

REPUBLICA DE COLOMBIA

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

Organización y
Digitalización CSA Ltda



PATENTE DE INVENCION

EXPEDIENTE No.

08-78517

Contiene los documentos relativos a la solicitud de registro de:

Título : ADHESIVOS DE ACRESPONAMIENTO QUE
COMPRENDEN MEZCLAS DE RESINAS DE
POLIAMINOAMIDA EPIHALOHIDRINA Y
POLIAMIDAS.

Clase : de la Clasificación Internacional de Niza

Solicitante : NALCO COMPANY.

De : ILLINOIS, USA

Apoderado : MAURICIO JARAMILLO

Bogotá, D.C., Julio de 2008

99

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 08-078517- -00000-0000

Fecha: 2008-07-29 16:08:37 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 50

FORMULARIO UNICO DE S

PC

ENTRADA EN FASE NACIONAL

1

SOLICITUD DE :

☒

Patente de Invención.

☐

Patente de Modelo de Utilidad

29 Julio 2008

☐

Capítulo I

☒

Capítulo II

2

SOLICITANTE (71)

Nombre: NALCO COMPANY
Dirección: 1601 WEST DIEHL ROAD, NAPERVILLE,
ILLINOIS 60563-1198
(ESTADOS UNIDOS DE AMERICA)
Teléfono: _____ Fax: _____
E-Mail: _____
Domicilio: ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

IDENTIFICACION

C.C. ☐ NIT ☐
C.E. ☐ Otro ☐
Número _____

3

REPRESENTANTE O APODERADO

Nombre: MAURICIO JARAMILLO CAMPUZANO
Dirección: CRA. 9 No. 73-24, BOGOTA COLOMBIA
Teléfono: 310 7055 Fax: 310 6657
E-Mail: mjaramillo@gomezpinzon.com

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒ NIT ☐
C.E. ☐ Otro ☐
Número 80.421.942 TP 74.555
C.S.J.

4

INVENTOR (ES) (72)

Nombre: GRIGORIEV, Vladimir, A. ✓
FURMAN, Gary, S. ✓
ARCHER, Sammy, Lee ✓
SU, Winston ✓
KALEY, Christopher, D. ✓
WEI, Mingli ✓
Dirección: 849 W. Monroe Street, Apt. #5, Chicago, IL
60607, E.U.A.; 108 South 12th Street, St.
Charles, IL 60174, E.U.A.; 3514 Serene Way,
Lynnwood, WA 98087, E.U.A.; 338 Meadow
Green Drive, Naperville, IL 60565, E.U.A;
3860 E. New York Street, Apt 417, Aurora, IL
60504; 2016 Chang Court, Naperville, IL
60540, E.U.A.
Domicilio: ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

C.C. ☐ NIT. ☐

5

PTC (86)

Solicitud internacional No. PCT/US2006/049229 Fecha 22.12.2006
Publicación Internacional No. WO/2007/079064 A3 Fecha 12/07/2007

6

TITULO (54)

ADHESIVOS DE ACRESPONAMIENTO QUE COMPRENDEN MEZCLAS DE RESINAS DE POLIAMINOAMIDA
EPIHALOHIDRINA Y POLIAMIDAS

7

Clasificación Internacional (51) B31F 1/12 (2006.01), C08G 69/48 (2006.01)

8

Prioridad

SI ☒ NO ☐

(33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	29.12.2005	11/321,995

9

Comprobante de pago No. _____ Fecha: _____

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página.

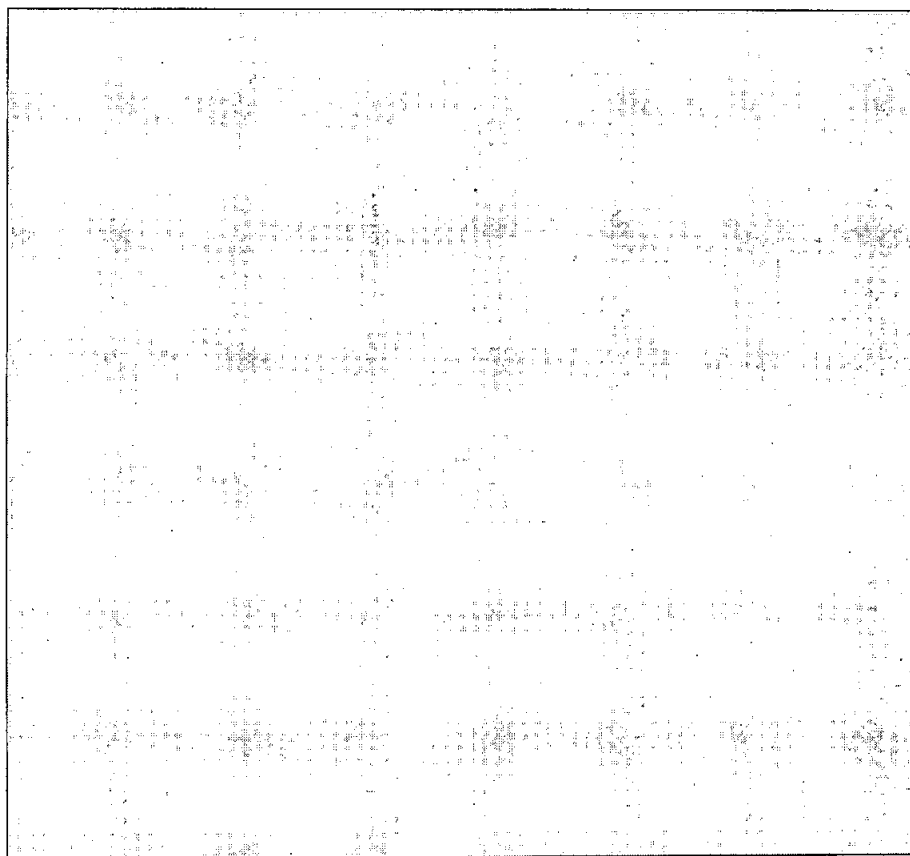
10

Anexos

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☐ Documento que acredite la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica
- ☐ Poderes, si fuere el caso
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante
- ☐ Declaraciones
- ☒ Copia de la solicitud internacional (resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción simple de la primera solicitud, si se reivindica prioridad
- ☒ Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen Preliminar (IPEA)
- ☐ Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico
- ☐ Arte final 12 x 12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional

11

FIGURA CARACTERISTICA:



12

solicito la concesión de la patente

NOMBRE

MAURICIO JARAMILLO CAMPUZANO

FIRMA:

C.C. 80.421.942 de Usaquén T.P. 74.555 C.S.J.

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página.

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
12 July 2007 (12.07.2007)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2007/079064 A2

(51) International Patent Classification:
B31F 1/12 (2006.01) **C08G 69/48** (2006.01)

(74) Agent: KEEFER, Timothy, J.; SEYFARTH SHAW LLP,
131 South Dearborn, Suite 2400, Chicago, IL 60603 (US).

(21) International Application Number:
PCT/US2006/049229

(81) Designated States (*unless otherwise indicated, for every kind of national protection available*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(22) International Filing Date:
22 December 2006 (22.12.2006)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
11/321,995 29 December 2005 (29.12.2005) US

(84) Designated States (*unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Applicant (*for all designated States except US*): NALCO COMPANY [US/US]; 1601 West Diehl Road, Naperville, IL 60563-1198 (US).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (*for US only*): GRIGORIEV, Vladimir, A. [RU/US]; 849 W. Monroe Street, Apt. #5, Chicago, IL 60607 (US). FURMAN, Gary, S. [US/US]; 108 South 12th Street, St. Charles, IL 60174 (US). ARCHER, Sammy, Lee [US/US]; 3514 Serene Way, Lynnwood, WA 98087 (US). SU, Winston [US/US]; 338 Meadow Green Drive, Naperville, IL 60565 (US). KALEY, Christopher, D. [US/US]; 3860 E. New York Street, Apt 417, Aurora, IL 60504 (US). WEI, Mingli [US/US]; 2016 Chang Court, Naperville, IL 60540 (US).

Published:

— without international search report and to be republished upon receipt of that report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: CREPING ADHESIVES COMPRISING BLENDS OF POLYAMINOAMIDE EPIHALOLYHYDRIN RESINS AND POLYAMIDES

(57) Abstract: A composition comprising one or more polyaminoamide epihalohydrin resins and one or more polyamides in a ratio of about 1:99 to about 99:1 based on polymer actives and use of the composition for creping paper webs.

WO 2007/079064 A2

CREPING ADHESIVES COMPRISING BLENDS OF POLYAMINOAMIDE
EPIHALOLHYDRIN RESINS AND POLYAMIDES

TECHNICAL FIELD

5 This invention relates to a method of creping paper products in which a paper web is adhered to a creping cylinder using an adhesive composition comprising a blend of polyaminoamide epichlorohydrin resin and polyamide.

BACKGROUND OF THE INVENTION

10 The desired properties of tissue, including softness, bulk, stretch and absorbency, are achieved by the means of a steam-heated Yankee dryer cylinder and a doctor blade. The wet fiber web is largely dewatered at the pressure roll nip where the sheet is transferred to the Yankee surface. At this point the paper web has 35-40% consistency. The sheet is further dried on the hot Yankee cylinder to 90-97%
15 consistency and removed with a doctor blade. The mechanical action of the blade results in a disruption of the fiber-fiber bonds and a formation of a microfold structure within the sheet. This process is referred to as creping.

