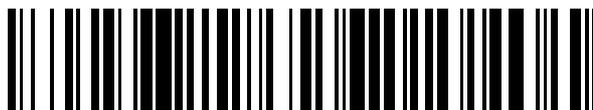


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 770 589**

51 Int. Cl.:

D21H 17/55 (2006.01)

D21H 17/46 (2006.01)

C09J 179/02 (2006.01)

C08G 73/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.11.2014 PCT/US2014/064454**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.05.2015 WO15069966**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.11.2014 E 14859971 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.12.2019 EP 3066261**

54 Título: **Adhesivos de crepado y métodos para preparar y usar los mismos**

30 Prioridad:

07.11.2013 US 201361901094 P

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

02.07.2020

73 Titular/es:

**ECOLAB USA INC. (100.0%)
1 Ecolab Place
St. Paul, MN 55102, US**

72 Inventor/es:

**RINGOLD, CLAY E.;
TOWNSEND, DAVID F.;
HAGIOPOL, CORNEL;
FAVORS, KARLA D. y
WRIGHT, THOMAS L.**

74 Agente/Representante:

SÁNCHEZ SILVA, Jesús Eladio

ES 2 770 589 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 y métodos para preparar y usar los mismos

- 5 Las realizaciones descritas generalmente se relacionan con adhesivos de crepado y métodos para preparar y usar los mismos. Más particularmente, tales realizaciones se refieren a adhesivos de crepado que incluyen una o más resinas termoendurecibles de poliamidoamina-epihalohidrina y una o más resinas termoplásticas de poliamidoamina-epihalohidrina y métodos para preparar y usar los mismos.
- 10 La fabricación de papel se lleva a cabo generalmente produciendo una suspensión acuosa de fibras celulósicas y una variedad de productos químicos y, posteriormente, eliminando la mayor parte del agua para formar una banda delgada de papel. La integridad estructural del papel surge en gran parte del entrelazado mecánico de las fibras celulósicas en la banda y los enlaces de hidrógeno que se forman entre las fibras celulósicas. Debido a que el papel se destina a ser utilizado como productos de papel tisú y toallas, tales como pañuelos faciales, papel de baño, toallas de papel y servilletas, el nivel de integridad estructural que surge del proceso de fabricación del papel entra en conflicto con el grado de suavidad percibida que es necesario para la aceptación de tales productos por el consumidor. El método más común para aumentar la suavidad percibida de los productos de papel tisú y toallas es "crepar" el papel. La acción de crepado puede impartir una textura fina y ondulada a la lámina, aumentar el volumen de la lámina, mejorar la suavidad de la lámina y/o mejorar la capacidad de absorción de la lámina. El crepado se puede lograr al fijar la banda húmeda de papel celulósico a un tambor térmico giratorio comúnmente conocido como secador Yankee, aplicando la banda sobre la superficie del secador, que se ha rociado con un adhesivo de crepado, generalmente en forma de solución acuosa, emulsión o dispersión. La superficie del secador Yankee se rocía continuamente con el adhesivo de crepado, mientras que la banda celulósica se aplica y se seca con aire caliente que incide en el lado expuesto del papel y el calor conductor se transfiere desde el tambor. A medida que el papel se seca, se forman enlaces de hidrógeno entre las fibras creando una morfología de banda plana y densa. Luego, el papel se arrastra hacia atrás sobre sí mismo y fuera del secador Yankee por medio de una cuchilla flexible, llamada "rasqueta" o una cuchilla "de crepado". Este proceso de crepado hace que se rompa un número sustancial de enlaces entre fibras, alterando las características físico-químicas de la banda y aumentando la suavidad percibida del producto crepado resultante.
- 20 La técnica de obtener una buena calidad de crepado se basa en mantener el nivel adecuado de adhesión entre la banda de papel y la superficie del secador Yankee. Una adhesión inadecuada puede provocar un crepado deficiente o inexistente o requerir un funcionamiento a menor velocidad debido al secado lento, mientras que una adhesión excesiva puede conducir a una mala calidad de la lámina o provocar que la lámina se rompa. Las bandas celulósicas que se adhieren insuficientemente al secador Yankee pueden afectar el control de la banda a medida que se desplaza entre la cuchilla de crepado y la bobinadora sobre la cual se forma un rollo de papel, causando problemas para formar un rollo de papel uniforme. Por ejemplo, una hoja suelta entre la cuchilla de crepado y el rollo puede causar arrugas, dobleces y ondulaciones de los bordes de la lámina en el papel enrollado, afectando negativamente las operaciones posteriores de fabricación del papel. Los adyuvantes de liberación pueden alterar las propiedades del adhesivo y proporcionar lubricación a la rasqueta e influir en la liberación de la banda de papel del secador Yankee, todo lo cual puede afectar las propiedades del producto crepado. Se ha dedicado un esfuerzo considerable a tratar de ajustar el equilibrio entre la adhesión y la liberación de la banda, mientras se mantienen otros parámetros convencionales que influyen en el proceso de crepado, como la humedad de la banda y el ángulo de la cuchilla de crepado. Un inconveniente significativo con los adhesivos de crepado existentes es que las formulaciones de los adhesivos de crepado generalmente necesitan cambiarse o ajustarse cuando se cambia la química del extremo húmedo (pH, productos químicos reactivos, desaglomeradores, etc.), se modifica el perfil de temperatura o se modifica la humedad residual en la banda de papel.
- 30
- 35
- 40
- 45

Por lo tanto, existe la necesidad de adhesivos de crepado mejorados que puedan proporcionar un mayor control sobre el equilibrio de adhesión/liberación de la banda de papel hacia/desde la superficie del secador y los métodos para preparar y usar los mismos.

- 50 Se proporcionan adhesivos de crepado y métodos para preparar y usar los mismos. En al menos una realización específica, el adhesivo de crepado puede incluir una primera resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoendurecible que incluye un producto de reacción de una primera epihalohidrina y una primera poliamidoamina que contiene uno o más grupos de aminas secundarias, una primera resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoplástica que incluye un producto de reacción de una segunda epihalohidrina y una segunda poliamidoamina que contiene uno o más grupos de aminas secundarias, y uno o más agentes rehumectantes. La primera resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoendurecible puede tener un peso molecular promedio en peso de 800.000 a 1.200.000, 2 moles a 500 moles de grupos reactivos por mol de la primera resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoendurecible, y una relación molar de la primera epihalohidrina a los grupos de aminas secundarias en la primera poliamidoamina de 0,002:1 a 0,1:1. Los grupos reactivos de la primera resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoendurecible son grupos azetidinio, grupos halo colgantes o ambos. La primera resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoplástica puede tener un peso molecular promedio en peso de 40.000 a 200.000 y una relación molar de la segunda epihalohidrina a los grupos de aminas secundarias en la segunda poliamidoamina de 0,001:1 a 0,1:1. El adhesivo de crepado puede incluir 5% en peso a 80% en peso de la primera resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoendurecible, 15% en peso a 90% en peso de la primera resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoplástica, y 0,1% en peso a 30% en peso de uno o más de los agentes rehumectantes, donde todos los valores en porcentaje en peso se basan en el peso combinado de la primera
- 55
- 60
- 65

resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoendurecible, la primera resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoplástica y uno o más de los agentes rehumectantes.

5 En al menos una realización específica, el método para crepar una banda de fibra celulósica puede incluir aplicar el adhesivo de crepado a una superficie de secado. El método también puede incluir adherir una banda de fibra celulósica a la superficie de secado con el adhesivo de crepado. El método puede incluir además desprender la banda de fibra celulósica adherida de la superficie de secado.

10 En al menos una realización específica descrita en la presente descripción, un producto crepado puede incluir el adhesivo de crepado. El adhesivo de crepado puede ser un adhesivo que ha sido curado al menos parcialmente.

15 Se ha descubierto de manera sorprendente e inesperada que las mezclas de una o más resinas de poliamidoamina-epihalohidrina termoendurecibles o "resina PAE termoendurecibles", una o más resinas de poliamidoamina-epicolohidrina termoplásticas o "resinas PAE termoplásticas" y uno o más agentes rehumectantes puede proporcionar o producir un adhesivo de crepado que puede mejorar significativamente la transferencia de calor a la banda de papel y la lubricación entre la rasqueta y/o la superficie del secador Yankee, y/o exhibir una durabilidad y/o rehumectabilidad significativamente mejoradas. Cuando el adhesivo de crepado se aplica a la superficie del secador, también puede desarrollar niveles significativamente más altos de pegajosidad en estado húmedo y pegajosidad en estado seco. La durabilidad es una característica de cuán estable es el revestimiento adhesivo de crepado en la superficie del secador Yankee, particularmente en el punto de presión. Si el revestimiento se lava fácilmente, no protege el cilindro de crepado y provoca un desgaste excesivo de la cuchilla de crepado. Se prefiere un recubrimiento suave pero duradero. La rehumectabilidad del adhesivo de crepado se refiere a qué tan bien el revestimiento residual del adhesivo de crepado en la superficie del secador Yankee acepta agua sin desaparecer. Por ejemplo, el adhesivo de crepado se puede usar para un amplio intervalo de condiciones químicas extremas de humedad (pH, químicos reactivos, desaglomeradores, etc.), un amplio intervalo de perfiles de temperatura y/o un amplio intervalo de humedad residual encontrada durante una operación de crepado sin requerir un ajuste o cambio en la composición del adhesivo de crepado.

25 El adhesivo de crepado puede tener un índice de hinchamiento desde un mínimo de 5 gramos de agua por gramo de polímero reticulado, 15 gramos de agua por gramo de polímero reticulado, 25 gramos de agua por gramo de polímero reticulado o 50 gramos de agua por gramo de polímero reticulado hasta un máximo de 100 gramos de agua por gramo de polímero reticulado, 150 gramos de agua por gramo de polímero reticulado, 200 gramos de agua por gramo de polímero reticulado o 250 gramos de agua por gramo de polímero reticulado, medido después de la extracción en un extractor Soxhlet con agua hirviendo durante 75 minutos. Por ejemplo, el adhesivo de crepado puede tener un índice de hinchamiento de 10 gramos de agua por gramo de polímero reticulado a 75 gramos de agua por gramo de polímero reticulado, 30 gramos de agua por gramo de polímero reticulado a 120 gramos de agua por gramo de polímero reticulado 60 gramos de agua por gramo de polímero reticulado a 160 gramos de agua por gramo de polímero reticulado, 110 gramos de agua por gramo de polímero reticulado a 175 gramos de agua por gramo de polímero reticulado, o 160 gramos de agua por gramo de polímero reticulado a 240 gramos de agua por gramo de polímero reticulado, medido después de la extracción en un extractor Soxhlet con agua hirviendo durante 75 minutos. En otro ejemplo, el adhesivo de crepado puede tener un índice de hinchamiento de al menos 5 gramos de agua por gramo de polímero reticulado, al menos 20 gramos de agua por gramo de polímero reticulado, al menos 40 gramos de agua por gramo de polímero reticulado, al menos 60 gramos de agua por gramo de polímero reticulado, al menos 80 gramos de agua por gramo de polímero reticulado, al menos 100 gramos de agua por gramo de polímero reticulado, o al menos 120 gramos de agua por gramo de polímero reticulado a 250 gramos de agua por gramo de polímero reticulado, medido después de la extracción en un extractor Soxhlet con agua hirviendo durante 75 minutos.

35 El adhesivo de crepado puede tener una concentración total de sólidos (también denominado material insoluble o polímero reticulado) desde un mínimo de 1% en peso, 10% en peso, 20% en peso, 30% en peso, 40% en peso, 50% en peso, o 65 % en peso hasta un máximo de 75% en peso, 80% en peso, 85% en peso, 90% en peso, 95% en peso o 100% en peso. En otro ejemplo, el adhesivo de crepado puede tener una concentración total de sólidos de 5% en peso a 25% en peso, 10% en peso a 20% en peso, 20% en peso a 30% en peso, 15% en peso a 25% en peso, 20% en peso a 50% en peso, 35% en peso a 60% en peso, 45% en peso a 85% en peso, o 60% en peso a 90% en peso. Como entienden los expertos en la técnica, el contenido de sólidos del adhesivo de crepado puede medirse determinando la pérdida de peso después de calentar una muestra pequeña, *por ejemplo*, 1-5 gramos del adhesivo de crepado, a una temperatura adecuada, *por ejemplo*, 120 °C, y un tiempo suficiente, *por ejemplo*, 2 horas, para eliminar el líquido de allí.

40 El adhesivo de crepado puede tener un pH desde un mínimo de 2, 2,5, 3, 3,5 o 4 hasta un máximo de 6, 6,5, 7, 7,5, 8 o 9. Por ejemplo, el adhesivo de crepado puede tener un pH de 2 a 8,5, 2 a 8, 2,3 a 5,5, 3,5 a 4,5, 4 a 6, 4 a 8, 3 a 7 o 5 a 7. En otro ejemplo, el adhesivo de crepado puede tener un pH inferior a 8, inferior a 7,5, inferior a 7, inferior a 6,5, inferior a 6, inferior a 5,5, inferior a 5 o inferior a 4,5. Uno o más ácidos minerales y/o uno o más ácidos orgánicos se pueden mezclar o combinar con el adhesivo de crepado para ajustar el pH del mismo. Los ácidos ilustrativos pueden incluir, pero no se limitan a, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido metanosulfónico, ácido nítrico, ácido fórmico, ácido fosfórico, ácido acético, ácido cítrico, ácido láctico, ácido lactobiónico o cualquier mezcla de los mismos. Las propiedades de rehumectación de la primera resina PAE termoendurecible pueden modificarse por la cantidad y el tipo particular de ácido utilizado para estabilizar la primera resina PAE termoendurecible.

Las resinas PAE termoendurecibles adecuadas se pueden preparar haciendo reaccionar una o más poliamidoaminas y una o más epihalohidrinatas. La resina PAE termoendurecible también puede denominarse la "primera resina PAE termoendurecible". Si el adhesivo de crepado incluye resinas PAE termoendurecibles adicionales, las resinas PAE termoendurecibles adicionales se pueden denominar secuencialmente como la "segunda resina PAE termoendurecible", la "tercera resina PAE termoendurecible", y así sucesivamente. La primera poliamidoamina se puede preparar haciendo reaccionar (1) uno o más primeros ácidos dicarboxílicos y/o uno o más primeros ésteres de un ácido dicarboxílico y (2) una o más primeras poliaminas. La primera poliamina puede incluir grupos de aminas secundarias y/o terciarias. El primer ácido dicarboxílico puede ser un ácido carboxílico dibásico alifático saturado, que a menudo contiene de 3 a 10 átomos de carbono y mezclas de los mismos. Se pueden usar ácidos dicarboxílicos que contienen cadenas de 4 a 8 átomos de carbono, tales como ácido adípico y/o ácido glutárico. Los primeros ácidos dicarboxílicos ilustrativos pueden incluir, entre otros, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido sebácico o cualquier mezcla de los mismos. Los primeros ésteres ilustrativos de ácidos dicarboxílicos pueden incluir, pero no se limitan a, glutarato de dimetilo, glutarato de dietilo, adipato de dimetilo, adipato de dietilo o cualquier mezcla de los mismos. Las primeras epihalohidrinatas ilustrativas pueden incluir, pero no se limitan a, epiclorhidrina, epibromohidrina, epifluorohidrina, epiiodohidrina o cualquier mezcla de las mismas.

La primera poliamina que reacciona con el primer ácido dicarboxílico y/o el primer éster de un ácido dicarboxílico para producir la poliamidoamina puede incluir, pero no se limita a, una o más polialquilenoaminas. Las polialquilenoaminas pueden incluir compuestos de Fórmula (I).



donde x e y son enteros seleccionados independientemente de 2 a 10. Ejemplos específicos de polialquilenoaminas pueden incluir, dietilentriamina (x=2, y=2), trietilentetramina (x=2, y=3), tripropilentetramina (x=3, y=3) tetraetilenpentamina (x=2, y=4), y pentaetilenhexamina (x=2, y=5). Otros ejemplos de poliaminas pueden incluir metil bis(3-aminopropil)-amina, dipropilentriamina, bis(hexametilen)triamina, bis-2-hidroxietil etilendiamina. La poliamidoamina puede incluir uno o más grupos de aminas secundarias. Por ejemplo, la poliamidoamina puede incluir uno o más grupos de aminas secundarias derivados de una polialquilenoamina.

