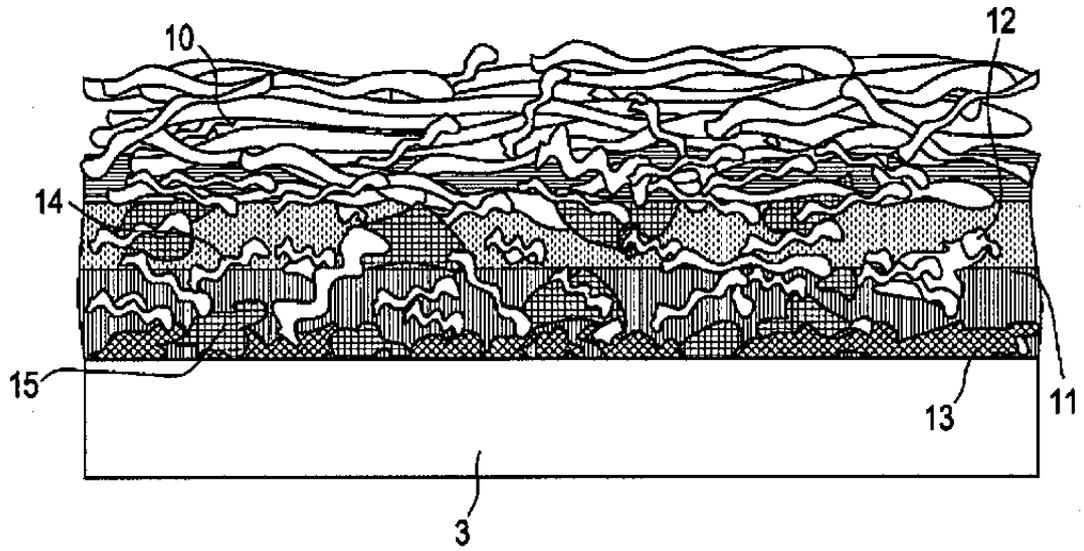


Figura 2