 In order to develop the crepe, the paper web has to adhere to the surface of the Yankee dryer. The adhesion is provided by spraying an adhesive on the dryer. Most
20 common Yankee adhesives are synthetic polymers such as polyaminoamide-epichlorohydrin resins, polyamine-epichlorohydrin resins, polyvinyl alcohols, polyvinyl acetates, polyacrylamides and polyethers. Various low molecular weight compounds, oils and surfactants, are used to modify the Yankee coating properties.

 A creping adhesive comprising a mixture of high molecular weight and low
25 molecular weight polyaminoamide epihalohydrin resins, PAE-I and PAE-II, respectively, is described in U.S. Patent No. 6,277,242.

 The tissue industry is interested in manufacturing very soft tissue (premium grades) that requires creping at very low sheet moisture levels (<3%). The
30 conventional creping adhesives tend to become hard and less rewettable upon the extensive drying that is required for low moisture creping. The hard coating results in blade chatter and loss of adhesion, which can result in blade wear and non-uniform

creping. Thus, there is a great demand for a creping adhesive that remains soft and rewettable under low moisture creping conditions.

Traditional thermosetting adhesives, very similar to permanent wet strength resins, form very brittle coatings and work better at high moisture (>6%) creping conditions. Some thermosetting adhesives with lower levels of cross-linking are much more universal and can be used for creping over a wider range of sheet moisture, 3-7%. Non-thermosetting resins are generally easier to manage and provide better sheet control when creping at lower moisture levels. Modifiers, e.g. polyols such as glycerol, can further be used to adjust the level of adhesion and to improve softness and rewettability of the coating. However, even with the addition of modifiers, conventional adhesives become too hard and their use is still limited to moisture levels of >3%. Accordingly, there is an ongoing need for improved creping adhesive compositions.

SUMMARY OF THE INVENTION

In an embodiment, this invention is a composition comprising one or more polyaminoamide epihalohydrin resins and one or more polyamides in a ratio of about 1:99 to about 99:1 based on polymer actives.

In another embodiment, this invention is a method of creping a paper web comprising

- applying to a rotating creping cylinder an adhesive composition comprising one or more polyaminoamide epihalohydrin resins and one or more polyamides in a ratio of about 1:99 to about 99:1 based on polymer actives;
- pressing the paper web against the creping cylinder to effect adhesion of the paper web to the creping cylinder; and
- dislodging the paper web from the creping cylinder with a doctor blade.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

Polyamides useful in the composition of this invention may be made from the condensation polymerization of one or more organic dicarboxylic acid derivatives and one or more polyalkylene polyamines under conditions suitable for forming long-chain polyamides, for example at temperatures higher than about 130 °C for several hours

with removal of water or alcohol byproducts. The resulting polyamide typically has weight average molecular weight of about 500 to about 500,000 Daltons as determined by gel permeation chromatography/multi-angle light scattering (GPC/MALLS) and a polymer Brookfield viscosity higher than about 100 cps for a 50% solution at 25 °C.

- 5 Water may be added at the end of the polymerization to make an aqueous polymer solution.

Generally, a sufficient amount of organic acid derivative to react with substantially all of the primary amino groups but insufficient to react to any significant degree with the secondary amino groups of the polyalkylene polyamine is used. In an
10 embodiment, the organic dicarboxylic acid derivative and polyalkylene polyamine are reacted in a molar ratio of about 0.8:1 to about 1.4:1. In another embodiment, the organic dicarboxylic acid derivative and the polyalkylene polyamine are reacted in a molar ratio of about 0.9:1 to about 1.0:0.9.

"Organic dicarboxylic acid derivatives" includes aliphatic and aromatic
15 dicarboxylic acids and their corresponding acid chlorides, anhydrides and esters, and mixtures thereof. Esters are preferably C₁-C₃ aliphatic esters. The organic dicarboxylic acid derivatives are selected such that the resulting polyamide is water soluble or water dispersible.

Representative organic dicarboxylic acids and their derivatives include maleic
20 acid, succinic acid, glutaric acid, adipic acid, pimelic acid, suberic acid, azelaic acid, sebacic acid, phthalic acid, isophthalic acid, terephthalic acid, naphthalenedicarboxylic acid, dimethyl maleate, dimethyl malonate, diethyl malonate, dimethyl succinate, diisopropyl succinate, dimethyl glutarate, diethyl glutarate, dimethyl adipate, methyl ethyl adipate, dimethyl sebacate, dimethyl phthalate, dimethyl isophthalate, dimethyl
25 terephthalate, dimethyl naphthalenedicarboxylate, dibasic esters (DBE), poly(ethylene glycol) bis(carboxymethyl) ether, succinyl chloride, glutaryl dichloride, adipoyl chloride, sebacoyl chloride, sebacate, phthaloyl chloride, isophthaloyl chloride, terephthaloyl chloride, naphthalenedicarboxylate, maleic anhydride, succinic anhydride, glutaric anhydride, phthalic anhydride, 1,8-naphthalic anhydride, and the
30 like.

"Polyalkylene polyamines" means those organic compounds having two primary amine (-NH₂) groups and at least one secondary amine group where the amino nitrogen atoms are linked together by alkylene groups, provided no two nitrogen atoms

are attached to the same carbon atoms. Representative polyalkylene polyamines include diethylenetriamine (DETA), triethylenetetraamine (TETA), tetraethylenepentaamine (TEPA), dipropylenetriamine, and the like.

Polyaminoamide-epichlorohydrin resins useful in the composition of this invention are water soluble, cationic thermosetting resins typically prepared by reacting one or more polyalkylene polyamines containing secondary amine groups and one or more dicarboxylic acid derivatives to form a polyaminoamide and then reacting the polyaminoamide with epichlorohydrin to form the polyaminoamide-epichlorohydrin resin.

Preparation of the polyaminoamide is as described above for the preparation of the polyamide component of the composition. In an embodiment, the organic dicarboxylic acid derivative and polyalkylene polyamine are reacted in a molar ratio of about 0.8:1 to about 1.4:1. In another embodiment, the organic dicarboxylic acid derivative and the polyalkylene polyamine are reacted in a molar ratio of about 0.9:1 to about 1.0:0.9.

The polyaminoamide is then reacted with epichlorohydrin under controlled conditions to form the polyaminoamide-epichlorohydrin (PAE) resin. Preferably, the polyaminoamide is diluted with water to a concentration of about 10 to about 50 weight percent, and the solution is cooled below about 25 °C. An amount of epichlorohydrin sufficient to react with the desired amount of the secondary amino groups in the polyaminoamide is then slowly added in the solution. The mixture is then heated at a temperature of about 40 °C to about 100 °C until desired viscosity is reached, typically about 2 to about 8 hours. The preparation of suitable polyaminoamide-epichlorohydrin resins is described in Patent No. 6,277,242, incorporated herein by reference.

In an embodiment, the polyaminoamide is reacted with about 0.01 to about 1.8 molar equivalents of epichlorohydrin, based on secondary amino groups of the polyaminoamide.

In an embodiment, the polyaminoamide epichlorohydrin resins have a weight-average molecular weight of about 10,000 to about 5,000,000 Daltons and the polyamides have a weight-average molecular weight of about 500 to about 500,000 Daltons.

In an embodiment, the epichlorohydrin is epichlorohydrin.

98

In an embodiment, the composition of this invention comprises one or more polyaminoamide epihalohydrin resins and one or more polyamides in a ratio of about 10:90 to about 95:5 based on polymer actives. In another embodiment, the composition comprises one or more polyaminoamide epihalohydrin resins and one or more polyamides in a ratio of about 40:60 to about 80:20 based on polymer actives.

In an embodiment, the polyaminoamide epihalohydrin resins have a weight-average molecular weight of about 50,000 to about 2,000,000 Daltons and the polyamides have a weight-average molecular weight of 500 to about 500,000 Daltons.

In an embodiment, the polyaminoamide epihalohydrin resins are prepared by reacting the polyaminoamide with about 0.05 to about 0.8 molar equivalents of epichlorohydrin, based on secondary amino groups of the polyaminoamide. In another embodiment, the polyaminoamide epihalohydrin resins are prepared by reacting the polyaminoamide with about 0.1 to about 0.3 molar equivalents of epichlorohydrin, based on secondary amino groups of the polyaminoamide.

In an embodiment, the polyaminoamide is the reaction product of diethylenetriamine and a dicarboxylic acid derivative selected from adipic acid, glutaric acid, DBE-2 dibasic ester, dimethyl glutarate and dimethyl adipate or a mixture thereof.

In an embodiment, the polyamide is the reaction product of diethylenetriamine and one or more dicarboxylic acid derivative selected from DBE-2 dibasic ester, adipic acid, glutaric acid, dimethyl glutarate and dimethyl adipate or a mixture thereof.

In an embodiment, the polyaminoamide epihalohydrin resins have a weight-average molecular weight of about 50,000 to about 2,000,000 Daltons and the polyamide has a weight-average molecular weight of about 1,000 to about 50,000 Daltons.

In an embodiment, the polyaminoamide epihalohydrin resins have a weight-average molecular weight of about 100,000 to about 1,000,000 Daltons and the polyamide has a weight-average molecular weight of about 3,000 to about 20,000 Daltons.

In an embodiment, the polyaminoamide epihalohydrin resin is a terpolymer of glutaric acid, diethylenetriamine and epichlorohydrin and the polyamide is a copolymer of adipic acid and diethylenetriamine.

10 The composition of this invention may be applied to the surface of a creping cylinder as a dilute aqueous solution. In an embodiment, the aqueous solution comprises about 0.01 to about 50 percent by weight of the polyaminoamide epihalohydrin resin/polyamide composition and about 99.99 to about 50 weight
5 percent water. Those skilled in the art of creping adhesives will appreciate that the reason for such a larger percentage of water in the admixture is in part based on the need to only deposit a very thin layer of adhesive on the creping cylinder, which, in one embodiment, is most easily accomplished with a spray boom.