La primera poliamina puede ser o incluir una mezcla de dos o más poliaminas. Si la primera poliamina incluye dos o más poliaminas, cada poliamina puede estar presente en la misma concentración o en diferentes concentraciones una con respecto a la otra. Por ejemplo, la primera poliamina puede incluir dos poliaminas en una relación en peso de 99:1, 90:10, 80:20, 70:30, 60:40, 50:50, 40:60, 30:70, 20:80, 10:90 o 1:99 una con respecto a la otra. De manera similar, si se mezclan tres o más poliaminas, las tres o más poliaminas pueden estar presentes en cualquier relación una con respecto a la otra.

La poliamidoamina del primer ácido dicarboxílico y la primera poliamina se pueden preparar calentando una mezcla de los reactivos a una temperatura de 110 °C a 250 °C. Por ejemplo, la mezcla del ácido dicarboxílico y la poliamina se puede calentar a una temperatura desde un mínimo de 110 °C, 125 °C, 140 °C hasta un máximo de 160 °C, 175 °C, 190 °C o 200 °C a presión atmosférica.

Al llevar a cabo la reacción entre la primera poliamina y el primer ácido dicarboxílico, la cantidad del primer ácido dicarboxílico puede ser suficiente para reaccionar sustancialmente por completo con los grupos de aminas primarias de la polialquilenoamina, pero insuficiente para reaccionar sustancialmente con los grupos de aminas secundarias de poliamina. La relación molar de la primera poliamina al primer ácido dicarboxílico puede ser desde un mínimo de 0,8:1, 0,85:1, 0,9:1, 0,95:1 o 1:1 hasta un máximo de 1:1, 1,05:1, 1,1:1, 1,2:1, 1,3:1 o 1,4:1. Por ejemplo, la relación molar de la primera poliamina al primer ácido dicarboxílico puede ser 0,8:1 a 1,4:1, 0,9:1 a 1,2:1, 0,9:1 a 1:1, 1:0,95 a 1:1,05, 1:0,9 a 1:1,1, 1:0,85 a 1:1,1, o 0,95:1 a 1,05:1.

Si la reacción entre la primera poliamina y el primer ácido dicarboxílico se lleva a cabo a presión reducida, la temperatura de reacción puede reducirse a 75 °C a 150 °C. El tiempo de reacción puede depender, al menos en parte, de la temperatura y/o presión y generalmente puede ser de 0,5 horas a 4 horas. La reacción se puede continuar hasta el completamiento sustancial. La reacción entre la primera poliamina y el primer ácido dicarboxílico puede producir agua como subproducto, que puede eliminarse por destilación. Al final de la reacción, el producto resultante se puede disolver o dispersar en agua para proporcionar cualquier concentración deseada, tal como una resina de poliamidoamina acuosa que tiene 50% en peso de sólidos totales de resina.

Cuando se usa un primer éster de un ácido dicarboxílico en lugar de ácido dicarboxílico para la reacción con la poliamina, la prepolimerización se puede realizar a una temperatura más baja, como 100 °C a 175 °C a presión atmosférica. En este caso, el subproducto puede ser un alcohol, el tipo de alcohol depende de la identidad del diéster. Por ejemplo, si se usa un éster dimetílico como un reactivo, el subproducto de alcohol puede ser metanol. En otro ejemplo, si se usa un éster dietílico como reactivo, el subproducto de alcohol puede ser etanol. La relación molar entre la primera poliamina y el primer diéster puede ser la misma que la relación entre la primera poliamina y el primer ácido dicarboxílico. Si la reacción entre la polialquilenoamina y el diéster se lleva a cabo a presión reducida, la temperatura de reacción puede reducirse a 75 °C a 150 °C.

La primera poliamidoamina que se puede usar para producir la primera resina PAE termoendurecible se puede producir en condiciones que conduzcan a la formación de una composición prepolimérica que tenga un peso molecular promedio en peso (en Daltons) de 10.000 y hasta 300.000. Por ejemplo, la poliamidoamina puede tener un peso molecular promedio

en peso desde un mínimo de 10.000, 20.000, 25.000, 30.000, 40.000 o 50.000 hasta un máximo de 65.000, 75.000, 100.000, 200.000, 250.000, 275.000 o 300.000.

5 Como saben los expertos en la técnica, los pesos moleculares de la resina, por ejemplo, el peso molecular promedio en peso, el peso molecular promedio en número y el peso molecular promedio z, se pueden determinar usando cromatografía de permeación en gel (GPC). Un método GPC adecuado puede usar tetrahidrofurano como un disolvente/diluyente y un sistema de dos columnas cromatográficas C mixtas que preceden a una columna de gel PL de 500 Angstroms, todas disponibles en Resin Laboratories (ahora parte de Varian, Inc.). La disposición de la columna se puede calibrar utilizando un intervalo de patrones de poliestireno. Para determinar el peso molecular de una muestra de resina particular, la muestra puede inyectarse junto con poliestireno que tiene un peso molecular de 250.000 y tolueno como patrón interno. Se puede utilizar un detector de absorbancia modelo 759A de Applied Biosystems para monitorear la salida de la columna y ayudar a la determinación del peso molecular. Los expertos en la técnica entienden bien el método para determinar el peso molecular de una muestra de resina y pueden utilizarse convenientemente otras configuraciones y materiales de referencia.

15 Para producir la primera resina PAE termoendurecible, la cantidad de la primera epihalohidrina que reaccionó con la primera poliamidoamina puede controlarse o limitarse. Por ejemplo, la relación molar de la primera poliamidoamina a la primera epihalohidrina puede ser desde un mínimo de 0,75:1, 0,8:1, 0,85:1, 0,9:1, 0,95:1 o 1:1 hasta un máximo de 1,2:1, 1,4:1, 1,6:1, 1,8:1 o 2:1. En otro ejemplo, la relación molar de la primera poliamidoamina a la primera epihalohidrina puede ser de 0,75:1 a 2:1, 0,9:1 a 1,1:1, 0,8:1 a 1,5:1, 1,1:1 a 1,7:1, 1,4:1 a 1,9:1, o 0,95:1 a 1,7:1.

20 La primera resina PAE termoendurecible puede tener una relación molar de la primera epihalohidrina a los grupos de aminas secundarias en la primera poliamidoamina (moles de epihalohidrina a moles de grupos de aminas secundarias) desde un mínimo de 0,002:1, 0,004:1, 0,006:1, 0,008:1, o 0,01:1 hasta un máximo de 0,03:1, 0,05:1, 0,07:1, 0,08:1, o 0,1:1. Por ejemplo, la primera resina PAE termoendurecible puede tener una relación molar de la primera epihalohidrina a los grupos de aminas secundarias en la poliamidoamina de 0,002:1 a 0,1:1, 0,03:1 a 0,007:1, 0,005:1 a 0,06:1, 0,008:1 a 0,015:1, 0,009:1 a 0,09:1. En otro ejemplo, la primera resina PAE termoendurecible puede tener una relación molar de la primera epihalohidrina a los grupos de aminas secundarias en la primera poliamidoamina de al menos 0,002:1, al menos 0,003:1, al menos 0,004:1, al menos 0,005:1, al menos 0,006:1, al menos 0,007:1, al menos 0,008:1, al menos 0,009:1, al menos 0,01:1, al menos 0,015:1, al menos 0,02:1, al menos 0,025:1, o al menos 0,03:1 y hasta 0,05:1, 0,07:1, 0,09:1 o 0,1:1.

25 La primera poliamidoamina se puede hacer reaccionar con la primera epihalohidrina a una temperatura desde un mínimo de 0 °C, 10 °C, 20 °C, 25 °C, 30 °C o 35 °C hasta un máximo de 60 °C, 70 °C, 80 °C, 90 °C o 100 °C. La reacción entre la primera poliamidoamina y la primera epihalohidrina se puede llevar a cabo como una solución acuosa para moderar o controlar la reacción. Aunque no es necesario, se puede hacer un ajuste del pH para aumentar o disminuir la tasa de reticulación residual.

35 La reacción entre la primera poliamidoamina y la primera epihalohidrina se puede llevar a cabo hasta alcanzar una viscosidad de C o superior en la escala Gardener-Holdt de una solución de sólidos al 20% a una temperatura de 25 °C. El grado de reacción entre la primera poliamidoamina y la primera epihalohidrina puede controlarse de modo que la poliamidoamina solo reaccione parcialmente con la epihalohidrina. La viscosidad, medida con un viscosímetro Brookfield, para una solución de 15% en peso de sólidos generalmente puede limitarse para no exceder 150 centipoise (cP) (aproximadamente FG en la escala Gardner Holdt) a una temperatura de 25 °C. La viscosidad Brookfield de la solución de 15% en peso de sólidos puede ser de al menos 5 cP (una viscosidad de A4 en la escala Gardner Holdt) a una temperatura de 25 °C. Por ejemplo, la viscosidad Brookfield de la solución de 15% en peso de sólidos puede estar entre 10 cP y 60 cP (una viscosidad de A3 a AB en la escala Gardner Holdt) a una temperatura de 25 °C. En otro ejemplo, la viscosidad Brookfield de la solución de 15% en peso de sólidos puede ser de 12 cP a 25 cP (una viscosidad de A3 a A2 en la escala Gardner Holdt) a una temperatura de 25 °C. Preferiblemente, la reacción se puede controlar de manera que no progrese más allá del punto donde la viscosidad, medida con un viscosímetro Brookfield, de una solución de 20% de sólidos a una temperatura de 25 °C alcanza 25 cP a 45 cP (una viscosidad de A2 a A1a en la escala Gardner Holdt). En otro ejemplo, la reacción puede controlarse de modo que una solución de 20% de sólidos a una temperatura de 25 °C tenga una viscosidad de 35 cP o menos, o 30 cP o menos, o 25 cP o menos (una viscosidad de A2-A1 en la escala Gardner Holdt).

40 Cuando se alcanza la viscosidad deseada, se puede añadir suficiente agua para ajustar el contenido de sólidos de la primera resina PAE termoendurecible a una cantidad deseada. Por ejemplo, la primera resina PAE termoendurecible puede tener una concentración de sólidos desde un mínimo de 5% en peso, 10% en peso o 15% en peso hasta un máximo de 20% en peso, 30% en peso, 40% en peso, 60% en peso, 80 % en peso, 90% en peso o 95% en peso. La primera resina PAE termoendurecible se puede enfriar a una temperatura de 25 °C. En otro ejemplo, la primera resina PAE termoendurecible puede tener una concentración de sólidos desde un mínimo de 8% en peso, 10% en peso, 12% en peso o 14% en peso hasta un máximo de 22% en peso, 25% en peso, 27% en peso, o 30 % en peso. En otro ejemplo, la primera resina PAE termoendurecible puede estar en forma de una dispersión, suspensión o solución acuosa y tener una concentración de sólidos mayor que 20% en peso al 50% en peso.

45 La capacidad de la primera resina PAE termoendurecible (y cualquier otra resina PAE termoendurecible, como una

segunda resina PAE termoendurecible) para resistir la gelificación se puede controlar añadiendo suficiente ácido para reducir el pH a menos de 8, menos de 7,5, menos de 7, menos de 6,5, menos de 6, menos de 5,5, menos de 5, menos de 4,5 o menos de 4. Los ácidos ilustrativos pueden incluir, entre otros, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido metanosulfónico, ácido nítrico, ácido fórmico, ácido fosfórico, ácido acético o cualquier mezcla de los mismos. Las propiedades de rehumectación de la primera resina PAE termoendurecible se pueden modificar por la cantidad y el tipo particular de ácido utilizado para estabilizar la primera resina PAE termoendurecible.

El peso molecular promedio en peso de la primera resina PAE termoendurecible puede ser desde un mínimo de 800.000, 825.000, 850.000, 875.000, 900.000 o 950.000 hasta un máximo de 1.000.000, 1.050.000, 1.100.000, 1.150.000 o 1.200.000. Por ejemplo, el peso molecular promedio en peso de la resina termoendurecible puede ser de 800.000 a 1.200.000, 820.000 a 1.100.000, 825.000 a 975.000, 900.000 a 1.150.000, 1.000.000 a 1.200.000, o 850.000 a 1.150.000. En otro ejemplo, la primera resina PAE termoendurecible puede tener un peso molecular promedio en peso de al menos 800.000, al menos 825.000, al menos 850.000, al menos 875.000, al menos 900.000, al menos 9.250.000, al menos 950.000, al menos 975.000, a al menos 1.000.000, o al menos 1.050.000 y hasta 1.100.000, 1.125.000, 1.150.000, 1.175.000 o 1.200.000.

La reactividad de la primera resina PAE termoendurecible se puede expresar como la relación de moles de grupos reactivos por mol de la primera resina PAE termoendurecible. Los grupos reactivos en la primera resina PAE termoendurecible pueden ser o incluir un grupo azetidinio, grupos halo colgantes tales como grupos cloro, o ambos. La relación de los moles de grupos reactivos por mol de la primera resina PAE termoendurecible puede ser desde un mínimo de 2:1, 5:1, 10:1, 25:1, 50:1, 75:1, 100:1, 125:1 o 150:1 hasta un máximo de 200:1, 250:1, 300:1, 350:1, 400:1, 450:1, 475:1 o 500:1. Por ejemplo, la relación de los moles de grupos reactivos por mol de la primera resina PAE termoendurecible puede ser de 2:1 a 500:1, 40:1 a 180:1, 80:1 a 260:1, 120:1 a 320:1, 260:1 a 380:1, 320:1 a 440:1, 360:1 a 480:1, o 410:1 a 500:1. En otro ejemplo, la relación molar de los grupos reactivos a moles de la primera resina PAE termoendurecible puede ser al menos 2:1, al menos 10:1, al menos 30:1, al menos 60:1, al menos 80:1, al menos 100:1, al menos 120:1, al menos 140:1, al menos 160:1, al menos 180:1, al menos 200:1, al menos 220:1, al menos 240:1, o al menos mínimo 260:1 y hasta 300:1, 350:1, 400:1, 450:1 o 500:1.

La primera resina PAE termoendurecible puede tener una viscosidad desde un mínimo de 5 cP, 10 cP, 20 cP, 40 cP o 60 cP hasta un máximo de 100 cP, 125 cP, 150 cP, 175 cP o 200 cP a una temperatura de 25 °C. Por ejemplo, la primera resina PAE termoendurecible puede tener una viscosidad desde un mínimo de 5 cP, 10 cP, 20 cP, 40 cP o 60 cP hasta un máximo de 100 cP, 125 cP, 150 cP, 175 cP o 200 cP a una temperatura de 25 °C y una concentración de sólidos del 15% en peso. La viscosidad de la primera resina PAE termoendurecible y otras resinas PAE se puede medir usando un viscosímetro Brookfield a una temperatura de 25 °C. Por ejemplo, el viscosímetro Brookfield puede equiparse con un pequeño adaptador de muestra, como un adaptador de 10 ml, y el husillo apropiado para maximizar el par, como un husillo no. 31.

La primera resina PAE termoendurecible puede tener una funcionalidad de halógeno covalente y halógeno iónico medible y exhibir un cambio notable en las propiedades cuando se calienta a una temperatura de 105 °C a 150 °C. En la primera resina PAE termoendurecible, la epihalohidrina puede reaccionar solo parcialmente, de modo que uno de los dos sitios reactivos de la epihalohidrina permanezca disponible para una reacción adicional. En el contexto de la epiclorhidrina, los dos sitios reactivos son el resto epóxido y el resto cloruro de alquilo. En la primera resina PAE termoendurecible puede haber algunas reticulaciones entre las cadenas de resina y algunos residuos colgantes de halohidrina reactiva a lo largo de la cadena principal de la primera resina PAE termoendurecible. Por ejemplo, puede haber un nivel medible de halógeno covalente, como el cloro, debido a y en proporción a los grupos de halohidrina colgantes.

La primera resina PAE termoendurecible puede tener un nivel latente de reactividad en función de la funcionalidad de halohidrina colgante. Como su nombre lo indica, la primera resina PAE termoendurecible puede ser auto reticulable o termoendurecible sin necesidad de ningún catalizador, reticulador u otro compuesto adicional. La primera resina PAE termoendurecible generalmente puede incluir restos de aminas secundarias o terciarias y grupos reactivos de halohidrina presentes en la misma molécula y/o en diferentes moléculas. Los restos de aminas terciarias se encuentran donde hay reticulaciones existentes.

Cuando se calienta la primera resina PAE termoendurecible, los restos de halohidrina colgantes pueden reaccionar con restos de aminas secundarias para convertirlas en aminas terciarias, aumentando así el peso molecular de la resina. La solución acuosa de la primera resina PAE termoendurecible se puede tratar con cualquier cantidad de ácidos orgánicos o inorgánicos para impartir diferentes características de resistencia al agua a las películas secas de la resina. Los ácidos típicos empleados pueden incluir, pero no se limitan a, ácidos sulfúrico, fosfórico, fórmico, clorhídrico o acético, o cualquier mezcla de los mismos. Debido a su reactividad latente, el peso molecular de la primera resina PAE termoendurecible puede modificarse de manera controlada, lo que puede usarse para ajustar su solubilidad en agua y su rendimiento adhesivo como parte del adhesivo de crepado.

Cuando la primera epihalohidrina es epiclorhidrina, la primera resina PAE termoendurecible puede tener una concentración total de cloro desde un mínimo de 0,1% en peso, 0,5% en peso, 1% en peso, 1,5% en peso, 2% en peso, 2,5% en peso o 3% en peso hasta un máximo de 5% en peso, 6% en peso, 7% en peso, 8% en peso, 9% en peso, o 10% en peso basado en el contenido de sólidos de la primera resina PAE termoendurecible. La concentración de cloro puede

incluir cloro iónico (cloro unido mediante enlaces cruzados) y cloro covalente (halohidrina colgante).

5 Cuando la primera epihalohidrina es epiclorhidrina, la relación (ya sea en base molar o en peso) del cloro covalente (halohidrina colgante) al cloro iónico (unido al cloro mediante enlaces cruzados) en la primera resina PAE termoendurecible puede ser de 0,01:1 a 100:1. Por ejemplo, la relación del cloro covalente al cloro iónico puede ser 0,05:1 a 10:1, 0,05:1 a 7,5:1, 0,05:1 a 7:1, 0,1:1 a 6:1, 0,2:1 a 5:1, 0,25:1 a 2,5:1, o 0,5:1 a 1,5:1.

10 Cuando la primera epihalohidrina es epiclorhidrina, la primera resina PAE termoendurecible puede tener un contenido de cloro covalente desde un mínimo de 0,02% en peso, 0,05% en peso, 0,1% en peso, 0,5% en peso, 1% en peso, 1,5% en peso, 2% en peso, 2,5% % en peso, o 3% en peso hasta un máximo de 5% en peso, 6% en peso, 7% en peso, 8% en peso, 9% en peso, o 10% en peso basado en el contenido total de sólidos de la primera resina PAE termoendurecible. Por ejemplo, la primera resina PAE termoendurecible puede tener una concentración de cloro covalente desde un mínimo de 0,01% en peso, 0,05% en peso, 0,1% en peso, 0,3% en peso o 0,5% en peso hasta un máximo de 1% en peso, 1,2% en peso, 1,35% en peso, 1,4% en peso o 1,5% en peso basado en el contenido total de sólidos de la primera resina PAE termoendurecible.

15 Cuando la primera epihalohidrina es epiclorhidrina, la primera resina PAE termoendurecible puede tener una concentración de cloro iónico desde un mínimo de 0,05% en peso, 0,1% en peso, 0,3% en peso, 0,5% en peso, o 0,7% en peso hasta un máximo de 1% en peso, 1,2% en peso, 1,35% en peso, 1,4% en peso, o hasta 1,5% en peso. En una o más realizaciones, la primera resina PAE termoendurecible puede tener un contenido de cloro total de 0,1% en peso a 8% en peso y un contenido de cloro covalente de 0,1% en peso a 6% en peso basado en el contenido de sólidos totales de la primera resina PAE termoendurecible.

20 La primera resina PAE termoendurecible puede estar libre de aminas secundarias. La primera resina PAE termoendurecible puede tener una concentración de amina secundaria desde un mínimo de 0,01 mmol, 0,05 mmoles, 0,07 mmoles, 0,1 mmoles, 0,15 mmoles, 0,2 mmoles, 0,3 mmoles, 0,4 mmoles, 0,5 mmoles, 0,7 mmoles, 0,8 mmoles, 0,9 mmoles, o 1 mmol hasta un máximo de 2 mmoles, 2,5 mmoles, 3 mmoles, 3,5 mmoles, 4 mmoles, 4,5 mmoles, o 5 mmoles por gramo de la primera resina PAE termoendurecible. Por ejemplo, la primera resina PAE termoendurecible puede tener una concentración de amina secundaria de 0,02 mmoles a 0,14 mmoles, 0,05 mmoles a 0,2 mmoles, 0,06 mmoles a 0,22 mmoles, 0,2 mmoles a 0,3 mmoles, 0,14 mmoles a 0,38 mmoles, 0,32 mmoles a 0,6 mmoles, 0,5 mmoles a 1,5 mmoles, 1,3 mmoles a 2,8 mmoles, 1,6 mmoles a 3,4 mmoles, 2,2 mmoles a 3,6 mmoles, 2,6 mmoles a 4,2 mmoles, 3,2 mmoles a 4,8 mmoles, o 0,01 mmoles a 5 mmoles por gramo del primer PAE termoendurecible resina.

25 La primera resina PAE termoendurecible se puede preparar usando cualquier método deseado. Por ejemplo, simplemente se puede sintetizar una única composición de resina PAE que constituye la primera resina PAE termoendurecible usando una cantidad apropiada de la primera poliamidoamina y la primera epihalohidrina y permitiendo que la reacción continúe hasta que se alcance un equilibrio deseado entre el cloro covalente y el cloro iónico en la primera resina PAE termoendurecible. Alternativamente, se pueden mezclar diferentes resinas PAE que tienen diferentes niveles de cloro covalente y/o cloro iónico para llegar a una composición que tenga el equilibrio deseado entre el cloro covalente y el cloro iónico. Por ejemplo, se puede mezclar una resina de PAE totalmente reticulada en la que el cloro covalente y el cloro iónico son sustancialmente iguales, con una resina de PAE que está ligeramente o no totalmente reticulada, si es que el cloro total se debe sustancialmente o todo al cloro iónico. A la vista de la presente descripción, otras opciones para mezclar resinas PAE dentro del espectro de diferentes niveles de reticulación y diferentes niveles de reactividad serán evidentes para los expertos en la técnica.

30 La primera resina PAE termoendurecible puede tener un aumento en su temperatura de transición vítrea (T_g) después de cada ciclo de calentamiento/enfriamiento con un aumento correspondiente en la adhesión de la película (por Peel Adhesion) y un aumento en su fracción no soluble en agua. Además, el calentamiento suave de una muestra de la primera resina PAE termoendurecible puede exhibir un aumento sustancial en la viscosidad de la solución y/o el peso molecular de la resina con el tiempo, lo que no ocurre con una resina no reactiva, totalmente reticulada. Como tal, la primera resina PAE termoendurecible puede poseer un nivel de adhesión ajustable y/o una resistencia al agua ajustable. El uso de la resina PAE termoplástica puede mejorar significativamente el nivel de adhesión ajustable y/o la resistencia al agua ajustable de la primera resina PAE termoendurecible.

35 La primera resina PAE termoendurecible puede exhibir suficiente reactividad a 0,02 moles a 0,5 moles de grupos reactivos por mol de unidad repetitiva y un peso molecular entre 800.000 y 1.200.000. La concentración de la amina secundaria en la resina PAE termoendurecible puede ser de 0,1 mmoles por gramo a 5 mmoles por gramo de la resina PAE termoendurecible.

40 La rehumectabilidad de la película del adhesivo de crepado puede depender, al menos en parte, del número de grupos hidrofílicos (como las aminas protonadas por gramo de resina) y la facilidad con la que el agua tiene acceso a ellos. El acceso al agua se puede diseñar a través de la longitud y la densidad de las ramificaciones de resina. El número de grupos hidrofílicos es establecido por el ácido dicarboxílico utilizado en la policondensación (adípico y glutárico).

45 La resina PAE termoplástica también puede denominarse como la "primera resina PAE termoplástica". Si el adhesivo de crepado incluye resinas PAE termoplásticas adicionales, las resinas PAE termoplásticas adicionales se pueden denominar

secuencialmente como la "segunda resina PAE termoplástica", la "tercera resina PAE termoplástica", y así sucesivamente. En contraste, las resinas PAE termoendurecibles, la resina PAE termoplástica puede estar libre o no exhibir un cambio sustancial en las propiedades cuando se calienta a una temperatura de 105 °C a 150 °C. La temperatura de transición vítrea (T_g) de la primera resina PAE termoplástica puede permanecer prácticamente sin cambios después de ciclos de calentamiento/enfriamiento repetidos. Las propiedades de la primera resina PAE termoplástica pueden estar, al menos en parte, limitadas por su peso molecular. La primera resina PAE termoplástica esencialmente no puede tener grupos halohidrinados colgantes y, cuando la epihalohidrina utilizada para hacer la primera resina PAE termoplástica es epiclorohidrina, todo el cloruro valorable puede ser de naturaleza iónica. La primera resina PAE termoplástica puede tener una relación de cloro covalente a cloro iónico de menos de 0,1:1, menos de 0,05:1, menos de 0,01:1 o menos de 0,005:1.

Las primeras resinas PAE termoplásticas adecuadas se pueden producir mediante una reacción entre una o más segundas poliamidoaminas y una o más segundas epihalohidrinadas. La relación molar de la segunda poliamidoamina a la segunda epihalohidrina puede ser de un mínimo de 2:1, 3:1, 5:1, 7:1, 10:1 o 15:1 hasta un máximo de 25:1, 35:1, 50:1, 75:1 o 100:1. En otro ejemplo, la relación molar de la segunda poliamidoamina a la segunda epihalohidrina puede ser de 2:1 a 100:1, 4:1 a 20:1, 10:1 a 30:1, 20:1 a 55:1, 30:1 a 65:1, o 45:1 a 85:1.

Los reactivos que se pueden usar para producir la segunda poliamidoamina pueden incluir los discutidos y descritos anteriormente con referencia a la primera resina PAE termoendurecible. La segunda poliamidoamina puede prepararse haciendo reaccionar (1) uno o más segundos ácidos dicarboxílicos y/o uno o más segundos ésteres de ácidos dicarboxílicos y (2) una o más segundas poliaminas. La segunda poliamina puede incluir grupos de aminas secundarias y/o terciarias. El segundo ácido dicarboxílico, el segundo éster de un ácido dicarboxílico y las segundas poliaminas pueden incluir los discutidos y descritos anteriormente con referencia a la preparación de la primera resina PAE termoendurecible. El primer y el segundo ácido dicarboxílico, el primero y el segundo éster de ácidos dicarboxílicos, y la primera y la segunda poliamina pueden ser iguales o diferentes uno con respecto al otro. Como tal, la primera resina PAE termoplástica puede tener una estructura química ramificada similar a la primera resina PAE termoendurecible, pero la primera resina PAE termoplástica puede tener un peso molecular mucho menor.

El peso molecular promedio en peso de la primera resina PAE termoplástica puede ser desde un mínimo de 40.000, 45.000, 50.000, 60.000, 70.000 u 80.000 hasta un máximo de 100.000, 120.000, 140.000, 150.000, 160.000, 170.000, 180.000, 190.000, o 200.000. Por ejemplo, la resina PAE termoplástica puede tener un peso molecular promedio en peso de 40.000 a 200.000, 55.000 a 120.000, 65.000 a 150.000, 110.000 a 180.000, o 125.000 a 190.000. En otro ejemplo, la primera resina PAE termoplástica puede tener un peso molecular promedio en peso de al menos 40.000, al menos 45.000, al menos 50.000, al menos 55.000, al menos 60.000, al menos 70.000, o al menos 80.000 y hasta 100.000, 120.000, 140.000, 150.000, 160.000, 170.000, 180.000, 190.000 o 200.000.

La relación molar de la segunda poliamina al segundo ácido dicarboxílico y/o el segundo éster de un ácido dicarboxílico en la primera resina PAE termoplástica puede ser de un mínimo de 0,8:1, 0,85:1, 0,9:1, 0,95:1, o 1:1 hasta un máximo de 1:1, 1,05:1, 1,1:1, 1,2:1, 1,3:1 o 1,4:1. Por ejemplo, la relación molar de la segunda poliamina al segundo ácido dicarboxílico puede ser de 0,8:1 a 1,4:1, 0,9:1 a 1,2:1, 0,9:1 a 1:1, 1:0,95 a 1:1,05, 1:0,9 a 1:1,1, 1:0,85 a 1:1,1, o 0,95:1 a 1,05:1.

La primera resina PAE termoplástica puede tener una concentración de amina secundaria desde un mínimo de 3 mmoles, 4 mmoles, 4,3 mmoles, 4,5 mmoles, 4,7 mmoles, 5 mmoles, 5,3 mmoles o 5,5 mmoles hasta un máximo de 6 mmoles, 6,3 mmoles, 6,5 mmoles, 6,7 mmoles, 7 mmoles, 7,5 mmoles, 8 mmoles u 8,5 mmoles por gramo de resina PAE termoplástica. Por ejemplo, la primera resina PAE termoplástica puede tener una concentración de amina secundaria de 4 mmoles a 5,4 mmoles, 4,6 mmoles a 6,2 mmoles, mmoles a 6,6 mmoles, 5,8 mmoles a 7,2 mmoles, 6,4 mmoles a 8 mmoles, o 4 mmoles a 8 mmoles por gramo de la primera resina PAE termoplástica.

En una o más realizaciones, una relación del peso molecular promedio en peso de la primera resina PAE termoplástica al peso molecular promedio en peso de la primera resina PAE termoendurecible puede ser desde un mínimo de 0,01:1, 0,1:1, 0,5:1, 1:1, 3:1, 5:1, 10:1 o 15:1 hasta un máximo de 40:1, 50:1, 60:1, 70:1, 80:1, 90:1 o 100:1. Por ejemplo, la relación del peso molecular promedio en peso de la primera resina PAE termoplástica al peso molecular promedio en peso de la primera resina PAE termoendurecible puede ser de 0,7:1 a 10:1, 4:1 a 30:1, 15:1 a 45:1, 35:1 a 65:1, 55:1 a 80:1, 65:1 a 95:1, o 10:1 a 70:1.

La cantidad de la primera resina PAE termoplástica que se puede combinar con la primera resina PAE termoendurecible puede variar en un amplio intervalo y se puede seleccionar para variar las propiedades de la composición adhesiva, tales como insolubilidad, rehumectabilidad, densidad, reticulación, fragilidad y/o pegajosidad del adhesivo de crepado. De esta manera, las propiedades del adhesivo de crepado pueden ajustarse para que el adhesivo de crepado pueda optimizarse para una composición de pulpa de madera y secador dado. La capacidad de controlar estas propiedades físicas permite al operador controlar con mayor precisión las propiedades deseadas del adhesivo de crepado. En efecto, el operador puede regular las propiedades adhesivas de crepado deseadas variando la cantidad de resina PAE termoplástica en relación con la resina PAE termoendurecible. En general, para un grado constante de reticulación por la epihalohidrina, a medida que aumenta la concentración de resina PAE termoplástica, la insolubilidad, la humectabilidad, la densidad y la fragilidad tienden a aumentar y el grado de pegajosidad tiende a disminuir.

La primera resina PAE termoplástica puede atenuar, ajustar o de otra manera controlar, al menos parcialmente, el proceso de alquilación (*por ejemplo*, a través de la formación de reticulaciones por la reacción entre restos de aminas secundarias y restos de halohidrina colgantes) al reaccionar con el halógeno covalente (cloro) de las primeras resinas PAE termoendurecibles. Por lo tanto, la primera resina PAE termoplástica se puede utilizar para controlar el proceso de reticulación. Las primeras resinas PAE termoplásticas adecuadas pueden ser capaces de reaccionar con grupos halo colgantes en la primera resina PAE termoendurecible. Las primeras resinas PAE termoplásticas adecuadas también pueden funcionar como plastificantes para el adhesivo de crepado. La primera resina PAE termoplástica se puede mezclar, integrar o de otra manera combinar con la primera resina PAE termoendurecible, con un adyuvante de liberación, y/o independientemente a la superficie del secador durante el proceso de crepado. También se pueden usar mezclas de diferentes resinas PAE termoplásticas. También se pueden usar otros plastificantes, tales como dietanolamina, trietanolamina, glicerina y/o poliglicerina.

El uno o más agentes rehumectantes pueden ser o incluir, pero no se limitan a, una o más aminas protonadas, una o más poliaminas protonadas, una o más sales de amonio cuaternario, una o más sales de amonio policuaternario, glicerina, una o más sales de un ácido policarboxílico neutralizado con trietanolamina, uno o más fosfatos, cloruro de colina o cualquier mezcla de los mismos. Las aminas protonadas y las poliaminas protonadas ilustrativas pueden incluir, pero no se limitan a, aminas y poliaminas protonadas con uno o más ácidos inorgánicos y/o uno o más ácidos orgánicos, tales como ácido láctico, ácido cítrico, ácido lactobiónico o cualquier mezcla de los mismos. Las sales de amonio cuaternario ilustrativas pueden incluir, pero no se limitan a, cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC). Las sales de amonio policuaternario ilustrativas pueden incluir, pero no se limitan a, cloruro de polidialildimetilamonio (poli-DADMAC). Los fosfatos ilustrativos pueden incluir, pero no se limitan a, ácido fosfórico y/o sales de fosfato.