The pH of the aqueous solution may be adjusted in order to further stabilize the
10 composition. In an embodiment, the pH is adjusted to about 2-7. In another embodiment, the pH is adjusted to about 4-6. The pH adjustment may be accomplished using any organic or inorganic acid. Representative acids include formic, acetic, sulfuric, hydrochloric, phosphoric, and the like. In an embodiment, the pH is adjusted using sulfuric or phosphoric acid or a mixture thereof.

15 In an embodiment, the adhesive composition of this invention further comprises one or more polyols, one or more phosphate salts or a mixture thereof.

As used herein, "polyols" refers to simple water-soluble polyols composed of alkylene groups and up to about six hydroxyl groups in which the alkylene groups are optionally interrupted by one or more O or NH groups. Representative polyols include
20 glycerol, ethylene glycol, 1,4-butanediol, diethanolamine, triethanolamine, sorbitol, diethylene glycol, triethylene glycol, propylene glycol, dipropylene glycol, polyethylene glycol, and the like.

In an embodiment, the polyols are selected from glycerol, ethylene glycol, sorbitol, diethylene glycol, propylene glycol, polyethylene glycol and diethanolamine.

25 In an embodiment, the polyol is glycerol.

Representative phosphate salts include the sodium, potassium and ammonium salts of orthophosphate, pyrophosphate, metaphosphate, polyphosphate, phosphite and hypophosphite. Phosphate salts also include phosphate salts formed in-situ by adjustment of the pH of the creping composition with phosphoric acid. In an
30 embodiment the phosphate salts are selected from monoammonium phosphate, diammonium phosphate, phosphate salts formed in situ by adjusting the pH of the creping composition with phosphoric acid, and mixtures thereof.

4

The amount of polyols and/or phosphate salts in relation to the polyaminoamide epichlorohydrin resin/polyamide composition on a dry polymer basis typically ranges from about 0.5 to about 50 percent by weight. In an embodiment it is desirable to use between about 0.5 to about 20 percent by weight of the polyols and/or phosphate salts. It is to be understood that not all of the polyols produce similar results. In certain instances, depending upon the temperature employed, the particular polyaminoamide epichlorohydrin resin/polyamide composition used and other variables, routine experimentation will be necessary to determine the optimum polyol or phosphate salts to be used, as well as the particular amount to be employed in conjunction with the particular polyaminoamide epichlorohydrin resin/polyamide composition.

In an embodiment, a release aid that is also diluted, emulsified or dispersed to aqueous form is applied to the Yankee dryer along with the polymer adhesive. The release aid interacts with the adhesive materials on the Yankee dryer surface to avoid excessive coating build-up, to manage the sheet adhesion and to reduce doctor blade wear. Representative release aids include release oils composed of naphthenic, paraffinic, vegetable, mineral or synthetic oil and emulsifying surfactants. In order to form stable aqueous dispersions the release aid is typically formulated with one or more surfactants such as fatty acids, alkoxylated alcohols, alkoxylated fatty acids, and the like. The release aid may be applied to the creping cylinder before or after the adhesive composition, or may be formulated with the adhesive for application to the creping cylinder.

The adhesive compositions of this invention may also be used in combination with functional additives used in the art to improve the softness of the tissue or towel. Representative functional additives include organic quaternary salts having fatty chains of about 12 to about 22 carbon atoms including dialkyl imidazolinium quaternary salts, dialkyl diamidoamine quaternary salts, monoalkyl trimethylammonium quaternary salts, dialkyl dimethylammonium quaternary salts, trialkyl monomethylammonium quaternary salts, ethoxylated quaternary salts, dialkyl and trialkyl ester quaternary salts, and the like. Additional suitable functional additives include polysiloxanes, quaternary silicones, organoreactive polysiloxanes, amino-functional polydimethylsiloxanes, and the like. In an embodiment, the functional additives are selected from dialkylimidazolinium quaternary salts and quaternary silicones.

In an embodiment, the functional additives are formulated with the adhesive composition of this invention for application to the creping cylinder.

The spraying applications described above may be further improved by a variety of means, for example by using spraybooms designed for double or triple coverage, by oscillating the sprayboom and by recirculation of the diluted creping aid composition from the outlet of the sprayboom to improve mixing and reduce the possibility of separation. Targeted application of the polyaminoamide epichlorohydrin resin/polyamide composition may also be accomplished using the method and apparatus described in PCT 2004031475.

Alternatively, the polyaminoamide epichlorohydrin resin/polyamide composition, functional additives and/or release aid may be applied to the creping cylinder by use of air (or gas) atomization, rather than as aqueous solutions.

The foregoing may be better understood by reference to the following examples, which are presented for purposes of illustration and are not intended to limit the scope of the invention.

Example 1

Preparation of adipic acid-diethylenetriamine polymer.

To a 1000-ml reaction flask is charged 204.3 g of diethylenetriamine. The reactor is purged with nitrogen and 50 g of water, 4.0 g of sulfuric acid and 295.2 g of adipic acid are charged into the reactor while the mixture is heated to 165°C. Water is collected through a condenser. The reaction mixture is maintained at 165°C for 5 hours. Optional vacuum is applied to increase polymer molecular weight. Water (423.5 g) is then slowly added into the reactor with stirring to provide a 50% polyaminoamide polymer solution.

Example 2

Preparation of adipic acid-diethylenetriamine-epichlorohydrin resin.

To a 500-ml reactor is charged 114 g polyamide (50% solution, prepared as in Example 1) and 283 g water. The solution is purged with nitrogen. The mixture is heated to 50 °C and 3.0 g epichlorohydrin is added into the reactor. The temperature is

maintained at 50 °C and the product viscosity is monitored every 30 minutes. The reaction is stopped when the product viscosity reaches 30 cps (25°C, spindle#2 at 30rpm) by adding 16.3 g of 15% sulfuric acid. The final pH is adjusted to 3.5 with sulfuric acid.

5

Example 3

Preparation of an aqueous polyaminoamide epichlorohydrin resin/polyamide composition.

To a 1500-ml beaker is charged polyaminoamide epichlorohydrin resin (349.75 g), prepared as in Example 2, polyaminoamide (147.97 g), prepared as in Example 1 and glycerol (27.98 g). The mixture is mixed until homogeneous and the pH is adjusted to 4.0 with 85% phosphoric acid.

10

Example 4

15 Peel-force adhesion.

The adhesion provided by the formulations of this invention is measured by means of a peel adhesion test. This test measures the force required to peel a cotton strip from a heated metal plate. First, the adhesive composition, at 15% actives, is applied to the metal panel by means of a #40 coating rod. The metal plate is heated to 100 °C and at this point a wet (for wet tack) or dry (for dry tack) cotton strip is pressed into the film by means of a 1.9 kg cylindrical roller. After the strip is applied, the metal plate is placed in a 105 °C oven for 15 minutes to dry the strip. The metal plate is then clamped in a tensile testing apparatus. One end of the cotton cloth is clamped in the pneumatic grip of the tester and the cloth is peeled from the panel at an angle of 180° and at a constant speed. During the peeling the metal plate is controlled to a temperature of 100 °C. A comparison of the peel force adhesion for a representative polyaminoamide epichlorohydrin resin/polyamide composition and a representative composition as described in U.S. Patent No. 6,277,242 is shown in Table 1. In Table 1 PAE refers to polyaminoamide epichlorohydrin resin and PA refers to polyamide.

20

25

30

Table 1

Peel Force Adhesion Data

PAE-I fraction in the blend (wt% of total polymer actives)	PAE-I + PA (this invention)	PAE-I + PAE-II (representative of US Patent 6,277,242)
12.5	-	182
18.8	-	409
25.0	658	504
31.3	784	386
37.5	877	355
43.8	563	-
50.0	368	-

- 5 As shown in Table 1, the composition of this invention, a blend a PAE resin with polyamide (PAE-I + PA), shows higher peel adhesion than the composition of US Patent 6,277,242, where two PAE resins (PAE-I + PAE-II) are used.

Example 5

- 10 Glass transition temperature (T_g).

A TA 2920 differential scanning calorimeter DSC (TA Instruments, New Castle, DE) is used to measure the glass transition temperature of representative polymer compositions. Polymer samples are prepared by casting films at 105 °C. The DSC instrument is calibrated with an indium standard. The sample size for DSC analysis is about 10-15 mg. The sample is heated at a heating rate of 10° C/min. The glass transition temperature of polymer is determined from the second scan using a half-height method.

Example 6

- 20 Shear storage modulus (G').

The shear storage modulus is determined using a rheometer AR2000 (TA Instruments, New Castle, DE). Samples are prepared by casting a film from a 5%

- (w/w) polymer solution. The samples are dried in an oven at 95 °C overnight. The resulting film is punched with a die (8 mm in diameter) to make a sample disc. The disks are dried in vacuum oven at 110 °C for two hours and stored in a desiccator before use. The geometry used for the analysis is 8-mm stainless steel parallel plates.
- 5 The shear storage modulus is determined at 110 °C, 1 Hz and 0.1% strain in oscillation mode. The peel force data, glass transition temperature data and shear storage modulus data for representative adhesive compositions is shown in Table 2.

Table 2

10 Characterization and peel-force data for the Yankee adhesives.

Sample	% Polymer actives	% Glycerol (product based)	pH	Peel-force (g/in)		T_g (°C)	G' at 110°C & 1 Hz (kPa)
				Wet tack	Dry tack		
PAE-I + PA (this invention)	15.0	0	7	877	0	63	710
PAE-I + PA modified with glycerol	15.0	3	7	1053	188	33	32
PAE-I	15.0	0	7	117	0	91	3700
PAE-I modified with glycerol	15.0	3	7	102	113	30	230
PAE-III	14.9	0	7	480	0	76	1300
PAE-III modified with glycerol	14.9	3	7	57	62	26	46

PA: polyamide.

PAE-I: a polyaminoamide-epichlorohydrin resin with an epi/amine molar ratio of ~0.15.

15 PAE-III: a polyaminoamide-epichlorohydrin resin with an epi/amine molar ratio of ~0.10.

The properties and the peel-force adhesion data for a representative composition of this invention are compared with the commercial PAE adhesives, PAE-I and PAE-III. The adhesive of this invention provides a peel-force significantly
20 higher compared to the PAE resins used in conventional creping adhesives. The glass transition temperature (T_g) of the adhesive of this invention is also significantly lower than that of the conventional resins. The shear storage modulus (G') data that can be

16

closely related to the softness of the adhesive films demonstrate that the adhesive of this invention is much softer under very dry conditions compared with the conventional PAE resins.

- 5 Addition of glycerol further improves adhesion and dramatically lowers both the T_g and the G' and, at the same level of glycerol (3%, product based), the adhesive of this invention still provides much higher adhesion and a significantly lower G' .

Changes can be made in the composition, operation, and arrangement of the method of the invention described herein without departing from the concept and scope of the invention as defined in the claims.

CLAIMS

1. A composition comprising one or more polyaminoamide epihalohydrin resins and one or more polyamides in a ratio of about 1:99 to about 99:1 based on polymer actives.

2. The composition of claim 1 wherein the polyaminoamide epihalohydrin resins are prepared by reacting a polyaminoamide prepared by reacting one or more aliphatic or aromatic dicarboxylic acid derivatives with one or more polyalkylene polyamines in a mole ratio of about 0.8:1 to about 1.4:1 with about 0.01 to about 1.8 molar equivalents of epihalohydrin, based on secondary amino groups of the polyaminoamide and the polyamide is prepared by reacting one or more aliphatic or aromatic dicarboxylic acid derivatives with one or more polyalkylene polyamines in a mole ratio of about 0.8:1 to about 1.4:1.

3. The composition of claim 2 wherein the polyaminoamide epihalohydrin resins have a weight-average molecular weight of about 10,000 to about 5,000,000 Daltons and the polyamides have a weight-average molecular weight of about 500 to about 500,000 Daltons.

4. The composition of claim 3 wherein the epihalohydrin is epichlorohydrin.

5. The composition of claim 4 wherein the polyaminoamide epihalohydrin resins have a weight-average molecular weight of about 50,000 to about 2,000,000 Daltons and the polyamides have a weight-average molecular weight of 500 to about 500,000 Daltons.

6. The composition of claim 5 wherein the polyaminoamide epihalohydrin resins are prepared by reacting the polyaminoamide with about 0.05 to about 0.8 molar equivalents of epichlorohydrin, based on secondary amino groups of the polyaminoamide.

7. The composition of claim 6 wherein the polyaminoamide is the reaction product of diethylenetriamine and a dicarboxylic acid derivative selected from adipic acid, glutaric acid, DBE-2 dibasic ester, dimethyl glutarate and dimethyl adipate or a mixture thereof.

8. The composition of claim 7 wherein the polyamide is the reaction product of diethylenetriamine and one or more dicarboxylic acid derivative selected

from DBE-2 dibasic ester, adipic acid, glutaric acid, dimethyl glutarate and dimethyl adipate or a mixture thereof.

9. The composition of claim 8 wherein the polyaminoamide is prepared by reacting the dicarboxylic acid derivatives with the polyalkylene polyamines in a mole ratio of about 0.9:1 to about 1:0.9 and the polyamide is prepared by reacting the dicarboxylic acid derivatives with the polyalkylene polyamines in a mole ratio of about 0.9:1 to about 1:0.9.

10. The composition of claim 9 wherein the polyaminoamide epihalohydrin resins are prepared by reacting the polyaminoamide with about 0.1 to about 0.3 molar equivalents of epichlorohydrin, based on secondary amino groups of the polyaminoamide.

11. The composition of claim 10 wherein the polyaminoamide epihalohydrin resins have a weight-average molecular weight of about 50,000 to about 2,000,000 Daltons and the polyamide has a weight-average molecular weight of about 1,000 to about 50,000 Daltons.

12. The composition of claim 11 comprising one or more polyaminoamide epihalohydrin resins and one or more polyamides in a ratio of about 10:90 to about 95:5 based on polymer actives.

13. The composition of claim 12 wherein the polyaminoamide epihalohydrin resins have a weight-average molecular weight of about 100,000 to about 1,000,000 Daltons and the polyamide has a weight-average molecular weight of about 3,000 to about 20,000 Daltons.

14. The composition of claim 13 wherein the polyaminoamide epihalohydrin resin is a terpolymer of glutaric, diethylenetriamine and epichlorohydrin and the polyamide is a copolymer of adipic acid and diethylenetriamine.

15. The composition of claim 14 wherein the polyaminoamide epihalohydrin resins have a weight-average molecular weight of about 100,000 to about 1,000,000 Daltons and the polyamide has a weight-average molecular weight of about 3,000 to about 20,000 Daltons.

16. The composition of claim 15 comprising one or more polyaminoamide epihalohydrin resins and one or more polyamides in a ratio of about 10:90 to about 95:5 based on polymer actives.

(9)

17. An aqueous creping adhesive composition comprising about 0.01 to about 50 percent by weight of the composition of claim 1 and about 99.99 to about 50 weight percent water.

18. The aqueous creping adhesive composition of claim 17 having a pH of about 2 to about 7.

19. The aqueous creping adhesive composition of claim 17 having a pH of about 4 to about 6.

20. The aqueous creping composition of claim 17 further comprising one or more phosphate salts, one or more polyols, or a mixture thereof.

21. The aqueous creping composition of claim 20 wherein the polyol is glycerol and the phosphate salt is selected from monoammonium phosphate, diammonium phosphate, phosphate salts formed in situ by adjusting the pH of the creping composition with phosphoric acid, and mixtures thereof.

22. A method of creping a paper web comprising

a) applying to a rotating creping cylinder an adhesive composition comprising one or more polyaminoamine epihalohydrin resins and one or more polyamides in a ratio of about 1:99 to about 99:1 based on polymer actives;

b) pressing the paper web against the creping cylinder to effect adhesion of the paper web to the creping cylinder; and

c) dislodging the paper web from the creping cylinder with a doctor blade.

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
12 July 2007 (12.07.2007)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2007/079064 A3

(51) International Patent Classification:

B31F 1/12 (2006.01) **C08G 69/48** (2006.01)

(21) International Application Number:

PCT/US2006/049229

(22) International Filing Date:

22 December 2006 (22.12.2006)

(25) Filing Language:

English

(26) Publication Language:

English

(30) Priority Data:

11/321,995 29 December 2005 (29.12.2005) US

(71) Applicant (for all designated States except US): **NALCO COMPANY** [US/US]; 1601 West Diehl Road, Naperville, IL 60563-1198 (US).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): **GRIGORIEV, Vladimir, A.** [RU/US]; 849 W. Monroe Street, Apt. #5, Chicago, IL 60607 (US). **FURMAN, Gary, S.** [US/US]; 108 South 12th Street, St. Charles, IL 60174 (US). **ARCHER, Sammy, Lee** [US/US]; 3514 Serene Way, Lynnwood, WA 98087 (US). **SU, Winston** [US/US]; 338 Meadow Green Drive, Naperville, IL 60565 (US). **KALEY, Christopher, D.** [US/US]; 3860 E. New York Street, Apt 417, Aurora, IL 60504 (US). **WEI, Mingli** [US/US]; 2016 Chang Court, Naperville, IL 60540 (US).

(74) Agent: **KEEFER, Timothy, J.**; **SEYFARTH SHAW LLP**, 131 South Dearborn, Suite 2400, Chicago, IL 60603 (US).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

- with international search report
- before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments

(88) Date of publication of the international search report:

29 November 2007

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: CREPING ADHESIVES COMPRISING BLENDS OF POLYAMINOAMIDE EPIHALOLYHYDRIN RESINS AND POLYAMIDES

(57) Abstract: A composition comprising one or more polyaminoamide epihalohydrin resins and one or more polyamides in a ratio of about 1:99 to about 99:1 based on polymer actives and use of the composition for creping paper webs.

WO 2007/079064 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US 06/49229

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(8) - B31F 1/12; C08G 69/48 (2007.01)

USPC - 162/111; 162/112; 525/420

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

USPC - 162/111; 162/112; 525/420

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
USPC - 162/111; 162/112; 525/420 (text search, see terms below)

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

PubWEST(USPT,PGPB,EPAB,JPAB); DialogPRO(Engineering); Google Scholar

Search Terms: creping adhesive

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X ----- Y	US 6,277,242 B1 (Archer et al.) 21 August 2001 (21.08.2001), entire document especially col 5, ln 39-65 and col 6, ln 30-65	1-2, 17-20, 22 ----- 3-16, 21
Y	US 2002/0173580 A1 (Allen) 21 November 2002 (21.11.2002), para [0084]	3-16
Y	US 2005/0006040 A1 (Boettcher et al.) 13 January 2005 (13.01.2005), para [0095] and [0128]	21

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 July 2007 (25.07.2007)

Date of mailing of the international search report

02 OCT 2007

Name and mailing address of the ISA/US

Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents

P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450

Facsimile No. 571-273-3201

Authorized officer:

Lee W. Young

PCT Helpdesk: 571-272-4300

PCT OSP: 571-272-7774

28

**ADHESIVOS DE ACRESPONAMIENTO QUE COMPRENDEN MEZCLAS DE
RESINAS DE POLIAMINOAMIDA EPIHALOHIDRINA Y POLIAMIDAS**

CAMPO TÉCNICO

5 Esta invención se refiere a un método para
acresponar productos de papel en los cuales una trama
papelera se adhiere a un cilindro de acresponamiento
utilizando una composición adhesiva que comprende una mezcla
de resina de poliaminoamida epiclorhidrina y poliamida.