La cantidad de la primera resina PAE termoendurecible en el adhesivo de crepado puede ser desde un mínimo de 1% en peso, 3% en peso, 5% en peso, 7% en peso, 10% en peso, 15% en peso, 20% en peso o 30% en peso hasta un máximo de 40% en peso, 50% en peso, 55% en peso, 60% en peso, 65% en peso, 70% en peso, 75% en peso u 80% en peso basado en el peso combinado de la primera resina PAE termoendurecible, la primera resina PAE termoplástica y el agente rehumectante. Por ejemplo, el adhesivo de crepado puede incluir la primera resina PAE termoplástica en una cantidad de 5% en peso a 80% en peso, 15% en peso a 45% en peso, 25% en peso a 65% en peso, 45% en peso a 70% en peso, 60% en peso a 80% en peso, o 10% en peso a 60% en peso basado en el peso combinado de la primera resina PAE termoendurecible, la primera resina PAE termoplástica y el agente rehumectante.

La cantidad de la primera resina PAE termoplástica en el adhesivo de crepado puede ser desde un mínimo de 1% en peso, 3% en peso, 5% en peso, 7% en peso, 10% en peso, 15% en peso, 20% en peso o 30% en peso hasta un máximo de 60% en peso, 65% en peso, 70% en peso, 75% en peso, 80% en peso, 85% en peso o 90% en peso basado en el peso combinado de la primera resina PAE termoendurecible, la primera resina PAE termoplástica, y el agente rehumectante. Por ejemplo, el adhesivo de crepado puede incluir la primera resina PAE termoplástica en una cantidad de 3% en peso a 90% en peso, 15% en peso a 45% en peso, 25% en peso a 65% en peso, 45% en peso a 85% en peso, 60% en peso a 90% en peso, o 10% en peso a 70% en peso basado en el peso combinado de la primera resina PAE termoendurecible, la primera resina PAE termoplástica y el agente rehumectante.

La cantidad del agente rehumectante en el adhesivo de crepado puede ser desde un mínimo de 1% en peso, 3% en peso, 5% en peso o 7% en peso hasta un máximo de 15% en peso, 20% en peso, 25% en peso, o 30% en peso, basado en el peso combinado de la primera resina PAE termoendurecible, la primera resina PAE termoplástica y el agente rehumectante. Por ejemplo, el adhesivo de crepado puede incluir de 1% en peso a 30% en peso, 5% en peso a 15% en peso, 2% en peso a 8% en peso, 6% en peso a 20% en peso, 10% en peso a 24% en peso, 16% en peso a 28% en peso, o 18% en peso a 30% en peso del agente rehumectante, basado en el peso combinado de la primera resina PAE termoendurecible, la primera resina PAE termoplástica y el agente rehumectante.

En una o más realizaciones, el adhesivo de crepado puede incluir la primera resina PAE termoendurecible, la primera resina PAE termoplástica y una o más resinas PAE adicionales, donde las resinas PAE adicionales difieren de la primera resina PAE termoendurecible y la primera resina PAE termoplástica. Por ejemplo, la primera resina PAE termoendurecible difiere de la primera resina termoplástica por tener un peso molecular promedio en peso diferente y/o reactividad diferente. La(s) resina(s) PAE adicional(es) también pueden diferir de la primera resina PAE termoendurecible y la primera resina PAE termoplástica en al menos uno del peso molecular promedio en peso y reactividad.

En al menos una realización específica, el adhesivo de crepado puede incluir la primera resina PAE termoendurecible, la primera resina PAE termoplástica y una tercera resina PAE. La tercera resina PAE puede ser una resina PAE termoendurecible o una resina PAE termoplástica. Por ejemplo, el adhesivo de crepado puede incluir la primera resina PAE termoendurecible, la primera resina termoplástica y una segunda resina PAE termoendurecible. La segunda resina PAE termoendurecible puede tener una reactividad, peso molecular o ambos diferentes con respecto a la primera resina PAE termoendurecible. Como tal, puede estar presente una distribución bimodal de los grupos reactivos (basada en los moles de grupos reactivos por mol de resina PAE). En otro ejemplo, el adhesivo de crepado puede incluir la primera resina PAE termoendurecible, la primera resina PAE termoplástica y una segunda resina PAE termoplástica. En otro ejemplo más, el adhesivo de crepado puede incluir la primera resina PAE termoendurecible, la primera resina PAE termoplástica, una segunda resina PAE termoendurecible y una segunda resina PAE termoplástica. En otro ejemplo más, el adhesivo

de crepado puede incluir la primera resina PAE termoendurecible, la primera resina PAE termoplástica, la segunda resina PAE termoendurecible, la segunda resina PAE termoplástica y una tercera resina PAE termoendurecible.

5 La segunda resina PAE termoendurecible puede ser el producto de reacción de una tercera poliamidoamina y una tercera epihalohidrina. La tercera poliamidoamina puede ser un producto de reacción de una tercera poliamina y un tercer ácido dicarboxílico. La tercera epihalohidrina, la tercera poliamina y el tercer ácido dicarboxílico (y/o el tercer éster de un ácido dicarboxílico) pueden incluir los discutidos y descritos anteriormente con referencia a la primera resina PAE termoendurecible. Las cantidades relativas de la tercera epihalohidrina, la tercera poliamina y el tercer ácido dicarboxílico (y/o el tercer éster del ácido dicarboxílico) pueden ser similares a las cantidades discutidas y descritas anteriormente con respecto a la primera resina PAE termoendurecible. Las cantidades particulares de los reactivos usados para preparar la segunda resina PAE termoendurecible pueden depender, al menos en parte, de las propiedades deseadas de la segunda resina PAE termoendurecible.

15 La relación molar de la tercera poliamina al tercer ácido dicarboxílico y/o el tercer éster de un ácido dicarboxílico en la tercera resina PAE puede ser desde un mínimo de 0,8:1, 0,85:1, 0,9:1, 0,95:1, o 1:1 hasta un máximo de 1:1, 1,05:1, 1,1:1, 1,2:1, 1,3:1 o 1,4:1. Por ejemplo, la relación molar de la tercera poliamina al tercer ácido dicarboxílico puede ser 0,8:1 a 1,4:1, 0,9:1 a 1,2:1, 0,9:1 a 1:1, 1:0,95 a 1:1,05, 1:0,9 a 1:1,1, 1:0,85 a 1:1,1, o 0,95:1 a 1,05:1.

20 La segunda resina PAE termoendurecible puede tener una concentración de amina secundaria desde un mínimo de 4 mmoles, 4,3 mmoles, 4,5 mmoles, 4,7 mmoles, 5 mmoles, 5,3 mmoles o 5,5 mmoles hasta un máximo de 6 mmoles, 6,3 mmoles, 6,5 mmoles, 6,7 mmoles, 7 mmoles, 7,5 mmoles u 8 mmoles por gramo de la segunda resina PAE termoendurecible. Por ejemplo, la segunda resina PAE termoendurecible puede tener una concentración de amina secundaria de 4 mmoles a 5,4 mmoles, 4,6 mmoles a 6,2 mmoles, 5,2 mmoles a 6,6 mmoles, 5,8 mmoles a 7,2 mmoles, 6,4 mmoles a 8 mmoles, o 4 mmoles a 8 mmol por gramo de la segunda resina PAE termoendurecible.

25 El peso molecular promedio en peso de la segunda resina PAE termoendurecible puede ser desde un mínimo de 150.000, 155.000, 160.000, 165.000, 170.000 o 180.000 hasta un máximo de 200.000, 210.000, 220.000, 230.000, 240.000, 250.000, 300.000, 350.000, 400.000, 450.000, 500.000, 550.000, 600.000, 650.000, 700.000, 750.000, u 800.000. Por ejemplo, el peso molecular promedio en peso de la segunda resina termoendurecible puede ser 150.000 a 250.000, 155.000 a 185.000, 175.000 a 210.000, 165.000 a 225.000, 195.000 a 235.000, 210.000 a 245.000, 225.000 a 425.000, 325.000 a 575.000, 410.000 a 625.000, 475.000 a 740.000, 525.000 a 675.000, 625.000 a 775.000, o 675.000 a 800.000. En otro ejemplo, la segunda resina PAE termoendurecible puede tener un peso molecular promedio en peso de al menos 150.000, al menos 155.000, al menos 160.000, al menos 165.000, al menos 170.000, al menos 175.000, al menos 180.000, al menos 190.000, a al menos 200.000, al menos 210.000, al menos 225.000, o al menos 240.000 y hasta 250.000, 300.000, 400.000, 500.000, 600.000, 700.000 u 800.000.

35 La segunda resina PAE termoendurecible puede tener una relación molar de la tercera epihalohidrina a los grupos de aminas secundarias en la tercera poliamidoamina (moles de epihalohidrina a moles de grupos de aminas secundarias) desde un mínimo de 0,5:1, 0,53:1, 0,55:1, 0,57:1, o 0,6:1 hasta un máximo de 0,65:1, 0,66:1, 0,67:1, 0,68:1, 0,69:1, o 0,7:1. Por ejemplo, la segunda resina PAE termoendurecible puede tener una relación molar de la tercera epihalohidrina a los grupos de aminas secundarias en la tercera poliamidoamina de 0,5:1 a 0,7:1, 0,55:1 a 0,65:1, 0,6:1 a 0,7:1, 0,58:1 a 0,64:1, o 0,58:1 a 0,67:1. En otro ejemplo, la segunda resina PAE termoendurecible puede tener una relación molar de la tercera epihalohidrina a los grupos de aminas secundarias en la tercera poliamidoamina de al menos 0,5:1, al menos 0,53:1, al menos 0,55:1, al menos 0,57:1, o al menos 0,6:1 y hasta 0,62:1, 0,64:1, 0,66:1, 0,68:1 o 0,7:1.

40 La reactividad de la segunda resina PAE termoendurecible se puede expresar como la relación de moles de grupos reactivos por mol de la segunda resina PAE termoendurecible. La relación de los moles de grupos reactivos por mol de la segunda resina PAE termoendurecible puede ser de un mínimo de 500:1, 510:1, 520:1, 530:1, 540:1, 550:1, 560:1, 570:1 o 580:1 hasta un máximo de 610:1, 620:1, 640:1, 650:1, 665:1, 675:1, 685:1 o 700:1. Por ejemplo, la relación de los moles de grupos reactivos por mol de la segunda resina PAE termoendurecible puede ser de 500:1 a 700:1, 525:1 a 615:1, 545:1 a 635:1, 565:1 a 600:1, 515:1 a 585:1, 575:1 a 680:1, 615:1 a 680:1, o 590:1 a 670:1. En otro ejemplo, la relación molar de los grupos reactivos a moles de la primera resina PAE termoendurecible puede ser al menos 500:1, al menos 515:1, al menos 535:1, al menos 555:1, al menos 565:1, al menos 580:1, al menos 590:1, al menos 600:1, al menos 610:1, al menos 615:1, al menos 620:1, al menos 630:1, al menos 640:1, o al menos mínimo 650:1 y hasta 660:1, 670:1, 680:1, 690:1 o 700:1. Los grupos reactivos en la primera resina PAE termoendurecible pueden ser o incluir un grupo azetidinio, grupos halo colgantes tales como grupos cloro, o ambos.

45 La segunda resina PAE termoendurecible puede tener una viscosidad desde un mínimo de 5 cP, 10 cP, 20 cP, 40 cP o 60 cP hasta un máximo de 100 cP, 125 cP, 150 cP, 175 cP o 200 cP a una temperatura de 25 °C. Por ejemplo, la segunda resina PAE termoendurecible puede tener una viscosidad desde un mínimo de 5 cP, 10 cP, 20 cP, 40 cP o 60 cP hasta un máximo de 100 cP, 125 cP, 150 cP, 175 cP o 200 cP a una temperatura de 25 °C y una concentración de sólidos del 15% en peso.

50 La segunda resina PAE termoendurecible puede tener un pH de 2,5, 3, 3,5 o 4 a 4,5, 5, 5,5, 6, 6,5, 7 u 8. Los ácidos ilustrativos que pueden usarse para ajustar el pH de la segunda resina PAE termoendurecible pueden incluir, entre otros, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido metanosulfónico, ácido nítrico, ácido fórmico, ácido fosfórico, ácido acético o

cualquier mezcla de los mismos. Las propiedades de rehumectación de la segunda resina PAE termoendurecible se pueden modificar por la cantidad y el tipo particular de ácido utilizado para estabilizar la segunda resina PAE termoendurecible.

5 La cantidad de la segunda resina PAE termoendurecible en el adhesivo de crepado puede ser desde un mínimo de 1% en peso, 3% en peso, 5% en peso, 7% en peso, 10% en peso, 15% en peso, 20% en peso o 30% en peso hasta un máximo de 40% en peso, 50% en peso, 55% en peso, 60% en peso, 65% en peso, 70% en peso, 75% en peso u 80% en peso, basado en el peso combinado de la primera resina PAE termoendurecible, la primera resina PAE termoplástica, el agente rehumectante y la segunda resina PAE termoendurecible.

10 La segunda resina PAE termoplástica puede ser el producto de reacción de una cuarta poliamidoamina y una cuarta epihalohidrina. La cuarta poliamidoamina puede ser un producto de reacción de una cuarta poliamina y un cuarto ácido dicarboxílico. La cuarta epihalohidrina, la cuarta poliamina y el cuarto ácido dicarboxílico (y/o el cuarto éster de un ácido dicarboxílico) pueden incluir los discutidos y descritos anteriormente con referencia a la primera resina PAE termoendurecible. Cuando el adhesivo de crepado incluye la primera PAE termoplástica y la segunda PAE termoplástica, el adhesivo de crepado puede tener una distribución bimodal del peso molecular del componente termoplástico.

15 La segunda resina PAE termoplástica puede tener un peso molecular promedio en peso desde un mínimo de 200.000, 250.000, 300.000, 350.000, 400.000, 450.000 o 500.000 hasta un máximo de 1.000.000, 1.250.000, 1.500.000, 1.750.000, 2.000.000, 2.250.000, 2.500.000, 2.750.000 o 3.000.000. Por ejemplo, la segunda resina PAE termoplástica puede tener un peso molecular promedio en peso de 200.000 a 3.000.000, 275.000 a 1.300.000, 475.000 a 975.000, 550.000 a 1.200.000, 825.000 a 1.700.000, 1.400.000 a 2.300.000, 1.800.000 a 2.600.000, 1.950.000 a 2.850.000, o 2.300.000 a 3.000.000. En otro ejemplo, la segunda resina PAE termoplástica puede tener un peso molecular promedio en peso de al menos 200.000, al menos 250.000, al menos 300.000, al menos 350.000, al menos 400.000, al menos 450.000, o al menos 500.000 y hasta 1.000.000, 1.250.000, 1.500.000, 1.750.000, 2.000.000, 2.250.000, 2.500.000, 2.750.000 o 3.000.000.

20 La relación molar de la cuarta poliamina al cuarto ácido dicarboxílico y/o el cuarto éster de un ácido dicarboxílico en la cuarta resina PAE puede ser desde un mínimo de 0,8:1, 0,85:1, 0,9:1, 0,95:1, o 1:1 hasta un máximo de 1:1, 1,05:1, 1,1:1, 1,2:1, 1,3:1 o 1,4:1. Por ejemplo, la relación molar de la cuarta poliamina al tercer ácido dicarboxílico puede ser 0,8:1 a 1,4:1, 0,9:1 a 1,2:1, 0,9:1 a 1:1, 1:0,95 a 1:1,05, 1:0,9 a 1:1,1, 1:0,85 a 1:1,1, o 0,95:1 a 1,05:1.

25 La segunda resina PAE termoplástica puede tener una concentración de amina secundaria desde un mínimo de 4 mmoles, 4,3 mmoles, 4,5 mmoles, 4,7 mmoles, 5 mmoles, 5,3 mmoles o 5,5 mmoles hasta un máximo de 6 mmoles, 6,3 mmoles, 6,5 mmoles, 6,7 mmoles, 7 mmoles, 7,5 mmoles u 8 mmoles por gramo de la segunda resina PAE termoplástica. Por ejemplo, la segunda resina PAE termoplástica puede tener una concentración de amina secundaria de 4 mmoles a 5,4 mmoles, 4,6 mmoles a 6,2 mmoles, 5,2 mmoles a 6,6 mmoles, 5,8 mmoles a 7,2 mmoles, 6,4 mmoles a 8 mmoles, o 4 mmoles a 8 mmol por gramo de la segunda resina PAE termoplástica.