10 **ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

Las propiedades deseadas de tejido, que incluyen
suavidad, volumen, estiramiento y absorbencia, se logran por
medio de un cilindro secador Yankee calentado por vapor y una
cuchilla rascadora. Se deshidrata grandemente la trama de
15 fibra húmeda en el punto de apriete del rodillo de presión
donde la hoja se transfiere a la superficie del Yankee. En
este punto la trama papelera tiene 35-40% de consistencia.
La hoja se seca además sobre el cilindro caliente del Yankee
a 90-97% de consistencia y se retira con la cuchilla
20 rascadora. La acción mecánica de la cuchilla da como
resultado una interrupción de los enlaces de fibra-fibra y
una formación de una estructura con microdoblez dentro de la
hoja. Este proceso se refiere como acresponamiento.

Para desarrollar el acresponado, la trama papelera
25 tiene que adherirse a la superficie del secador Yankee. La

23

adhesión se proporciona al rociar un adhesivo sobre el
secador. La mayoría de los adhesivos para Yankee comunes son
polímeros sintéticos tales como resinas de poliaminoamida-
epiclorhidrina, resinas de poliamina-epiclorhidrina,
5 alcoholes polivinílicos, acetatos polivinílicos,
poliacrilamidas y poliéteres. Varios compuestos, aceites y
agentes tensoactivos de bajo peso molecular, se utilizan para
modificar las propiedades del revestimiento del Yankee.

Un adhesivo de acresponamiento que comprende una
10 mezcla de resinas de poliaminoamida epihalohidrina de alto
peso molecular y bajo peso molecular, PAE-I y PAE-II,
respectivamente, se describen en la Patente de E.U. No.
6,277,242.

La industria del tejido se interesa en fabricar
15 tejido muy suave (grados Premium) que requiere
acresponamiento a muy bajos niveles de humedad de la hoja
(<3%). Los adhesivos de acresponamiento convencionales
tienden a volverse duros y menos re-humectables en el secado
extensivo que se requiere para acresponamiento a baja
20 humedad. El revestimiento duro da como resultado la
vibración de la cuchilla y la pérdida de adhesión, lo que
puede dar como resultado el desgaste de la cuchilla y
acresponamiento no uniforme. De esta manera, existe una gran
demanda de un adhesivo de acresponamiento que permanezca
25 suave y rehumectante bajo condiciones de acresponamiento a

baja humedad.

Los adhesivos termoestables tradicionales, muy similares a resinas de resistencia permanente a la humedad, forman revestimientos muy quebradizos y funcionan mejor en condiciones de acresponamiento a alta humedad (>6%). Algunos adhesivos termoestables con niveles inferiores de reticulación son mucho más universales y pueden utilizarse para acresponamiento a través de un rango más amplio de humedad de la hoja, 3-7%. Las resinas no termoestables son generalmente más fáciles de manejar y proporcionan mejor control de la hoja cuando se acresponan a niveles más bajos de humedad. Los modificadores, e.g., polioles tal como glicerol, pueden utilizarse además para ajustar el nivel de adhesión y mejorar la suavidad y rehumectación del revestimiento. Sin embargo, aún con la adición de los modificadores, los adhesivos convencionales se vuelven demasiado duros y su uso aún es limitado a niveles de humedad de >3%. De acuerdo con lo anterior, existe una necesidad en curso de composiciones adhesivas de acresponamiento mejoradas.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

En una modalidad, esta invención es una composición que comprende una o más resinas de poliaminoamida epihalohidrina y una o más poliamidas en una proporción de aproximadamente 1:99 hasta aproximadamente 99:1 en base a los

28

activos de polímero.

En otra modalidad, esta invención es un método para acresponar una trama papelera que comprende a) aplicar a un cilindro de acresponamiento giratorio una composición adhesiva que comprende una o más resinas de poliaminoamida epihalohidrina y una o más poliamidas en una proporción de aproximadamente 1:99 hasta aproximadamente 99:1 en base a los activos de polímero; b) presionar la trama papelera contra el cilindro de acresponamiento para efectuar la adhesión de la trama papelera al cilindro de acresponamiento; y c) desalojar la trama papelera del cilindro de acresponamiento con una cuchilla rascadora.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Las poliamidas útiles en la composición de esta invención pueden hacerse de la polimerización por condensación de uno o más derivados de ácido dicarboxílico orgánicos y una o más poliaminas de polialquileno bajo condiciones adecuadas para formar poliamidas de cadena larga, por ejemplo a temperaturas más altas que aproximadamente 130°C por varias horas con el retiro subproductos de alcohol o agua. La poliamida resultante típicamente tiene un peso promedio de peso molecular de aproximadamente 500 hasta aproximadamente 500,000 Daltones según se determina por cromatografía de permeación de gel/difusión de luz en múltiples ángulos (GPC/MALLS) y una viscosidad Brookfield de

polímero más alta que aproximadamente 100 cps para una solución al 50% a 25°C. Puede agregarse agua al final de la polimerización para hacer una solución de polímero acuosa.

Generalmente, se utiliza una cantidad suficiente de
5 derivado de ácido orgánico para reaccionar con
substancialmente todos los grupos amino primarios pero
insuficiente para reaccionar a cualquier grado significativo
con grupos amino secundarios de la poliaminas de
polialquileno. En una modalidad, el derivado de ácido
10 dicarboxílico orgánico y poliaminas de polialquileno se
reaccionan en una proporción molar de aproximadamente 0.8:1
hasta aproximadamente 1.4:1. En otra modalidad, el derivado
de ácido dicarboxílico orgánico y la poliaminas de
polialquileno se reaccionan en una proporción molar de
15 aproximadamente 0.9:1 hasta aproximadamente 1.0:0.9.

"Derivados de ácido dicarboxílico orgánico" incluye
ácidos dicarboxílicos aromáticos y alifáticos y sus cloruros
de ácido correspondientes, anhídridos y ésteres, y mezclas de
los mismos. Los ésteres son preferentemente esteres
20 alifáticos C₁-C₃. Los derivados de ácido dicarboxílico
orgánico se seleccionan de manera que la poliamida resultante
es soluble en agua o dispersable en agua.

Los ácidos dicarboxílicos orgánicos representativos
y sus derivados incluyen ácido maléico, ácido succínico,
25 ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido

27

subérico, ácido azeláico, ácido sebásico, ácido eftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido naftalenodicarboxílico, maleato de dimetilo, malonato de dimetilo, malonato de dietilo, succinato de dimetilo, 5 succinato de di-isopropilo, glutarato de dimetilo, glutarato de dietilo, adipato de dimetilo, adipato de etil metilo, sebacato de dimetilo, eftalato de dimetilo, isoftalato de dimetilo, tereftalato de dimetilo, naftalenodicarboxilato de dimetilo, ésteres dibásicos (DBE), éter bis(carboximetil) de 10 poli(etilenoglicol), cloruro de succinilo, dicloruro de glutarilo, cloruro de adipoilo, cloruro de sebacoilo, sebacato, cloruro de eftaloilo, cloruro de isoeftaloilo, cloruro de tereftaloilo, naftalenodicarboxilato, anhídrido maléico, anhídrido succínico, anhídrido glutárico, anhídrido 15 eftálico, anhídrido 1,8-naftálico, y lo similar.

"Poliaminas de polialquileno" significan aquellos compuestos orgánicos que tienen dos grupos amina primaria ($-NH_2$) y al menos un grupo amina secundaria donde los átomos de nitrógeno amino se enlazan juntos por grupos alkileno, 20 estipulando que dos átomos de nitrógeno no se unan a los mismos átomos de carbono. Las poliaminas de polialquileno representativas incluyen dietilentriamina (DETA), trietilenotetraamina (TETA), tetraetilenopentaamina (TEPA), dipropilenotriamina, y lo similar.

25 Las resinas de poliaminoamida-epiclorhidrina útiles

en la composición de esta invención son solubles en agua, resinas termoestables catiónicas típicamente preparadas al hacer reaccionar una o más poliaminas de polialquileno que contienen grupos amina secundaria y uno o más derivados de
5 ácido dicarboxílico para formar una poliaminoamida y después reaccionar la poliaminoamida con epiclorhidrina para formar la resina de poliaminoamida-epiclorhidrina.

La preparación de la poliaminoamida es como se describe arriba para la preparación del componente de
10 poliamida de la composición. En una modalidad, el derivado de ácido dicarboxílico orgánico y poliamina de polialquileno se reaccionan en una proporción molar de aproximadamente 0.8:1 hasta aproximadamente 1.4:1. En otra modalidad, el derivado de ácido dicarboxílico orgánico y la poliaminas de
15 polialquileno se reaccionan en una proporción molar de aproximadamente 0.9:1 hasta aproximadamente 1.0:0.9.

La poliaminoamida se reacciona entonces con epiclorhidrina bajo condiciones controladas para formar la resina de poliaminoamida-epiclorhidrina (PAE).
20 Preferentemente, la poliaminoamida se diluye con agua a una concentración de aproximadamente 10 a aproximadamente 50 por ciento en peso, y la solución se enfría por debajo de aproximadamente 25°C. Una cantidad de epiclorhidrina suficiente para reaccionar con la cantidad deseada de los
25 grupos amino secundarios en la poliaminoamida se agrega

entonces lentamente en la solución. La mezcla se calienta entonces a una temperatura de aproximadamente 40°C a aproximadamente 100°C hasta que se alcanza la viscosidad deseada, típicamente aproximadamente 2 a aproximadamente 8 5 horas. La preparación de resinas adecuadas de poliaminoamida-epiclorhidrina se describe en la Patente No. 6,277,242, incorporada en la presente por referencia.

En una modalidad, la poliaminoamida se reacciona con aproximadamente 0.01 hasta aproximadamente 1.8 10 equivalentes molares de epihalohidrina, en base a los grupos amino secundarios de la poliaminoamida.

En una modalidad, las resinas de poliaminoamida epihalohidrina tienen un peso promedio de peso molecular de aproximadamente 10,000 hasta aproximadamente 5,000,000 15 Daltones y las poliamidas tienen un peso promedio de peso molecular de aproximadamente 500 hasta aproximadamente 500,000 Daltones.

En una modalidad, la epihalohidrina es epiclorhidrina.

20 En una modalidad, la composición de esta invención comprende una o más resinas de poliaminoamida epihalohidrina y una o más poliamidas en una proporción de aproximadamente 10:90 hasta aproximadamente 95:5 en base a los activos de polímero. En otra modalidad, la composición comprende una o 25 más resinas de poliaminoamida epihalohidrina y una o más

poliamidas en una proporción de aproximadamente 40:60 hasta aproximadamente 80:20 en base a los activos de polímero.

En una modalidad, las resinas de poliaminoamida epihalohidrina tienen un peso promedio de peso molecular de
5 aproximadamente 50,000 hasta aproximadamente 2,000,000 Daltones y las poliamidas tienen un peso promedio de peso molecular de 500 hasta aproximadamente 500,000 Daltones.

En una modalidad, las resinas de poliaminoamida epihalohidrina se preparan al hacer reaccionar la
10 poliaminoamida con aproximadamente 0.05 hasta aproximadamente 0.8 equivalentes molares de epiclorhidrina, en base a los grupos amino secundarios de la poliaminoamida. En otra modalidad, las resinas de poliaminoamida epihalohidrina se preparan al hacer reaccionar la poliaminoamida con
15 aproximadamente 0.1 hasta aproximadamente 0.3 equivalentes molares de epiclorhidrina, en base a los grupos amino secundarios de la poliaminoamida.

En una modalidad, la poliaminoamida es el producto de reacción de dietilentriamina y un derivado de ácido
20 dicarboxílico seleccionado de ácido adípico, ácido glutárico, éster dibásico DBE-2, glutarato de dimetilo y adipato de dimetilo o una mezcla de los mismos.

En una modalidad, la poliamida es el producto de reacción de dietilentriamina y uno o más derivados de ácido
25 dicarboxílico seleccionados de éster dibásico DBE-2, ácido

adípico, ácido glutárico, glutarato de dimetilo y adipato de dimetilo o una mezcla de los mismos.

En una modalidad, las resinas de poliaminoamida epihalohidrina tienen un peso promedio de peso molecular de
5 aproximadamente 50,000 hasta aproximadamente 2,000,000 Daltones y la poliamida tiene un peso promedio de peso molecular de aproximadamente 1,000 hasta aproximadamente 50,000 Daltones.

En una modalidad, las resinas de poliaminoamida
10 epihalohidrina tienen un peso promedio de peso molecular de aproximadamente 100,000 hasta aproximadamente 1,000,000 Daltones y la poliamida tiene un peso promedio de peso molecular de aproximadamente 3,000 hasta aproximadamente 20,000 Daltones.

En una modalidad, la resina de poliaminoamida
15 epihalohidrina es un terpolímero de ácido glutárico, dietilentriamina y epiclorhidrina y la poliamida es un copolímero de ácido adípico y dietilentriamina.

La composición de esta invención puede aplicarse a
20 la superficie de un cilindro de acresponamiento como una solución acuosa diluida. En una modalidad, la solución acuosa comprende aproximadamente 0.01 hasta aproximadamente 50 por ciento en peso de la composición de resina de poliaminoamida epihalohidrina/poliamida y aproximadamente
25 99.99 hasta aproximadamente 50 por ciento en peso de agua.

Aquellos expertos en la materia de adhesivos de
acresponamiento apreciarán que la razón de tal gran
porcentaje de agua en la mezcla es en parte en base a la
necesidad de solamente depositar una capa muy delgada de
5 adhesivo en el cilindro de acresponamiento, lo cual, en una
modalidad, se realiza más fácilmente con un boom de rocío.

El pH de la solución acuosa puede ajustarse para
estabilizar además la composición. En una modalidad, el pH
se ajusta hasta aproximadamente 2-7. En otra modalidad, el
10 pH se ajusta hasta aproximadamente 4-6. El ajuste de pH
puede realizarse mediante el uso de cualquier ácido orgánico
o inorgánico. Los ácidos representativos incluyen fórmico,
acético, sulfúrico, hidroclicórico, fosfórico, y lo similar.
En una modalidad, el pH se ajusta mediante el uso de ácido
15 sulfúrico o fosfórico o una mezcla de los mismos.

En una modalidad, la composición adhesiva de esta
invención comprende además uno o más polioles, una o más
sales de fosfato o una mezcla de los mismos.

Como se utiliza en la presente, "polioles" se
20 refiere a polioles solubles en agua simples compuestos de
grupos alquileo y hasta aproximadamente seis grupos
hidroxilo en los cuales los grupos alquileo se interrumpen
opcionalmente por uno o más grupos O o NH. Los polioles
representativos incluyen glicerol, etilenglicol, 1,4-
25 butanodiol, dietanolamina, trietanolamina, sorbitol,

dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, polietilenglicol, y lo similar.

En una modalidad, los polioles se seleccionan de glicerol, etilenglicol, sorbitol, dietilenglicol, 5 propilenglicol, polietilenglicol y dietanolamina.

En una modalidad, el poliol es glicerol.

Las sales de fosfato representativas incluyen las sales de sodio, potasio y amonio de ortofosfato, pirofosfato, metafosfato, polifosfato, fosfito e hipofosfito. Las sales 10 de fosfato también incluyen sales de fosfato formadas *in situ* por el ajuste del pH de la composición de acresponamiento con ácido fosfórico. En una modalidad las sales de fosfato se seleccionan de fosfato de monoamonio, fosfato de diamonio, sales de fosfato formadas *in situ* al ajustar el pH de la 15 composición de acresponamiento con ácido fosfórico, y mezclas de los mismos.

La cantidad de polioles y/o sales de fosfato en relación a la composición de resina de poliaminoamida epiclorhidrina/poliamida en una base de polímero seco 20 típicamente varía de aproximadamente 0.5 hasta aproximadamente 50 por ciento en peso. En una modalidad es deseable utilizar entre aproximadamente 0.5 hasta aproximadamente 20 por ciento en peso de los polioles y/o sales de fosfato. Debe entenderse que no todos los polioles 25 producen resultados similares. En ciertos casos, dependiendo

de la temperatura empleada, la composición de resina de poliaminoamida epiclorhidrina/poliamida particular utilizada y otras variables, la experimentación de rutina será necesaria para determinar las sales de fosfato o poliol
5 óptimo a utilizarse, así como la cantidad particular a emplearse junto con la composición de resina de poliaminoamida epiclorhidrina/poliamida particular.

En una modalidad, un auxiliar de liberación que también se diluye, emulsiona o dispersa en forma acuosa se
10 aplica al Secador Yankee junto con el adhesivo de polímero. El auxiliar de liberación interactúa con los materiales adhesivos en la superficie del secador Yankee para evitar la formación excesiva de revestimiento, para manejar la adhesión de la hoja y para reducir el desgaste de la cuchilla. Los
15 auxiliares de liberación representativos incluyen aceites de liberación compuestos de aceite nafténico, parafínico, vegetal, mineral o sintético y agentes tensoactivos emulsionantes. Para formar dispersiones acuosas estables el auxiliar de liberación se formula típicamente con uno o más
20 agentes tensoactivos tales como ácidos grasos, alcoholes alcoxilados, ácidos grasos alcoxilados, y lo similar. El auxiliar de liberación puede aplicarse al cilindro de acresponamiento antes o después de la composición adhesiva, o puede formularse con el adhesivo para su aplicación al
25 cilindro de acresponamiento.

Las composiciones adhesivas de esta invención también pueden utilizarse en combinación con aditivos funcionales utilizados en la materia para mejorar la suavidad del tejido o toalla. Los aditivos funcionales representativos incluyen sales cuaternarias orgánicas que tienen cadenas grasas de aproximadamente 12 hasta aproximadamente 22 átomos de carbono que incluyen sales cuaternarias de dialquil imidazolinio, sales cuaternarias de dialquil diamidoamina, sales cuaternarias de monoalquil trimetilamonio, sales cuaternarias de dialquil dimetilamonio, sales cuaternarias de trialquil monometilamonio, sales cuaternarias etoxiladas, sales cuaternarias de éster de dialquilo y trialquilo, y lo similar. Los aditivos funcionales adecuados adicionales incluyen polisiloxanos, siliconas cuaternarias, polisiloxanos organoreactivos, polidimetilsiloxanos amino-funcionales, y lo similar. En una modalidad, los aditivos funcionales se seleccionan de sales cuaternarias de dialquilimidazolinio y siliconas cuaternarias.