30 La cantidad de la segunda resina PAE termoplástica en el adhesivo de crepado puede ser desde un mínimo de 1% en peso, 3% en peso, 5% en peso, 7% en peso, 10% en peso, 15% en peso, 20% en peso o 30% en peso hasta un máximo de 60% en peso, 65% en peso, 70% en peso, 75% en peso, 80% en peso, 85% en peso o 90% en peso, basado en el peso combinado de la primera resina PAE termoendurecible, la primera resina PAE termoplástica, el agente rehumectante y la segunda resina termoplástica.

35 La tercera resina PAE termoendurecible puede ser el producto de reacción de una quinta poliamidoamina y una quinta epihalohidrina. La quinta poliamidoamina puede ser un producto de reacción de una quinta poliamina y un quinto ácido dicarboxílico. La quinta epihalohidrina, la quinta poliamina y el quinto ácido dicarboxílico (y/o el quinto éster de un ácido dicarboxílico) pueden incluir los discutidos y descritos anteriormente con referencia a la primera resina PAE termoendurecible. Las cantidades relativas de la quinta epihalohidrina, la quinta poliamina y el quinto ácido dicarboxílico (y/o el quinto éster del ácido dicarboxílico) pueden ser similares a las cantidades discutidas y descritas anteriormente con respecto a la primera resina PAE termoendurecible. Las cantidades particulares de los reactivos utilizados para preparar la tercera resina PAE termoendurecible pueden depender, al menos en parte, de las propiedades deseadas de la tercera resina PAE termoendurecible.

40 La relación molar de la quinta poliamina al quinto ácido dicarboxílico y/o el quinto éster de un ácido dicarboxílico en la tercera resina PAE termoendurecible puede ser de un mínimo de 0,8:1, 0,85:1, 0,9:1, 0,95:1, o 1:1 hasta un máximo de 1,1:1, 1,15:1, 1,2:1, 1,25:1, 1,3:1 o 1,4:1. Por ejemplo, la relación molar de la quinta poliamina al quinto ácido dicarboxílico puede ser 0,83:1 a 0,97:1, 0,88:1 a 1,06:1, 0,92:1 a 1,15:1, 0,95:1,3 a 1,2:1,35, 1,17:1 a 1,28:1, o 0,9 a 1,1.

45 El peso molecular promedio en peso de la tercera resina PAE termoendurecible puede ser desde un mínimo de 600.000, 650.000, 700.000, 750.000, 800.000, 900.000, 950.000, 1.000.000, 1.050.000 o 1.100.000 hasta un máximo de 1.200.000, 1.250.000, 1.300.000, 1.400.000, 1.500.000, 1.600.000, 1.700.000 o 1.800.000. Por ejemplo, el peso molecular promedio en peso de la tercera resina PAE termoendurecible puede ser de 675.000 a 975.000, 750.000 a 950.000, 800.000 a 900.000, 825.000 a 875.000, 825.000 a 860.000, 840.000 a 875.000, 900.000 a 1.350.000, 1.150.000 a 1.650.000, 1.250.000 a 1.550.000, 1.350.000 a 1.750.000, o 1.650.000 a 1.800.000. En otro ejemplo, la tercera resina PAE

termoendurecible puede tener un peso molecular promedio en peso de al menos 700.000, al menos 750.000, al menos 800.000, al menos 850.000, al menos 900.000, al menos 950.000, al menos 1.000.000, al menos 1.050.000, al menos 1.100.000, o al menos 1.200.000 y hasta 1.400.000, 1.500.000, 1.600.000, 1.700.000 o 1.800.000.

5 La tercera resina PAE termoendurecible puede tener una relación molar de la quinta epihalohidrina a los grupos de aminas secundarias en la quinta poliamidoamina (moles de epihalohidrina a moles de grupos de aminas secundarias) desde un mínimo de 0,2:1, 0,25:1, 0,3:1, 0,35:1, o 0,4:1 hasta un máximo de 0,5:1, 0,6:1, 0,65:1, 0,7:1, 0,75:1, o 0,8:1. Por ejemplo, la tercera resina PAE termoendurecible puede tener una relación molar de la quinta epihalohidrina a los grupos de aminas secundarias en la quinta poliamidoamina de 0,2:1 a 0,55:1, 0,3:1 a 0,45:1, 0,35:1 a 0,68:1, 0,4:1 a 0,75:1, o 0,45:1 a 0,7:1.

10 En otro ejemplo, la tercera resina PAE termoendurecible puede tener una relación molar de la quinta epihalohidrina a los grupos de aminas secundarias en la quinta poliamidoamina de al menos 0,3:1, al menos 0,35:1, al menos 0,4:1, al menos 0,45:1, o al menos 0,5:1 y hasta aproximadamente 0,6:1, 0,65:1, 0,7:1, 0,75:1, o 0,8:1.

15 La tercera resina PAE termoendurecible puede estar libre de aminas secundarias. La tercera resina PAE termoendurecible puede tener una concentración de amina secundaria desde un mínimo de 0,01 mmoles, 0,05 mmoles, 0,07 mmoles, 0,1 mmoles, 0,13 mmoles, 0,15 mmoles o 0,15 mmoles hasta un máximo de 0,17 mmoles, 0,2 mmoles, 0,23 mmoles, 0,25 mmoles, 0,27 mmoles, o 0,3 mmoles por gramo de la tercera resina PAE termoendurecible. Por ejemplo, la tercera resina PAE termoendurecible puede tener una concentración de amina secundaria de 0,05 mmoles a 0,14 mmoles, 0,05 mmoles a 0,2 mmoles, 0,08 mmoles a 0,22 mmoles, 0,1 mmoles a 0,22 mmoles, 0,14 mmoles a 0,26 mmoles, 0,18 mmoles a 0,28 mmoles, 0,2 mmol a 0,3 mmoles, 0,14 mmoles a 0,28 mmoles, o 0,05 mmoles a 0,3 mmoles por gramo de la tercera resina PAE termoendurecible.

25 La reactividad de la tercera resina PAE termoendurecible se puede expresar como la relación de moles de grupos reactivos por mol de la tercera resina PAE termoendurecible. La relación de los moles de grupos reactivos por mol de la tercera resina PAE termoendurecible puede ser desde un mínimo de 0,02:1, 0,04:1, 0,06:1, 0,08:1, 0,1:1, 0,13:1, 0,17:1, 0,2:1 o 0,24:1 hasta un máximo de 0,3:1, 0,34:1, 0,38:1, 0,44:1, 0,48:1, 0,52:1, 0,56:1 o 0,6:1. Por ejemplo, la relación de los moles de grupos reactivos por mol de la tercera resina PAE termoendurecible puede ser de 0,025:1 a 0,1:1, 0,07:1 a 0,15:1, 0,1:1 a 0,3:1, 0,1:1 a 0,5:1, 0,15:1 a 0,4:1, 0,2:1 a 0,45:1, 0,3:1 a 0,46:1, o 0,5:1 a 0,6:1. En otro ejemplo, la relación molar de los grupos reactivos a moles de la primera resina PAE termoendurecible puede ser al menos 0,02:1, al menos 0,1:1, al menos 0,15:1, al menos 0,2:1, al menos 0,25:1, al menos 0,3:1, al menos 0,35:1, o al menos 0,4:1 y hasta 0,45:1, 0,5:1, 0,55:1, o 0,6:1. Los grupos reactivos en la primera resina PAE termoendurecible pueden ser o incluir un grupo azetidinio, grupos halo colgantes tales como grupos cloro, o ambos.

35 La tercera resina PAE termoendurecible puede tener una viscosidad desde un mínimo de 30 cP, 40 cP, 50 cP, 60 cP o 70 cP hasta un máximo de 100 cP, 110 cP, 120 cP, 130 cP o 140 cP a una temperatura de 25 °C. Por ejemplo, la tercera resina PAE termoendurecible puede tener una viscosidad desde un mínimo de 30 cP, 40 cP, 50 cP, 60 cP o 70 cP hasta un máximo de 100 cP, 110 cP, 120 cP, 130 cP o 140 cP a una temperatura de 25 °C y una concentración de sólidos de 15% en peso.

40 La tercera resina PAE termoendurecible puede tener un pH desde un mínimo de 2,5, 3, 3,5 o 4 hasta un máximo de 4,5, 5, 5,5, 6, 6,5, 7 u 8. Los ácidos ilustrativos que pueden usarse para ajustar el pH de la tercera resina PAE termoendurecible pueden incluir, entre otros, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido metanosulfónico, ácido nítrico, ácido fórmico, ácido fosfórico, ácido acético o cualquier mezcla de los mismos. Las propiedades de rehumectación de la tercera resina PAE termoendurecible pueden modificarse por la cantidad y el tipo particular de ácido utilizado para estabilizar la tercera resina PAE termoendurecible.

50 La cantidad de la tercera resina PAE termoendurecible en el adhesivo de crepado puede ser desde un mínimo de 2% en peso, 5% en peso, 10% en peso, 12% en peso o 15% en peso hasta un máximo de 30% en peso, 35% en peso, 37% en peso, 40% en peso, 43% en peso, o 45% en peso, basado en el peso combinado de la primera resina PAE termoendurecible, la primera resina PAE termoplástica, el agente rehumectante y la tercera resina PAE termoendurecible. La cantidad de la tercera resina PAE termoendurecible en el adhesivo de crepado puede ser desde un mínimo de 2% en peso, 5% en peso, 10% en peso, 12% en peso o 15% en peso hasta un máximo de 30% en peso, 35% en peso, 37% en peso, 40% en peso, 43% en peso, o 45% en peso, basado en el peso combinado de la primera resina PAE termoendurecible, la primera resina PAE termoplástica, el agente rehumectante y la tercera resina PAE termoendurecible.

55 Cuando el adhesivo de crepado incluye la primera y la segunda resina PAE termoendurecible y la primera y la segunda resina PAE termoplástica, la cantidad de la primera resina PAE termoendurecible puede ser de 5% en peso a 80% en peso, la cantidad de la primera resina PAE termoplástica puede ser de 15% en peso a 90% en peso, la cantidad de la segunda resina PAE termoendurecible puede ser de 1% en peso a 80% en peso, y la cantidad de la segunda resina PAE termoplástica puede ser de 1% en peso a 90% en peso, basado en el peso combinado de la primera y la segunda resina PAE termoendurecible, la primera y la segunda resina PAE termoplástica, y uno o más de los agentes rehumectantes. Por ejemplo, cuando el adhesivo de crepado incluye la primera y la segunda resina PAE termoendurecible y la primera y la segunda resina PAE termoplástica, la cantidad de la primera resina PAE termoendurecible puede ser 3% en peso, 5% en peso, 10% en peso, 15% en peso, o 20% en peso a 50% en peso, 60% en peso, 70% en peso u 80% en peso, la cantidad de la primera resina PAE termoplástica puede ser 10% en peso, 20% en peso, 30% en peso, o 40% en peso a 60% en peso, 70% en peso, 80% en peso o 90% en peso, la cantidad de la segunda resina PAE termoendurecible puede

ser 10% en peso, 20% en peso o 30% en peso a 50% en peso, 60% en peso o 70% en peso y la cantidad de la segunda resina PAE termoplástica puede ser 10% en peso, 20% en peso o 30% en peso a 50% en peso, 60% en peso o 70% en peso, basado en el peso combinado de la primera y la segunda resina PAE termoendurecible, la primera y la segunda resina PAE termoplástica, y uno o más de los agentes rehumectantes.

5

Cuando el adhesivo de crepado incluye la primera, la segunda y la tercera resina PAE termoendurecible y la primera y la segunda resina PAE termoplástica, la cantidad de la primera resina PAE termoendurecible puede ser de 5% en peso a 70% en peso, la cantidad de la primera resina PAE termoplástica puede ser de 15% en peso a 80% en peso, la cantidad de la segunda resina PAE termoendurecible puede ser de 25% en peso a 60% en peso, la cantidad de la segunda resina PAE termoplástica puede ser de 20% en peso a 65% en peso, y la cantidad de la tercera resina PAE termoendurecible puede ser de 2% en peso a 45% en peso, basado en el peso combinado de la primera, la segunda y la tercera resina PAE termoendurecible, la primera y la segunda resina PAE termoplástica y uno o más de los agentes rehumectantes. Por ejemplo, cuando el adhesivo de crepado incluye la primera, la segunda y la tercera resina PAE termoendurecible y la primera y la segunda resina PAE termoplástica, la cantidad de la primera resina PAE termoendurecible puede ser de 5% en peso, 10% en peso, 15% en peso, o 20% en peso a 50% en peso, 60% en peso, 65% en peso o 70% en peso, la cantidad de la primera resina PAE termoplástica puede ser de 15% en peso, 20% en peso, 30% en peso o 40% en peso a 60% en peso %, 70% en peso, 75% en peso u 80% en peso, la cantidad de la segunda resina PAE termoendurecible puede ser de 25% en peso, 30% en peso o 35% en peso a 50% en peso, 55% en peso o 60% en peso, la cantidad de la segunda resina PAE termoplástica puede ser de 20% en peso, 25% en peso, o 30% en peso a 50% en peso, 60% en peso, o 65% en peso, y la cantidad de la tercera resina PAE termoplástica puede ser de 2% en peso %, 3% en peso, 5% en peso, o 10% en peso a 25% en peso, 35% en peso, o 45% en peso, basado en el peso combinado de la primera, segunda y tercera resina PAE termoendurecible, la primera y la segunda resina PAE termoplástica, y uno o más de los agentes rehumectantes.

10

15

20

25

Los métodos adecuados para preparar resinas de poliamidoamina-epihalohidrina pueden incluir los discutidos y descritos, por ejemplo, en las patentes de los Estados Unidos n.º: 2.926.116; 3.058.873; 3.772.076; 5.338.807; la patente EP n.º: EP 0488767; la publicación de solicitud de patente canadiense n.º: CA 979.579; y la publicación de la solicitud de patente de Gran Bretaña n.º: GB 865.727 (A).

30

En una o más realizaciones, los diversos componentes del adhesivo de crepado se pueden disolver, dispersar, suspender, emulsionar o de otra manera añadir o mezclar con agua. Por ejemplo, la cantidad de agua en el adhesivo de crepado puede ser desde un mínimo de 0,1% en peso, 1% en peso, 5% en peso, 10% en peso o 20% en peso hasta un máximo de 50% en peso, 60% en peso, o 70% en peso, basado en el peso combinado de la resina PAE termoendurecible, la resina PAE termoplástica, el agente rehumectante y el agua. En otro ejemplo, el adhesivo de crepado puede incluir 0,1% en peso a 5% en peso, 5% en peso a 15% en peso, 8% en peso a 25% en peso, 15% en peso a 25% en peso, 15% en peso a 30% en peso, 10 % en peso a 25% en peso, 20% en peso a 35% en peso, 20% en peso a 25% en peso, 35% en peso a 55% en peso, 50% en peso a 70% en peso, 55% en peso a 65% en peso, 60% en peso a 65% en peso, 65% en peso a 80% en peso, 70% en peso a 85% en peso, 75% en peso a 90% en peso, 80% en peso a 90% en peso, 85% en peso a 90% en peso, o 80% en peso a 95% en peso de agua, basado en el peso combinado de todas las resinas PAE termoendurecibles, todas las resinas PAE termoplásticas, uno o más de los agentes rehumectantes y agua.

35

40

En una o más realizaciones, el adhesivo de crepado puede incluir opcionalmente uno o más polímeros adicionales. El polímero adicional puede ser natural, sintético o derivado de una fuente natural. Los polímeros adicionales ilustrativos que se pueden incluir en el adhesivo de crepado pueden incluir, pero no se limitan a, alcohol polivinílico, hemicelulosa, polivinilamina, poliacrilamida o cualquier mezcla de los mismos. Si el adhesivo de crepado incluye el (los) polímero(s) adicional(es), la cantidad del polímero adicional presente en el adhesivo de crepado puede ser desde un mínimo de 1% en peso hasta un máximo de 90% en peso, basado en el peso combinado de la primera resina PAE termoendurecible, la primera resina PAE termoplástica, el agente rehumectante y los polímeros adicionales.

45

50

En una o más realizaciones, el adhesivo de crepado puede incluir además uno o más adyuvantes de liberación. Los adyuvantes de liberación adecuados pueden basarse en una imidazolina cuaternaria (por ejemplo, sales de metil y etil sulfato de imidazolina cuaternaria derivadas de ácidos grasos), uno o más aceites minerales, uno o más aceites vegetales, uno o más aceites de silicio, uno o más tensioactivos, uno o más jabones, uno o más polioles, glicoles, glicerol, sorbitol, políglicerina, polietilenglicol, azúcares, oligosacáridos, aceites de hidrocarburos, o cualquier mezcla de los mismos. El adyuvante de liberación de imidazolina cuaternaria se puede suministrar como una mezcla que contiene 90% en peso de imidazolina y 10% en peso de dietilenglicol, que se puede disolver en un disolvente de alto punto de ebullición. Por ejemplo, de 20% en peso a 80% en peso de imidazolina cuaternaria se puede disolver en 80% en peso a 20% en peso de un disolvente. El adyuvante de liberación también puede incluir uno o más aceites minerales, aceites vegetales o una mezcla de los mismos. En una o más realizaciones, el adyuvante de liberación puede ser una dispersión basada en aceite de aceite parafínico, aceite nafténico, un aceite vegetal o cualquier mezcla de los mismos. El coadyuvante de liberación basado en imidazolina en sí mismo puede tener una viscosidad ajustable que puede variarse usando una mezcla de compuestos de alto punto de ebullición como un disolvente para la imidazolina cuaternizada. Otros adyuvantes de liberación adecuados pueden incluir los discutidos y descritos en las patentes de los Estados Unidos n.º: 5.660.687 y 5.833.806.

55

60

65

El adhesivo de crepado también puede incluir uno o más aditivos adicionales. Los aditivos adicionales ilustrativos pueden

incluir, pero no se limitan a, agentes de pegajosidad, tensioactivos, dispersantes, sales que son eficaces para ajustar la dureza del agua, ácidos o bases para ajustar el pH del adhesivo de crepado.

En una o más realizaciones, el adhesivo de crepado se puede aplicar a una superficie de secado. Se puede colocar, poner en contacto, desechar o de otro modo ubicar una banda de fibra celulósica sobre la superficie de secado. La banda de fibra celulósica puede adherirse a la superficie de secado a través del adhesivo de crepado. La banda de fibra celulósica se puede secar al menos parcialmente. La banda de fibra celulósica al menos parcialmente seca puede desprenderse o de otra manera retirarse de la superficie de secado para proporcionar un producto de papel crepado. En una o más realizaciones, la superficie de secado puede ser la superficie de un secador Yankee.

En una o más realizaciones, el adhesivo de crepado puede formarse en la superficie de secado. Por ejemplo, un adhesivo de crepado que incluye la primera resina PAE termoendurecible, la primera resina PAE termoplástica y el agente rehumectante se pueden aplicar a la superficie de secado como una mezcla. En otro ejemplo, el adhesivo de crepado que incluye la primera resina PAE termoendurecible, la primera resina PAE termoplástica y el agente rehumectante se pueden aplicar por separado a la superficie de secado de manera que el adhesivo de crepado se pueda formar en la superficie. Si dos o más componentes del adhesivo de crepado se aplican por separado a la superficie de secado, los dos o más componentes se pueden aplicar en cualquier orden o secuencia uno con respecto al otro o al mismo tiempo uno con respecto al otro. Por ejemplo, una mezcla de la primera resina PAE termoendurecible y el agente rehumectante se puede aplicar a la superficie y la primera resina PAE termoplástica se puede aplicar a la superficie, antes, después o simultáneamente con respecto a la mezcla de la primera resina PAE termoendurecible y el agente rehumectante, para formar el adhesivo de crepado sobre la superficie de secado en lugar de formar el adhesivo de crepado antes de la aplicación a la superficie. En otro ejemplo, un adhesivo de crepado que incluye la primera, la segunda y la tercera resina PAE, la primera y la segunda resina PAE termoplástica, y el agente rehumectante, el adhesivo de crepado puede aplicarse como una mezcla, como componentes individuales o como múltiples mezclas, donde cada una de las múltiples mezclas está libre de al menos uno de los componentes. Por ejemplo, una mezcla de la primera y la segunda resina PAE termoendurecible, la primera y la segunda resina PAE termoplástica, y el agente rehumectante se puede aplicar a la superficie de secado como una mezcla y la tercera resina PAE se puede aplicar por separado de la mezcla a la superficie de secado para formar el adhesivo de crepado en la superficie que puede incluir la primera, la segunda y la tercera resina PAE termoendurecible, la primera y la segunda resina PAE termoplástica, y el agente rehumectante.

Un secador Yankee es un cilindro de gran diámetro. Por ejemplo, el secador Yankee puede ser un cilindro que tiene un diámetro interno de 2,44 m a 6,096 m (8 pies a 20 pies). El tambor se puede calentar con vapor a alta presión u otro medio calentado para proporcionar una superficie caliente o calentada. Por ejemplo, la superficie del secador se puede calentar a una temperatura de 20 °C, 30 °C o 40 °C a 60 °C, 80 °C, 100 °C, 120 °C, 140 °C, 160 °C, 180 °C, 200 °C o 220 °C. En otro ejemplo, la superficie del secador se puede calentar a una temperatura de al menos 60 °C, al menos 80 °C, al menos 100 °C, al menos 130 °C, al menos 150 °C, al menos 155 °C, al menos 160 °C, al menos 165 °C, al menos 170 °C, al menos 175 °C, al menos 180 °C, al menos 185 °C o al menos 190 °C. En otro ejemplo, la superficie del secador se puede calentar a una temperatura desde un mínimo de 20 °C, 30 °C o 40 °C hasta un máximo de 60 °C, 80 °C, 100 °C, 130 °C, 150 °C, 170 °C o 195 °C. La superficie calentada puede actuar para secar la banda de fibra celulósica para producir el producto de papel crepado. La banda de fibra celulósica se puede calentar sobre la superficie de secado durante un tiempo de 10 segundos a 5 minutos. La banda de fibra celulósica se puede calentar a una temperatura de 20 °C, 30 °C o 40 °C a 60 °C, 80 °C, 100 °C, 120 °C, 140 °C, 160 °C o 180 °C cuando se adhiere a la superficie del secador.

Antes de encontrar el secador Yankee, la banda de papel, formada al deshidratar la suspensión de fibra celulósica, se puede transferir a un fieltro o sustrato de tejido en una denominada sección de prensa en la que la deshidratación puede continuar para aumentar la consistencia del papel, generalmente de 40% a 80%, ya sea compactando mecánicamente el papel o mediante algún otro método de deshidratación, tal como el secado al aire con aire caliente antes de alimentar el secador Yankee. Posteriormente, la banda de papel se puede transferir en esta condición parcialmente seca y con alto contenido de sólidos a la superficie del secador Yankee.

Las propiedades de adhesión del adhesivo de crepado pueden modificarse durante la producción del producto de papel crepado variando la cantidad de reticulación que puede ocurrir cuando la primera resina PAE termoendurecible, la segunda resina PAE termoendurecible y/o la tercera resina PAE termoendurecible se secan. Al variar la cantidad de reticulación que puede ocurrir en la primera resina PAE termoendurecible, la segunda resina PAE termoendurecible y/o la tercera resina PAE termoendurecible, el nivel de adhesión del sustrato fibroso sobre la superficie del secador se puede ajustar o controlar de otra manera. La cantidad de reticulación puede variarse alterando la preparación de una resina PAE termoendurecible dada, es decir, el grado en que la resina PAE termoendurecible se reticula durante su preparación, y/o alterando el tipo y/o la cantidad de la resina PAE termoendurecible dada incluida en la composición de crepado.

La primera resina PAE termoplástica y/o la segunda resina PAE termoplástica pueden reaccionar con la primera resina PAE termoendurecible, la segunda resina PAE termoendurecible y/o la tercera resina PAE termoendurecible para atenuar o controlar la reactividad de la resina. Los modificadores reactivos (nucleófilos) pueden reaccionar con una halohidrina, por ejemplo, un grupo clorhidrina, de una resina PAE termoendurecible dada para reducir eficazmente la cantidad de grupos halohidrina disponibles y reducir así el grado de reticulación disponible en la resina PAE termoendurecible dada y proporcionar un mayor control de la reacción de reticulación en la superficie del secador.

Se puede permitir que el proceso de reticulación o termoendurecimiento se desarrolle en la superficie del secador bajo condiciones controladas. La capacidad de control del adhesivo de crepado puede crear la capacidad de obtener buenas propiedades de crepado de pañuelos y toallas en un amplio intervalo de condiciones de operación. El adhesivo de crepado puede proporcionar un buen rendimiento de crepado en las condiciones altamente exigentes del proceso de secado al aire (TAD), que generalmente emplea altas temperaturas del tambor y bajo contenido de humedad. Además, el revestimiento se puede controlar para proporcionar un buen rendimiento de crepado en condiciones de alta humedad de los procesos de crepado convencionales.

Como se usa en la presente descripción, los términos "banda de fibra celulósica", "banda fibrosa", "banda de papel tisú", "banda de papel", "banda" y "producto de fibra celulósica" se refieren a láminas de papel hechas mediante un proceso que incluye formar un material de fabricación de papel acuoso, depositar el material de relleno sobre una superficie foraminosa para formar una banda celulósica húmeda, eliminar al menos una porción del agua de la banda para proporcionar una banda parcialmente seca, *por ejemplo*, por gravedad o drenaje asistido por vacío, con o sin presionar, y por evaporación, adherir la banda parcialmente seca a una superficie de secado calentada, *por ejemplo*, una superficie de secado de un secador Yankee, eliminar al menos una porción del agua por evaporación para proporcionar una banda seca, eliminar la banda seca mediante una cuchilla de crepado tal como una rasqueta para proporcionar un producto crepado. El producto crepado se puede enrollar en un carrete. El contenido de humedad de la banda al menos parcialmente seca suministrada al equipo de crepado puede estar entre 5% en peso y 85% en peso. La banda puede estar compuesta por varios tipos de fibras naturales y recicladas, incluidas las pulpas de madera de tipo químico y mecánico. La banda puede estar compuesta de hasta 100% de fibras recicladas. Las fibras pueden comprender fibras de madera dura, madera blanda y algodón. La banda de papel tisú también puede contener cargas de partículas, finos, así como productos químicos de proceso utilizados en el proceso de fabricación de papel, como aditivos, suavizantes, tensioactivos y resinas orgánicas.

El adhesivo de crepado se puede aplicar a la superficie del secador a una velocidad, en relación con la velocidad de rotación de la superficie del secador, que puede proporcionar una cantidad adecuada de adhesión o pegajosidad para mantener la banda en la superficie del secador durante el secado y liberar la banda seca al finalizar el secado. Se pueden usar tasas y pesos convencionales de cobertura de adhesivo de crepado como saben los expertos en la técnica. Por ejemplo, el adhesivo de crepado se puede aplicar a la superficie del secador en una cantidad desde un mínimo de 0,01 mg/m², 0,1 mg/m², 1 mg/m², 5 mg/m², 10 mg/m², 25 mg/m², o 50 mg/m², hasta un máximo de 100 mg/m², 200 mg/m², 300 mg/m², 400 mg/m², o 500 mg/m², basado en el peso de sólidos del adhesivo de crepado. Las bajas tasas de aplicación de 0,01 mg/m² a 10 mg/m², basadas en el peso de sólidos del adhesivo de crepado, son sorprendentemente eficaces. De hecho, el adhesivo de crepado de la presente invención puede exhibir una buena adhesión y rendimiento de crepado a tasas de aplicación muy bajas, tales como de 0,01 mg/m² a 2 mg/m².

El adhesivo de crepado aplicado a la superficie del secador puede formar una capa, película o recubrimiento sobre la superficie del secador que tiene un espesor de al menos 0,01 µm, al menos 0,1 µm, al menos 1 µm, al menos 10 µm, al menos 50 µm, al menos 100 µm, al menos 500 µm, al menos 1 mm, al menos 2 mm, al menos 3 mm, al menos 4 mm, al menos 5 mm, al menos 6 mm, al menos 7 mm, al menos 8 mm, al menos 9 mm o al menos 10 mm. Por ejemplo, el adhesivo de crepado aplicado a la superficie del secador puede formar una capa, película o recubrimiento en la superficie del secador que tiene un espesor de 1 µm a 100 µm, 50 µm a 300 µm, 200 µm a 800 µm, 400 µm a 1 mm, 700 µm a 2 mm, 1 mm a 2,5 mm, 1,5 mm a 4 mm, 3 mm a 7 mm, 4,5 mm a 9,5 mm, 5,5 mm a 11 mm, 6,5 mm a 12 mm, 7,5 mm a 9 mm, o de 8 mm a 10,5 mm.

El producto crepado puede tener un peso base entre 10 g/m² y 50 g/m² y, más habitualmente, entre 10 g/m² y 30 g/m². La densidad del producto crepado puede ser 0,03 g/cm³ y 0,6 g/cm³, como 0,05 g/cm³ y 0,2 g/cm³.

El adhesivo de crepado se puede aplicar sobre la superficie de secado, *por ejemplo*, una superficie de un secador Yankee, para proporcionar un recubrimiento que pueda desarrollar una relación de crepado de al menos -2, al menos -1, al menos 1, al menos 2, a al menos 3, al menos 4, al menos 5, al menos 6 o al menos 7. Por ejemplo, el adhesivo de crepado puede aplicarse sobre la superficie de secado, *por ejemplo*, una superficie de un secador Yankee, para proporcionar un recubrimiento que pueda desarrollar una relación de crepado de -2 a 2, -2 a 7, -1 a 1, 0 a 1, 0,5 a 3, 1,5 a 4, 2 a 5, 2,5 a 5, 3 a 6, 3,5 a 5, 4 a 7, 4,5 a 6, 5 a 7, 5,5 a 6,5, 6 a 7, o 3 a 7.

Los métodos adecuados para aplicar el adhesivo de crepado y las bandas celulósicas de crepado pueden incluir los discutidos y descritos en las patentes de los Estados Unidos n.º: 3.640.841; 4.304.625; 4.440.898; 4.788.243; 4.994.146; 5.025.046; 5.187.219; 5.326.434; 5.246.544; 5.370.773; 5.487.813; 5.490.903; 5.633.309; 5.660.687; 5.846.380; 4.300.981; 4.063.995; 4.501.640; 4.528.316; 4.886.579; 5.179.150; 5.234.547; 5.374.334; 5.382.323; 5.468.796; 5.902.862; 5.942.085; 5.944.954; 3.879.257; 4.684.439; 3.926.716; 4.883.564; y 5.437.766.

EJEMPLOS

Para proporcionar una mejor comprensión de la discusión anterior, se ofrecen los siguientes ejemplos no limitantes. Aunque los ejemplos pueden dirigirse a realizaciones específicas, no deben considerarse como limitantes de la invención en ningún aspecto específico.

Ejemplo 1: Preparación del prepolímero de poliamidoamina I

Se usó un reactor de vidrio con una parte superior de 5 cuellos y equipado con un eje de agitación de acero inoxidable, un condensador de reflujo, una sonda de temperatura y un baño de aceite caliente para producir el prepolímero de poliamidoamina I. Al reactor se añadieron aproximadamente 500,5 gramos de dietilentriamina (DETA). Se encendió el agitador y se añadieron lentamente al reactor aproximadamente 730 gramos de ácido adípico durante un período de tiempo de aproximadamente 45 minutos con agitación. La temperatura de reacción aumentó de aproximadamente 25 °C a aproximadamente 145 °C durante la adición del ácido adípico. Una vez completada la adición de ácido adípico, el reactor se sumergió en un baño de aceite caliente y se calentó a una temperatura de aproximadamente 160 °C. A una temperatura de aproximadamente 150 °C, comenzó el reflujo de la mezcla de reacción. El condensador de reflujo se reconfiguró para destilación y el destilado se recogió en un recipiente separado. La mezcla de reacción se muestreó a intervalos de aproximadamente 30 minutos. Cada muestra se diluyó con agua hasta una concentración de sólidos de aproximadamente 45% en peso y la viscosidad se midió con un viscosímetro Brookfield a una temperatura de aproximadamente 25 °C. Cuando la muestra alcanzó una viscosidad de aproximadamente 290 cP, el condensador de destilación se reconfiguró para el reflujo. A la mezcla de reacción se añadió agua lentamente a través del condensador de reflujo para diluir y enfriar la reacción. El agua se añadió para proporcionar una concentración final de sólidos de 45% en peso. La viscosidad del prepolímero de poliamidoamina I fue de aproximadamente 290 cP a una temperatura de aproximadamente 25 °C, medida por un adaptador Brookfield para muestras pequeñas a una temperatura de aproximadamente 25 °C. El peso molecular promedio en peso del prepolímero de poliamidoamina I fue de aproximadamente 35.000 Daltons, medido por cromatografía de permeación en gel.