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

Las aplicaciones de rociado descritas arriba pueden mejorarse además por una variedad de medios, por ejemplo al utilizar booms de rocío diseñados para cobertura doble o

triple, al oscilar el boom de rocío y al recircular la composición auxiliar de acresponamiento diluida de la salida del boom de rocío para mejorar el mezclado y reducir la posibilidad de separación. La aplicación objetivo de la
5 composición de resina de poliaminoamida epiclorhidrina/poliamida también puede realizarse utilizando el método y aparato descrito en PCT 2004031475.

Alternativamente, la composición de resina de poliaminoamida epiclorhidrina/poliamida, los aditivos
10 funcionales y/o auxiliar de liberación pueden aplicarse al cilindro de acresponamiento mediante el uso de atomización por aire (o gas), en lugar de cómo soluciones acuosas.

Lo anterior puede entenderse mejor para referencia a los siguientes ejemplos, que se presentan para propósitos
15 de ilustración y no se proponen limitar el alcance de la invención.

Ejemplo 1

Preparación de polímero de ácido adípico-dietilentriamina.

A un matraz de reacción de 1000 ml se cargan 204.3
20 g de dietilentriamina. El reactor se purga con nitrógeno y 50 g de agua, 4.0 g de ácido sulfúrico y 295.2 g de ácido adípico se cargan en el reactor mientras la mezcla se calienta a 165°C. Se recolecta agua a través del condensador. La mezcla de reacción se mantiene a 165°C por 5
25 horas. Se aplica vacío opcional para incrementar el peso

molecular del polímero. Agua (423.5 g) se agrega entonces lentamente al reactor con agitación para proporcionar una solución de polímero de poliaminoamida al 50%.

Ejemplo 2

- 5 Preparación de resina de ácido adípico-dietilentriamina-epiclorhidrina.

A un reactor de 500 ml se cargan 114 g de poliamida (solución al 50%, preparada como en el Ejemplo 1) y 283 g de agua. La solución se purga con nitrógeno. La mezcla se
10 calienta a 50°C y 3.0 g de epiclorhidrina se agrega al reactor. La temperatura se mantiene a 50°C y la viscosidad del producto se monitorea cada 30 minutos. La reacción se detiene cuando la viscosidad del producto alcanza 30 cps (25°C, husillo#2 a 30rpm) al agregar 16.3 g de 15% de ácido
15 sulfúrico. El pH final se ajusta a 3.5 con ácido sulfúrico.

Ejemplo 3

Preparación de una composición acuosa de resina de poliaminoamida epiclorhidrina/poliamida.

A un matraz de 1500 ml se cargan resina de
20 poliaminoamida epiclorhidrina (349.75 g), preparada como en el Ejemplo 2, poliaminoamida (147.97 g), preparada como en el Ejemplo 1 y glicerol (27.98 g). La mezcla se mezcla hasta que sea homogénea y el pH se ajusta a 4.0 con 85% de ácido fosfórico.

- 25 Ejemplo 4

Adhesión por Fuerza de Despegado

La adhesión proporcionada por las formulaciones de esta invención se mide por medio de una prueba de adhesión por despegado. Esta prueba mide la fuerza requerida para 5 despegar una cinta de algodón de una placa de metal caliente. Primero, la composición adhesiva, a 15% de activos, se aplica al panel de metal por medio de una varilla de revestimiento #40. La placa de metal se calienta a 100°C y en este punto se presiona una cinta de algodón húmeda (para pegado en 10 húmedo) o seca (para pegado en seco) en la película por medio de un rodillo cilíndrico de 1.9 kg. Después de que la cinta se aplica, la placa de metal se coloca en un horno a 105°C por 15 minutos para secar la cinta. La placa de metal se sujeta entonces en un aparato de prueba de tensión. Un 15 extremo de la prenda de algodón se sujeta en el agarre neumático del probador y la prenda se despega del panel a un ángulo de 180° y a una velocidad constante. Durante el despegado la placa de metal se controla a una temperatura de 100°C. Una comparación de la adhesión por fuerza de 20 despegado para una composición de resina de poliaminoamida epiclorhidrina/poliamida y una composición representativa como se describe en la Patente de E.U. No. 6,277,242 se muestra en la Tabla 1. En la Tabla 1 PAE se refiere a resina de poliaminoamida epiclorhidrina y PA se refiere a poliamida.

25 Tabla 1

Datos de Adhesión por Fuerza de Despegado

	Fracción PAE-I en la mezcla (% en peso de activos de polímero totales)	PAE-I+PA (esta invención)	PAE-I+PAE-II (representativo de la Patente de E.U. 6,277,242)
5	12.5	-	182
	18.8	-	409
	25.0	658	504
	31.3	784	386
	37.5	877	355
	43.8	563	-
	50.0	368	-

10 Como se muestra en la Tabla 1, la composición de esta invención, una mezcla de una resina PAE con poliamida (PAE-I+PA), muestra adhesión por despegado más alta que la composición de la Patente de E.U. 6,277,242, donde se utilizan dos resinas PAE (PAE-I + PAE-II).

15 Ejemplo 5

Temperatura de transición vítrea (T_g)

Un calorímetro de exploración diferencial TA 2920 DSC (TA Instruments, New Castle, DE) se utiliza para medir la temperatura de transición vítrea de las composiciones de polímero representativas. Las muestras de polímero se preparan al fundir películas a 105°C. El instrumento DSC se calibra con un estándar de indio. El tamaño de la muestra para el análisis DSC es aproximadamente 10-15 mg. La muestra se calienta a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. La temperatura de transición vítrea de polímero se determina a

partir de la segunda exploración utilizando un método de altura media.

Ejemplo 6

Módulo de almacenamiento cortante (G')

5 El módulo de almacenamiento cortante se determina
utilizando un reómetro AR200 (TA Instruments, New Castle,
DE). Las muestras se preparan al fundir una película de un
5% de solución de polímero (p/p). Las muestras se secan en
un horno a 95°C durante la noche. La película resultante se
10 perfora con un troquel (8 mm en diámetro) para hacer un disco
muestra. Los discos se secan en el horno al vacío a 110°C
por dos horas y almacenan en un desecador antes del uso. La
geometría utilizada para el análisis es de placas paralelas
de acero inoxidable de 8 mm. El módulo de almacenamiento
15 cortante se determina a 110°C, 1 Hz y 0.1% de tensión en modo
de oscilación. Los datos de fuerza de despegado, temperatura
de transición vítrea y datos del módulo de almacenamiento
cortante para composiciones adhesivas representativas se
muestra en la Tabla 2.

20

25 Tabla 2

Caracterización y datos de la fuerza de despegado para los adhesivos para Yankee

5	Muestra	9% de activos de polímero	% Glicerol (en base al producto)	pH	Fuerza de despegado (g/p)		T _g (°C)	G' a 110°C & 1 Hz (kpa)
					Pegado húmedo	Pegado seco		
	PAE-I+PA (esta invención)	15.0	0	7	877	0	63	710
	PAE-I+PA modificado con glicerol	15.0	3	7	1053	188	33	32
10	PAE-I	15.0	0	7	117	0	91	3700
	PAE-I modificado con glicerol	15.0	3	7	102	113	30	230
	PAE-III	14.9	0	7	480	0	76	1300
	PAE-III modificado con glicerol	14.9	3	7	57	62	26	46

- 15 PA:poliamida.
PAE-I: una resina de poliaminoamida-epiclorhidrina con una proporción molar epi/amina de ~0.15.
PAE-II: una resina de poliaminoamida-epiclorhidrina con una proporción molar epi/amina de ~0.10.

Las propiedades y los datos de adhesión por fuerza
20 de despegado para una composición representativa de esta invención se comparan con los adhesivos PAE comerciales, PAE-I y PAE-III. El adhesivo de esta invención proporciona una fuerza de despegado significativamente más alta que las resinas PAE utilizadas en los adhesivos de acresponamiento
25 convencionales. La temperatura de transición vítrea (T_g) del

yz

adhesivo de esta invención también es significativamente inferior que aquella de las resinas convencionales. Los datos del módulo de almacenamiento cortante (G') pueden relacionarse de manera cercana con la suavidad de las películas adhesivas lo que demuestra que el adhesivo de esta invención es mucho más suave bajo condiciones muy secas en comparación con las resinas PAE convencionales.

La adición de glicerol mejora además la adhesión y disminuye de manera dramática tanto la T_g como G' y, al mismo nivel de glicerol (3%, en base al producto), el adhesivo de esta invención proporciona aún adhesión mucho más alta y una G' significativamente inferior.

Los cambios pueden hacerse en la composición, operación, e instalación del método de la invención descrito en la presente sin apartarse del concepto y alcance de la invención como se define en las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende una o más resinas de poliaminoamida epihalohidrina y una o más poliamidas en una proporción de aproximadamente 1:99 hasta 5 aproximadamente 99:1 en base a los activos de polímero.

2. La composición de la reivindicación 1 en donde las resinas de poliaminoamida epihalohidrina se preparan al hacer reaccionar una poliaminoamida preparada al hacer reaccionar uno o más derivados de ácido dicarboxílico 10 aromático o alifático con una o más poliaminas de polialquileno en una proporción molar de aproximadamente 0.8:1 hasta aproximadamente 1.4:1 con aproximadamente 0.01 hasta aproximadamente 1.8 equivalentes molares de epihalohidrina, en base a los grupos amino secundarios de la 15 poliaminoamida y la poliamida se prepara al hacer reaccionar uno o más derivados de ácido dicarboxílico aromático o alifático con una o más poliaminas de polialquileno en una proporción molar de aproximadamente 0.8:1 hasta aproximadamente 1.4:1.