Ejemplo 2: Preparación del prepolímero de poliamidoamina II

Se usó un reactor de vidrio con una parte superior de 5 cuellos y equipado con un eje de agitación de acero inoxidable, un condensador de reflujo, una sonda de temperatura y un baño de aceite caliente para producir el prepolímero de poliamidoamina II. Al reactor se añadieron aproximadamente 1.574,5 gramos de dimetil éster de ácido glutárico (DBE-5). El agitador se encendió y se añadieron aproximadamente 1.038,9 gramos de DETA al reactor con agitación. El reactor se sumergió en un baño de aceite caliente calentado a una temperatura de aproximadamente 100 °C. A una temperatura de aproximadamente 90 °C, comenzó el reflujo de la mezcla de reacción. El condensador de reflujo se reconfiguró para destilación y el destilado se recogió en un recipiente separado. La mezcla de reacción se muestreó a intervalos de aproximadamente 30 minutos. Cada muestra se diluyó con agua hasta una concentración de sólidos de aproximadamente 45% en peso y la viscosidad se midió con un viscosímetro Brookfield a una temperatura de aproximadamente 25 °C. Cuando la muestra alcanzó una viscosidad de aproximadamente 220 cP, el condensador de destilación se reconfiguró para el reflujo. A la mezcla de reacción se añadió agua lentamente a través del condensador de reflujo para diluir y enfriar la reacción. Se añadió agua para proporcionar una concentración final de sólidos de aproximadamente 45% en peso. La viscosidad del prepolímero de poliamidoamina II fue de aproximadamente 220 cP a una temperatura de aproximadamente 25 °C, medida por un adaptador Brookfield para muestras pequeñas a una temperatura de aproximadamente 25 °C. El peso molecular promedio en peso del prepolímero de poliamidoamina II fue de aproximadamente 25.000 Daltons, medido por cromatografía de permeación en gel.

Ejemplo 3: Preparación del prepolímero de poliamidoamina III

Se usó un reactor de vidrio con una parte superior de 5 cuellos y equipado con un eje de agitación de acero inoxidable, un condensador de reflujo, una sonda de temperatura y un baño de aceite caliente para producir el prepolímero de poliamidoamina III. Al reactor se añadieron aproximadamente 1.563,9 gramos de dimetil éster de ácido glutárico (DBE-5). El agitador se encendió y se añadieron al reactor aproximadamente 1.031,9 gramos de DETA con agitación. El reactor se sumergió en un baño de aceite caliente calentado a una temperatura de aproximadamente 100 °C. A una temperatura de aproximadamente 90 °C, comenzó el reflujo de la mezcla de reacción. El condensador de reflujo se reconfiguró para destilación y el destilado se recogió en un recipiente separado. La mezcla de reacción se muestreó a intervalos de aproximadamente 30 minutos. Cada muestra se diluyó con agua hasta una concentración de sólidos de aproximadamente 45% en peso y la viscosidad se midió con un viscosímetro Brookfield a una temperatura de aproximadamente 25 °C. Cuando la muestra alcanzó una viscosidad de aproximadamente 290 cP, el condensador de destilación se reconfiguró para el reflujo. A la mezcla de reacción se añadió agua lentamente a través del condensador de reflujo para diluir y enfriar la reacción. Se añadió agua para obtener sólidos finales de 45%. La viscosidad del prepolímero de poliamidoamina III fue de aproximadamente 290 cP a una temperatura de aproximadamente 25 °C, medida por un adaptador Brookfield para muestras pequeñas a una temperatura de aproximadamente 25 °C. El peso molecular promedio en peso del prepolímero de poliamidoamina III fue de aproximadamente 35.000 Daltons, medido por cromatografía de permeación en gel.

Ejemplo 4: Preparación de una primera resina PAE termoendurecible a partir del prepolímero I

Un reactor de vidrio con una parte superior de 5 cuellos y equipado con un eje de agitación de vidrio, un embudo de adición de presión compensada, una sonda de temperatura, una sonda de pH, un manto calefactor, un tubo de acero inoxidable en espiral para la circulación del agua de enfriamiento y un tubo de muestra accionado al vacío para permitir la extracción y el retorno de alícuotas de muestra del reactor se usó para producir una primera resina PAE termoendurecible del prepolímero I. Al reactor se añadieron aproximadamente 680,3 gramos de agua seguidos de aproximadamente 295,2 gramos del prepolímero I. La mezcla se calentó a una temperatura de aproximadamente 40 °C y

se añadieron aproximadamente 3,93 gramos de epíclorhidrina para producir una mezcla de reacción. La mezcla de reacción se calentó durante un período de tiempo de aproximadamente 15 minutos a una temperatura de aproximadamente 75 °C. La viscosidad de la reacción se muestreó a intervalos de aproximadamente 10 minutos hasta que se obtuvo una viscosidad del tubo de burbujas Gardner-Holdt de aproximadamente A1A. La viscosidad fue de 15 cP, medida por un adaptador Brookfield para muestras pequeñas a una temperatura de aproximadamente 25 °C. Se añadieron aproximadamente 1,07 gramos de epíclorhidrina a la mezcla de reacción calentada a una temperatura de aproximadamente 75 °C y se obtuvo una viscosidad del tubo de burbujas Gardner-Holdt de aproximadamente AAB. La viscosidad fue de aproximadamente 20 cP, medida por un adaptador Brookfield para muestras pequeñas a una temperatura de aproximadamente 25 °C. Luego se añadieron aproximadamente 0,5 gramos de epíclorhidrina y se obtuvo una viscosidad del tubo de burbujas Gardner-Holdt de aproximadamente ABB. La viscosidad fue de aproximadamente 25 cP, medida por un adaptador Brookfield para muestras pequeñas a una temperatura de aproximadamente 25 °C. En este punto, se añadió epíclorhidrina gota a gota a la mezcla de reacción calentada a una temperatura de aproximadamente 75 °C hasta una viscosidad del tubo de burbuja Gardner-Holdt de aproximadamente E. La mezcla de reacción se enfrió luego a una temperatura de aproximadamente 35 °C rápidamente en un baño de agua helada. Se añadieron aproximadamente 13,4 gramos de ácido sulfúrico al 93%, seguido de aproximadamente 3,64 gramos de agua. Se añadió ácido sulfúrico adicional para ajustar el pH final a aproximadamente 7,1 para producir la primera resina PAE termoendurecible. La primera resina PAE termoendurecible tenía un contenido de sólidos de aproximadamente 15% en peso, una viscosidad del tubo de burbujas Gardner-Holdt de aproximadamente EEF y una viscosidad de aproximadamente 90 cP, medida por un adaptador Brookfield para muestras pequeñas a una temperatura de aproximadamente 25 °C. La primera resina PAE termoendurecible tenía un peso molecular promedio en número de aproximadamente 53.800, un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 1.103.000 y un peso molecular promedio z de aproximadamente 14.465.000, medido de acuerdo con la cromatografía de permeación de gel.

Ejemplo 5: Preparación de una primera resina termoplástica a partir del prepolímero I

Un reactor de vidrio con una parte superior de 5 cuellos y equipado con un eje de agitación de vidrio, un embudo de adición de presión compensada, una sonda de temperatura, una sonda de pH, un manto calefactor, un tubo de acero inoxidable en espiral para la circulación del agua de enfriamiento y un tubo de muestra activado al vacío para permitir la extracción y el retorno de alícuotas de muestra del reactor se usó para producir una primera resina PAE termoplástica a partir del prepolímero I. Al reactor se añadieron aproximadamente 265,7 gramos de agua, seguido de aproximadamente 661,2 gramos de prepolímero I. Se añadió una pequeña cantidad de agua para ajustar la concentración de prepolímero a aproximadamente 30,5%. La mezcla se calentó a una temperatura de aproximadamente 40 °C y se añadieron aproximadamente 3,35 gramos de epíclorhidrina para producir una mezcla de reacción. La mezcla de reacción se calentó durante un período de tiempo de aproximadamente 20 minutos a una temperatura de aproximadamente 90 °C. La viscosidad de la reacción se muestreó a intervalos de aproximadamente 10 minutos hasta que se obtuvo una viscosidad del tubo de burbujas Gardner-Holdt de aproximadamente F. A la mezcla de reacción calentada se añadieron aproximadamente 0,61 gramos de epíclorhidrina a una temperatura de aproximadamente 90 °C hasta que se obtuvo una viscosidad del tubo de burbujas Gardner-Holdt de aproximadamente G. Luego se añadió epíclorhidrina gota a gota hasta que se obtuvo una viscosidad de tubo de burbuja Gardner-Holdt de aproximadamente GH, y la viscosidad no avanzó más. La mezcla de reacción se enfrió luego a una temperatura de aproximadamente 30 °C rápidamente en un baño de agua con hielo. A una temperatura de aproximadamente 30 °C, se añadieron aproximadamente 63 gramos de ácido fosfórico al 85%, seguido de aproximadamente 5 gramos de agua. Se añadió ácido fosfórico adicional para ajustar el pH final a aproximadamente 7 para producir la primera resina PAE termoplástica. La primera resina PAE termoplástica tenía un contenido de sólidos de aproximadamente 35% en peso, una viscosidad del tubo de burbuja Gardner-Holdt de aproximadamente HI y una viscosidad de aproximadamente 150 cP, medida por un adaptador Brookfield para muestras pequeñas a una temperatura de aproximadamente 25 °C. La primera resina PAE termoplástica tenía un peso molecular promedio en número de aproximadamente 38.500, un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 90.490 y un peso molecular promedio z de aproximadamente 261.000, medido de acuerdo con la cromatografía de permeación en gel.

Ejemplo 6: Preparación de una segunda resina PAE termoplástica a partir del prepolímero II

Un reactor de vidrio con una parte superior de 5 cuellos y equipado con un eje de agitación de vidrio, un embudo de adición de presión compensada, una sonda de temperatura, una sonda de pH, un manto calefactor, un tubo de acero inoxidable en espiral para la circulación del agua de enfriamiento y un tubo de muestra accionado al vacío para permitir la extracción y el retorno de alícuotas de muestra del reactor se usó para producir una segunda resina PAE termoplástica a partir del prepolímero II. Al reactor se añadieron aproximadamente 385,6 gramos de agua, seguido de aproximadamente 247,8 gramos de prepolímero II. Se añadió una pequeña cantidad de agua para ajustar la concentración de prepolímero a aproximadamente 19,6%. La mezcla se calentó a una temperatura de aproximadamente 30 °C y se añadieron aproximadamente 5,57 gramos de epíclorhidrina para producir una mezcla de reacción. La mezcla de reacción se agitó primero durante un período de tiempo de aproximadamente 30 minutos a una temperatura de aproximadamente 30 °C y luego se calentó durante un período de tiempo de aproximadamente 15 minutos a una temperatura de aproximadamente 80 °C. La viscosidad de la reacción se muestreó a intervalos de aproximadamente 10 minutos hasta que se obtuvo una viscosidad del tubo de burbujas Gardner-Holdt de aproximadamente BC. Se añadió epíclorhidrina gota a gota a la mezcla de reacción calentada a una temperatura de aproximadamente 80 °C hasta que se obtuvo una viscosidad del tubo de burbujas Gardner-Holdt de aproximadamente F. La reacción se enfrió luego a una temperatura de aproximadamente 25

°C mientras se añadían aproximadamente 209,5 gramos de agua. Mientras se continuaba enfriando la mezcla de reacción, se añadieron aproximadamente 64,6 gramos de ácido clorhídrico al 31,5%, seguido de aproximadamente 86 gramos de agua. Se midió el pH y se añadió ácido clorhídrico adicional para producir la segunda resina PAE termoplástica que tenía un pH de aproximadamente 4. Se añadió agua para ajustar la concentración final de sólidos de la segunda resina PAE termoplástica a aproximadamente 15% en peso. La segunda resina PAE termoplástica tenía una viscosidad de aproximadamente 35 cP, medida por un adaptador Brookfield para muestras pequeñas a una temperatura de aproximadamente 25 °C. La segunda resina termoplástica tenía un peso molecular promedio en número de aproximadamente 26.450, un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 745.000 y un peso molecular promedio z de aproximadamente 10.920.000.

Ejemplo 7: Preparación de una segunda resina PAE termoendurecible a partir del prepolímero II

Un reactor de vidrio con una parte superior de 5 cuellos y equipado con un eje de agitación de vidrio, un embudo de adición de presión compensada, una sonda de temperatura, una sonda de pH, un manto calefactor, un tubo de acero inoxidable en espiral para la circulación del agua de enfriamiento y un tubo de muestra accionado al vacío para permitir la extracción y el retorno de alícuotas de muestra del reactor se usó para producir una segunda resina PAE termoendurecible a partir del prepolímero II. Se añadieron al reactor aproximadamente 409,1 gramos de agua, seguido de aproximadamente 236 gramos de prepolímero II. Se añadió una pequeña cantidad de agua para ajustar la concentración de prepolímero a aproximadamente 18,9%. La mezcla se calentó a una temperatura de aproximadamente 30 °C y se añadieron aproximadamente 11,64 gramos de epiclorhidrina para producir una mezcla de reacción. La mezcla de reacción se agitó primero durante un período de tiempo de aproximadamente 10 minutos a una temperatura de aproximadamente 30 °C, y luego se calentó durante un período de tiempo de aproximadamente 15 minutos a una temperatura de aproximadamente 45 °C. La viscosidad de la mezcla de reacción se midió a intervalos de aproximadamente 15 minutos hasta que se obtuvo una viscosidad del tubo de burbujas Gardner-Holdt de aproximadamente A. La mezcla de reacción se enfrió a una temperatura de aproximadamente 32 °C. La reacción se muestreó a intervalos de aproximadamente 10 minutos hasta que se obtuvo una viscosidad Gardner-Holdt de aproximadamente E, después de lo cual se añadieron rápidamente aproximadamente 260,1 gramos de agua. La mezcla de reacción se enfrió a una temperatura de aproximadamente 25 °C mientras se añadían aproximadamente 15,1 gramos de ácido sulfúrico al 93% para proporcionar una viscosidad del tubo de burbujas Gardner-Holdt de aproximadamente C y un pH de aproximadamente 7,2. El pH de la mezcla se ajustó a aproximadamente 4 con ácido sulfúrico al 93% adicional. Se añadieron aproximadamente 66,3 gramos de agua para producir la segunda resina PAE termoendurecible que tenía una concentración de sólidos de aproximadamente 15% en peso. La segunda resina PAE termoendurecible tenía una viscosidad de aproximadamente 37 cP, medida por un adaptador Brookfield para muestras pequeñas a una temperatura de aproximadamente 25 °C. La segunda resina PAE termoendurecible tenía un peso molecular promedio en número de aproximadamente 27.100, un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 667.000 y un peso molecular promedio z de aproximadamente 9.350.000.

Ejemplo 8: Preparación de una tercera resina termoendurecible a partir del Prepolímero III

Un reactor de vidrio con una parte superior de 5 cuellos y equipado con un eje de agitación de vidrio, un embudo de adición de presión compensada, una sonda de temperatura, una sonda de pH, un manto calefactor, un tubo de acero inoxidable en espiral para la circulación del agua de enfriamiento y un tubo de muestra accionado al vacío para permitir la extracción y el retorno de alícuotas de muestra del reactor se usó para producir una tercera resina termoendurecible del prepolímero III. Al reactor se añadieron aproximadamente 350,4 gramos de agua, seguido de aproximadamente 216,8 gramos del prepolímero III. La mezcla se calentó a una temperatura de aproximadamente 30 °C y se añadieron aproximadamente 17,4 gramos de epiclorhidrina para producir una mezcla de reacción. La mezcla de reacción se calentó a una temperatura de aproximadamente 35 °C durante un período de tiempo de aproximadamente 75 minutos. La viscosidad de la mezcla de reacción se midió a intervalos de aproximadamente 10 minutos con un adaptador Brookfield para muestras pequeñas a una temperatura de aproximadamente 25 °C. Cuando la viscosidad de la mezcla de reacción había avanzado hasta aproximadamente 30 cP, la mezcla se enfrió a una temperatura de aproximadamente 23 °C. Se permitió que la viscosidad de la mezcla de reacción avanzara hasta aproximadamente 70 cP, medida por el adaptador Brookfield para muestras pequeñas a una temperatura de aproximadamente 25 °C, en cuyo punto la temperatura de reacción se enfrió hasta una temperatura de aproximadamente 15 °C. Se permitió que la mezcla de reacción avanzara más hasta una viscosidad de punto final de aproximadamente 180 cP, y se añadieron rápidamente a la misma aproximadamente 192,3 gramos de agua. Se añadieron aproximadamente 29,54 gramos de ácido fosfórico al 85% para ajustar el pH de la mezcla a aproximadamente 5,7. Se añadieron 10,1 gramos adicionales de ácido fosfórico al 85% a la mezcla para producir la tercera resina PAE termoendurecible que tenía un pH final de aproximadamente 4,25. Se añadió agua para ajustar la concentración de sólidos de la tercera resina PAE termoendurecible a aproximadamente 15% en peso. La tercera resina PAE termoendurecible tenía una viscosidad de aproximadamente 85 cP, medida por un adaptador Brookfield para muestras pequeñas a una temperatura de aproximadamente 25 °C. La tercera resina PAE termoendurecible tenía un peso molecular promedio en número de aproximadamente 25.500, un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 852.000 y un peso molecular promedio z de aproximadamente 10.400.000.

Ejemplo 9: preparación de un adhesivo de crepado mezclado

En un reactor de vidrio equipado con un eje de agitación de vidrio, se añadió la primera resina termoendurecible

5 (aproximadamente 4,53% en peso), la segunda resina termoendurecible (aproximadamente 26,12% en peso), la primera resina termoplástica (aproximadamente 17,50% en peso), la segunda resina termoplástica (aproximadamente 28,21% en peso) y glicerina al 100% (aproximadamente 0,75% en peso) y agua (aproximadamente 22,88% en peso). La mezcla resultante se agitó y se almacenó en un ambiente fresco. El adhesivo mezclado tenía una viscosidad de aproximadamente 26 cP, medida por un adaptador Brookfield para muestras pequeñas a una temperatura de aproximadamente 25 °C, un pH de aproximadamente 6 y una concentración de sólidos de aproximadamente 15,8% en peso.

10 Ciertas realizaciones y características se han descrito usando un conjunto de límites superiores numéricos y un conjunto de límites inferiores numéricos. Debe apreciarse que los intervalos que incluyen la combinación de dos valores cualquiera, por ejemplo, la combinación de cualquier valor inferior con cualquier valor superior, la combinación de cualesquiera dos valores inferiores y/o la combinación de cualquiera de dos valores superiores se contemplan a menos que se indique lo contrario. Ciertos límites inferiores, límites superiores e intervalos aparecen en una o más reivindicaciones a continuación. Todos los valores numéricos son "alrededor" o "aproximadamente" el valor indicado, y tienen en cuenta el error experimental y las variaciones que esperaría una persona con una habilidad ordinaria en la técnica. Varios términos se han definido anteriormente. En la medida en que un término utilizado en una reivindicación no se defina anteriormente, se le debe dar la definición más amplia que las personas en la técnica pertinente hayan dado a ese término como se refleja en al menos una publicación impresa o patente concedida.

15

REIVINDICACIONES

1. Un adhesivo de crepado, que comprende:
 5 una primera resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoendurecible que comprende un producto de reacción de una primera epihalohidrina y una primera poliamidoamina que contiene uno o más grupos de aminas secundarias, en donde la primera resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoendurecible tiene un peso molecular promedio en peso de 800.000 a 1.200.000, comprende 2 moles a 500 moles de grupos reactivos por mol de la primera resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoendurecible, y tiene una relación molar de la primera epihalohidrina a los grupos de aminas secundarias en la primera poliamidoamina de 0,002:1 a 0,1:1, y en
 10 donde los grupos reactivos de la primera resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoendurecible comprende grupos azetidinio, grupos halo colgantes, o ambos;
 una primera resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoplástica que comprende un producto de reacción de una segunda epihalohidrina y una segunda poliamidoamina que contiene uno o más grupos de aminas secundarias, en donde la primera resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoplástica tiene un peso molecular promedio en peso de 40.000 a 200.000, y tiene una relación molar de la segunda epihalohidrina a los grupos de
 15 aminas secundarias en la segunda poliamidoamina de 0,001:1 a 0,1:1; y
 uno o más agentes rehumectantes, en donde el adhesivo de crepado comprende 5% en peso a 80% en peso de la primera resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoendurecible, 15% en peso a 90% en peso de la primera resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoplástica, y 0,1% en peso a 30% en peso de uno o más de los
 20 agentes rehumectantes, y en donde todos los valores porcentuales en peso se basan en el peso combinado de la primera resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoendurecible, la primera resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoplástica y uno o más de los agentes rehumectantes.
2. El adhesivo de crepado de la reivindicación 1, en donde el adhesivo de crepado comprende además una segunda
 25 resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoendurecible que comprende un producto de reacción de una tercera epihalohidrina y una tercera poliamidoamina que contiene uno o más grupos de aminas secundarias, en donde la segunda resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoendurecible tiene un peso molecular promedio en peso de 150.000 a 800.000, comprende 500 moles a 700 moles de grupos reactivos por mol de la segunda resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoendurecible, y tiene una relación molar de la tercera epihalohidrina a los
 30 grupos de aminas secundarias en la tercera poliamidoamina de 0,5:1 a 0,7:1, en donde los grupos reactivos de la segunda resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoendurecible comprenden grupos azetidinio, grupos halo colgantes, o ambos, en donde el adhesivo de crepado comprende 25% en peso a 60% en peso de la segunda resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoendurecible, y en donde todos los valores de porcentaje en peso se basan en el peso combinado de la primera resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoendurecible, la primera
 35 resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoplástica, la segunda resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoendurecible y uno o más de los agentes rehumectantes.
3. El adhesivo de crepado de la reivindicación 2, en donde el adhesivo de crepado comprende además una segunda
 40 resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoplástica que comprende un producto de reacción de una cuarta epihalohidrina y una cuarta poliamidoamina que contiene uno o más grupos de aminas secundarias, en donde la segunda poliamidoamina-epihalohidrina termoplástica tiene un peso molecular promedio de 200.000 a 3.000.000, y tiene una relación molar de la cuarta epihalohidrina a los grupos de aminas secundarias en la cuarta poliamidoamina de 0,001:1 a 0,1:1, en donde el adhesivo de crepado comprende 20% en peso a 65% en peso de la segunda resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoplástica, y en donde todos los valores porcentuales en
 45 peso se basan en el peso combinado de la primera resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoendurecible, la primera resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoplástica, la segunda resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoendurecible, la segunda resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoplástica, y uno o más de los agentes rehumectantes.
4. El adhesivo de crepado de la reivindicación 3, en donde el adhesivo de crepado comprende además una tercera
 50 resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoendurecible que comprende un producto de reacción de una quinta epihalohidrina y una quinta poliamidoamina que contiene uno o más grupos de aminas secundarias, en donde la tercera resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoendurecible tiene un peso molecular promedio en peso de 700.000 a 1.500.000, comprende 500 moles a 700 moles de grupos reactivos por mol de la tercera resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoendurecible, y tiene una relación molar de la quinta epihalohidrina a los grupos
 55 de aminas secundarias en la quinta poliamidoamina de 0,2:1 a 0,6:1, en donde los grupos reactivos comprenden grupos azetidinio, grupos halo colgantes, o ambos, en donde el adhesivo de crepado comprende 5% en peso a 70% en peso de la primera resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoendurecible, 15% en peso a 80% en peso de la primera resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoplástica, 25% en peso a 60% en peso de la segunda resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoendurecible, 20% en peso a 65% en peso de la segunda resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoplástica, y 2% en peso a 65% en peso de la tercera resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoendurecible, y en donde todos los valores porcentuales en peso se basan en el peso combinado de la primera resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoendurecible, la primera resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoplástica, la segunda resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoendurecible, la segunda resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoplástica, la tercera resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoendurecible, la segunda resina de poliamidoamina-epiclorohidrina termoplástica, la tercera resina de poliamidoamina-epiclorohidrina termoendurecible, y uno de los agentes rehumectantes.

5. El adhesivo de crepado de la reivindicación 4, en donde la primera resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoendurecible tiene un peso molecular promedio en peso de 1.000.000 a 1.200.000, en donde la primera resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoplástica tiene un peso molecular promedio en peso de 60.000 a 120.000, en donde la segunda resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoendurecible tiene un peso molecular promedio en peso de 150.000 a 500.000, en donde la segunda resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoplástica tiene un peso molecular promedio en peso de 650.000 a 850.000, y en donde la tercera resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoendurecible tiene un peso molecular promedio en peso de 750.000 a 950.000.
6. El adhesivo de crepado de la reivindicación 1, en donde uno o más de los agentes rehumectantes comprenden una amina protonada, una poliamina protonada, una sal de amonio cuaternario, glicerina, una sal de un ácido policarboxílico neutralizado con trietanolamina, o cualquier mezcla de los mismos.
7. El adhesivo de crepado de la reivindicación 1, en donde uno o más de los agentes rehumectantes comprenden una sal de amonio policuaternario.
8. El adhesivo de crepado de la reivindicación 1, en donde la primera resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoendurecible tiene una concentración de amina secundaria de 0,01 mmol por gramo de la primera resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoendurecible a 5 mmoles por gramo de la primera resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoendurecible, y en donde la primera resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoplástica tiene una concentración de amina secundaria de 4 mmoles por gramo de la primera resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoplástica a 8 mmoles por gramo de la primera resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoplástica.
9. El adhesivo de crepado de la reivindicación 1, en donde el adhesivo de crepado tiene un índice de hinchamiento de 5 g de agua por gramo de polímero reticulado a 250 g de agua por gramo de polímero reticulado, medido después de la extracción en un extractor Soxhlet con agua hirviendo durante 75 minutos.
10. El adhesivo de crepado de la reivindicación 1, en donde el adhesivo de crepado comprende además alcohol polivinílico, hemicelulosa, polivinilamina, poliacrilamida o cualquier mezcla de los mismos.
11. El adhesivo de crepado de la reivindicación 1, en donde el adhesivo de crepado comprende además una segunda resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoendurecible y una segunda resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoplástica, en donde la segunda resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoendurecible comprende un producto de reacción de una tercera epihalohidrina y una tercera poliamidoamina que contiene uno o más grupos de aminas secundarias, en donde la segunda resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoendurecible tiene un peso molecular promedio en peso de 150.000 a 800.000, comprende 500 moles a 700 moles de grupos reactivos por mol de la segunda resina de poliamidoamina epihalohidrina termoendurecible, y tiene una relación molar de la tercera epihalohidrina a los grupos de aminas secundarias en la tercera poliamidoamina de 0,5:1 a 0,7:1, en donde los grupos reactivos de la segunda resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoendurecible comprenden grupos azetidinio, grupos halo colgantes, o ambos, en donde la segunda resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoplástica comprende un producto de reacción de una cuarta epihalohidrina y una cuarta poliamidoamina que contiene uno o más grupos de aminas secundarias, en donde la segunda poliamidoamina-epihalohidrina termoplástica tiene un peso molecular promedio en peso de 200.000 a 3.000.000, y tiene una relación molar de la cuarta epihalohidrina a los grupos de aminas secundarias en la cuarta poliamidoamina de 0,001:1 a 0,1:1, y en donde uno o más de los agentes rehumectantes comprenden una amina protonada, una poliamina protonada, una sal de amonio cuaternario, glicerina, una sal de ácidos policarboxílicos neutralizados con trietanolamina, o cualquier mezcla de los mismos.
12. El adhesivo de crepado de la reivindicación 1, en donde el adhesivo de crepado comprende además una segunda resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoendurecible y una segunda resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoplástica, en donde la segunda resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoendurecible comprende un producto de reacción de una tercera epihalohidrina y una tercera poliamidoamina que contiene uno o más grupos de aminas secundarias, en donde la segunda resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoendurecible tiene un peso molecular promedio en peso de 150.000 a 800.000, comprende 500 moles a 700 moles de grupos reactivos por mol de la segunda resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoendurecible, y tiene una relación molar de la tercera epihalohidrina a los grupos de aminas secundarias en la tercera poliamidoamina de 0,5:1 a 0,7:1, en donde los grupos reactivos de la segunda resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoendurecible comprenden grupos azetidinio, grupos halo colgantes, o ambos, en donde la segunda resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoplástica comprende un producto de reacción de una cuarta epihalohidrina y una cuarta poliamidoamina que contiene uno o más grupos de aminas secundarias, en donde la segunda poliamidoamina-epihalohidrina termoplástica tiene un peso molecular promedio en peso de 200.000 a 3.000.000, y tiene una relación molar de la cuarta epihalohidrina a los grupos de aminas secundarias en la cuarta poliamidoamina de 0,001:1 a 0,1:1, en donde la primera resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoendurecible tiene una concentración de amina secundaria de 0,01 mmoles por gramo de la primera resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoendurecible a 5 mmoles por gramo de la primera resina de poliamidoamina-epihalohidrina

termoendurecible, en donde la primera resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoplástica tiene una concentración de amina secundaria de 4 mmoles por gramo de la primera resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoplástica a 8 mmoles por gramo de la primera resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoplástica, y en donde uno o más de los agentes rehumectantes comprenden una amina protonada, un poliamina protonada, una sal de amonio cuaternario, glicerina, una sal de ácidos policarboxílicos neutralizados con trietanolamina, o cualquier mezcla de los mismos.

5

13. Un método para reparar una banda de fibra celulósica, que comprende:
 aplicar un adhesivo de crepado a una superficie de secado, en donde el adhesivo de crepado comprende:
 una primera resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoendurecible que comprende un producto de reacción de una primera epihalohidrina y una primera poliamidoamina que contiene uno o más grupos de aminas secundarias, en donde la primera resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoendurecible tiene un peso molecular promedio en peso de 800.000 a 1.200.000, comprende 2 moles para 500 moles de grupos reactivos por mol de la primera resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoendurecible, y tiene una relación molar de la primera epihalohidrina a los grupos de aminas secundarias en la primera poliamidoamina de 0,002:1 a 0,1:1, y en donde los grupos reactivos de la primera resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoendurecible comprende grupos azetidinio, grupos halo colgantes, o ambos;
 una primera resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoplástica que comprende un producto de reacción de una segunda epihalohidrina y una segunda poliamidoamina que contiene uno o más grupos de aminas secundarias, en donde la primera resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoplástica tiene un peso molecular promedio en peso de 40.000 a 200.000, y tiene una relación molar de la segunda epihalohidrina a los grupos de aminas secundarias en la segunda poliamidoamina de 0,001:1 a 0,1:1; y
 uno o más agentes rehumectantes, en donde el adhesivo de crepado comprende 5% en peso a 80% en peso de la primera resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoendurecible, 15% en peso a 90% en peso de la primera resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoplástica, y 0,1% en peso a 30% en peso de uno o más de los agentes rehumectantes, y en donde todos los valores porcentuales en peso se basan en el peso combinado de la primera resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoendurecible, la primera resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoplástica y uno o más de los agentes rehumectantes;
 adherir una banda de fibra celulósica a la superficie de secado con el adhesivo de crepado; y
 desprender la banda de fibra celulósica adherida de la superficie de secado.

10

15

20

25

30

14. El método de la reivindicación 13, en donde el adhesivo de crepado comprende además una segunda resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoendurecible y una segunda resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoplástica, en donde la segunda resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoendurecible comprende un producto de reacción de una tercera epihalohidrina y una tercera poliamidoamina que contiene uno o más grupos de aminas secundarias, en donde la segunda resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoendurecible tiene un peso molecular promedio en peso de 150.000 a 800.000, comprende 500 moles a 700 moles de grupos reactivos por mol de la segunda resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoendurecible, y tiene una relación molar de la tercera epihalohidrina a los grupos de aminas secundarias en la tercera poliamidoamina de 0,5:1 a 0,7:1, en donde los grupos reactivos de la segunda resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoendurecible comprenden grupos azetidinio, grupos halo colgantes, o ambos, en donde la segunda resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoplástica comprende un producto de reacción de una cuarta epihalohidrina y una cuarta poliamidoamina que contiene uno o más grupos de aminas secundarias, en donde la segunda poliamidoamina-epihalohidrina termoplástica tiene un peso molecular promedio en peso de 200.000 a 3.000.000, y tiene una relación molar de la cuarta epihalohidrina a los grupos de aminas secundarias en la cuarta poliamidoamina de 0,001:1 a 0,1:1.

35

40

45

15. El método de la reivindicación 14, que comprende además aplicar una tercera resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoendurecible a la superficie de secado, en donde la tercera resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoendurecible comprende un producto de reacción de una quinta epihalohidrina y una quinta poliamidoamina que contiene uno o más grupos de aminas secundarias, en donde la tercera resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoendurecible tiene un peso molecular promedio en peso de 700.000 a 1.500.000, comprende 500 moles a 700 moles de grupos reactivos por mol de la tercera resina de poliamidoamina-epihalohidrina termoendurecible, y tiene una relación molar de la quinta epihalohidrina a los grupos de aminas secundarias en la quinta poliamidoamina de 0,2:1 a 0,6:1, en donde los grupos reactivos comprenden grupos azetidinio, grupos halo colgantes, o ambos.

50

55