20 3. La composición de la reivindicación 2 en donde las resinas de poliaminoamida epihalohidrina tienen un peso promedio de peso molecular de aproximadamente 10,000 hasta aproximadamente 5,000,000 Daltones y las poliamidas tienen un peso promedio de peso molecular de aproximadamente 500 hasta 25 aproximadamente 500,000 Daltones.

4. La composición de la reivindicación 3 en donde la epihalohidrina es epiclorhidrina.

5. La composición de la reivindicación 4 en donde las resinas de poliaminoamida epihalohidrina tienen un peso promedio de peso molecular de aproximadamente 50,000 hasta aproximadamente 2,000,000 Daltones y las poliamidas tienen un peso promedio de peso molecular de 500 hasta aproximadamente 500,000 Daltones.

6. La composición de la reivindicación 5 en donde las resinas de poliaminoamida epihalohidrina se preparan al hacer reaccionar la poliaminoamida con aproximadamente 0.05 hasta aproximadamente 0.8 equivalentes molares de epiclorhidrina, en base a los grupos amino secundarios de la poliaminoamida.

7. La composición de la reivindicación 6 en donde la poliaminoamida es el producto de reacción de dietilentriamina y un derivado de ácido dicarboxílico seleccionado de ácido adípico, ácido glutárico, éster dibásico DBE-2, glutarato de dimetilo y adipato de dimetilo o una mezcla de los mismos.

8. La composición de la reivindicación 7 en donde la poliamida es el producto de reacción de dietilentriamina y uno o más derivados de ácido dicarboxílico seleccionado de éster dibásico DBE-2, ácido adípico, ácido glutárico, glutarato de dimetilo y adipato de dimetilo o una mezcla de

los mismos.

9. La composición de la reivindicación 8 en donde la poliaminoamida se prepara al hacer reaccionar los derivados de ácido dicarboxílico con las poliaminas de polialquileño en una proporción molar de aproximadamente 0.9:1 hasta aproximadamente 1:0.9 y la poliamida se prepara al hacer reaccionar los derivados de ácido dicarboxílico con las poliaminas de polialquileño en una proporción molar de aproximadamente 0.9:1 hasta aproximadamente 1:0.9.

10. La composición de la reivindicación 9 en donde las resinas de poliaminoamida epihalohidrina se preparan al hacer reaccionar la poliaminoamida con aproximadamente 0.1 hasta aproximadamente 0.3 equivalentes molares de epiclorhidrina, en base a los grupos amino secundarios de la poliaminoamida.

11. La composición de la reivindicación 10 en donde las resinas de poliaminoamida epihalohidrina tienen un peso promedio de peso molecular de aproximadamente 50,000 hasta aproximadamente 2,000,000 Daltones y la poliamida tiene un peso promedio de peso molecular de aproximadamente 1,000 hasta aproximadamente 50,000 Daltones.

12. La composición de la reivindicación 11 que comprende una o más resinas de poliaminoamida epihalohidrina y una o más poliamidas en una proporción de aproximadamente 10:90 hasta aproximadamente 95:5 en base a los activos de

polímero.

13. La composición de la reivindicación 12 en donde las resinas de poliaminoamida epihalohidrina tienen un peso promedio de peso molecular de aproximadamente 100,000 hasta aproximadamente 1,000,000 Daltones y la poliamida tiene un peso promedio de peso molecular de aproximadamente 3,000 hasta aproximadamente 20,000 Daltones.

14. La composición de la reivindicación 13 en donde la resina de poliaminoamida epihalohidrina es un terpolímero de ácido glutárico, dietilentriamina y epiclorhidrina y la poliamida es un copolímero de ácido adípico y dietilentriamina.

15. La composición de la reivindicación 14 en donde las resinas de poliaminoamida epihalohidrina tienen un peso promedio de peso molecular de aproximadamente 100,000 hasta aproximadamente 1,000,000 Daltones y la poliamida tiene un peso promedio de peso molecular de aproximadamente 3,000 hasta aproximadamente 20,000 Daltones.

16. La composición de la reivindicación 15 que comprende una o más resinas de poliaminoamida epihalohidrina y una o más poliamidas en una proporción de aproximadamente 10:90 hasta aproximadamente 95:5 en base a los activos de polímero.

17. Una composición adhesiva de acresponamiento acuosa que comprende aproximadamente 0.01 hasta

42

aproximadamente 50 por ciento en peso de la composición de la reivindicación 1 y aproximadamente 99.99 hasta aproximadamente 50 por ciento en peso de agua.

18. La composición adhesiva de acresponamiento acuosa de la reivindicación 17 que tiene un pH de aproximadamente 2 hasta aproximadamente 7.

19. La composición adhesiva de acresponamiento acuosa de la reivindicación 17 que tiene un pH de aproximadamente 4 hasta aproximadamente 6.

20. La composición de acresponamiento acuosa de la reivindicación 17 que comprende además una o más sales de fosfato, uno o más polioles, o una mezcla de los mismos.

21. La composición de acresponamiento acuosa de la reivindicación 20 en donde el poliol es glicerol y la sal de fosfato se selecciona de fosfato de monoamonio, fosfato de diamonio, sales de fosfato formadas *in situ* al ajustar el pH de la composición de acresponamiento con ácido fosfórico, y mezclas de los mismos.

22. Un método para acresponar una trama papelera que comprender a) aplicar a un cilindro de acresponamiento giratorio una composición adhesiva que comprende una o más resinas de poliaminoamida epihalohidrina y una o más poliamidas en una proporción de aproximadamente 1:99 hasta aproximadamente 99: 1 en base a los activos de polímero; b) presionar la trama papelera contra el cilindro de

RESUMEN

Una composición que comprende una o más resinas de poliaminoamida epihalohidrina y una o más poliamidas en una proporción de aproximadamente 1:99 hasta aproximadamente 99:1 en base a los activos de polímero y al uso de la composición para acresponar tramas papeleras.

1P772 NALCO

50

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 80017608

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 08 - 58,214
FECHA : JULIO 22 DE 2008

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 08-078517- -00000-0000

Fecha: 2008-07-29 16:08:37 Dep. 2020 NUECREACIONI
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 50

***** CONSIGNACION *****

POSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
GOMEZ PINZON ASENCARAS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	86413666	21/07/2008	1,606,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	
1		FRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	501,000.00
		TOTAL :	\$ 501,000.00

SON: QUINIENTOS UN MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 08-078517- -00000-0000

Fecha: 2008-07-29 16:08:37 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 50



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE
PCT

PATENTE DE INVENCION ☒

MODELO DE UTILIDAD ☐

- ♦ Indicación de que se solicita la concesión de una patente ☒
- ♦ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☒
- ♦ Descripción de la invención ☒
- ♦ Dibujos de ser estos pertinentes ☒
- ♦ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☒

COMPLETA ☒

INCOMPLETA ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

- ♦ Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial ☐
- ♦ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☐
- ♦ Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño ☐
- ♦ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☐

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

- ♦ Indicación de que se solicita el registro de un Esquema de Trazado ☐
- ♦ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☐
- ♦ Representación gráfica del esquema trazado ☐
- ♦ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☐

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐

SIR

Firma Responsable

Fecha 20/07/2008

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5, 7 y 10
Corrutador: 3 82 08 40
Fax: 350 52 20
E-mail: Info@slc.gov.co
www.slc.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia

52

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

Doctor(a)
JARAMILLO CAMPUZANO MAURICIO

REFERENCIA	Radicación No.	8 78517
	Solicitud internacional	PCT/US2006/049229
	Fecha inicio fase nacional	29/07/2008
	Trámite	11
	Evento	379
	Actuación	430
	Oficio No.	10884

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. Si fuere el caso, el solicitante debe adjuntar la traducción de los anexos del reporte de examen preliminar internacional (Art. 36.2.b) del tratado PCT.
2. La solicitud no contiene el poder debidamente otorgado, con el lleno de los requisitos exigidos por los artículos 63 y subsiguientes del Código de Procedimiento Civil. Adicionalmente, deberá presentar el documento que acredita la existencia y representación legal de la sociedad solicitante, cuando ésta fuere persona jurídica.
3. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante, conforme a lo establecido por el artículo 26 literal k) de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina. Cuando se trate de documentos otorgados en el extranjero, estos deberán legalizarse de conformidad con lo dispuesto por los artículos 259 y 260 del Código de Procedimiento Civil. Cuando se trate de las declaraciones a que hace referencia la Regla 4.17 ii) del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes PCT., el alcance de las tales declaraciones se determinará según indiquen claramente una cesión de derechos del inventor al solicitante o su causante, de conformidad con lo dispuesto en el numeral 5.2.15 del Capítulo Quinto, Título X de la Circular Única de Superintendencia de Industria y Comercio.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

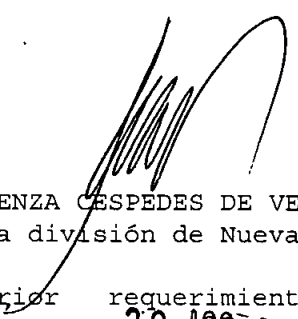
Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Unica No.10 de 2001.

Continúa en la página siguiente...

93

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Radicación No.: 8 78517



ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la división de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de
fecha 29 AGO. 2008
jfernand