

ADHESIVOS DE CREPADO QUE CONTIENEN RESINAS RETICULADAS FUNCIONALIZADAS

REFERENCIA CRUZADA A SOLICITUDES RELACIONADAS

[0001] Esta solicitud reivindica prioridad de la solicitud de patente provisional estadounidense N.º 62/184.452, presentada el 25 de junio de 2015 y la solicitud de patente provisional estadounidense N.º 62/241.453, presentada el 14 de octubre de 2015, que se incorporan ambas por referencia en la presente.

ANTECEDENTES

Campo

[0002] Las formas de realización descritas en general se refieren a adhesivos de crepado. Más en particular, estas formas de realización se refieren a adhesivos de crepado que incluyen resinas reticuladas funcionalizadas y métodos para prepararlas y usarlas.

Descripción de la técnica relacionada

[0003] Los productos de papel tisú y de toalla, tales como tisú facial, tisú para baño y servilletas deben tener un grado de suavidad percibida para la aceptación del consumidor de tales productos. El método de incremento de la suavidad percibida más común de productos de tisú y de toalla consiste en crepar el papel, que incluye compactar mecánicamente el papel en la dirección de la máquina. El crepado imparte una textura fina, ondulada al papel y también incrementa el granel del papel, dando como resultado mayor suavidad y absorbencia, así como otros cambios significativos en muchas propiedades físicas tales como estiramiento, en particular cuando se midió en la dirección de la máquina. El crepado se lleva a cabo en general por adhesión de una red de papel celulósico a un secador de tambor térmico, en general denominado secador Yankee. La red se puede aplicar sobre la superficie del secador Yankee que se pulverizó en general con una mezcla de un adhesivo y un agente de liberación, usualmente en forma de una solicitud, emulsión o dispersión acuosa. La red aplicada se raspa hacia atrás sobre sí misma y fuera del secador Yankee por una cuchilla flexible, conocida como cuchilla de crepado o una cuchilla dosificadora.

[0004] Se necesita cierta formación adhesiva sobre la superficie del secador Yankee para controlar el proceso de crepado; sin embargo, una excesiva formación de adhesivo, tales como rayas de adhesivo sobre la superficie del secador, pueden interferir con el proceso de crepado. El nivel de adhesión apropiado entre la red de papel y el secador

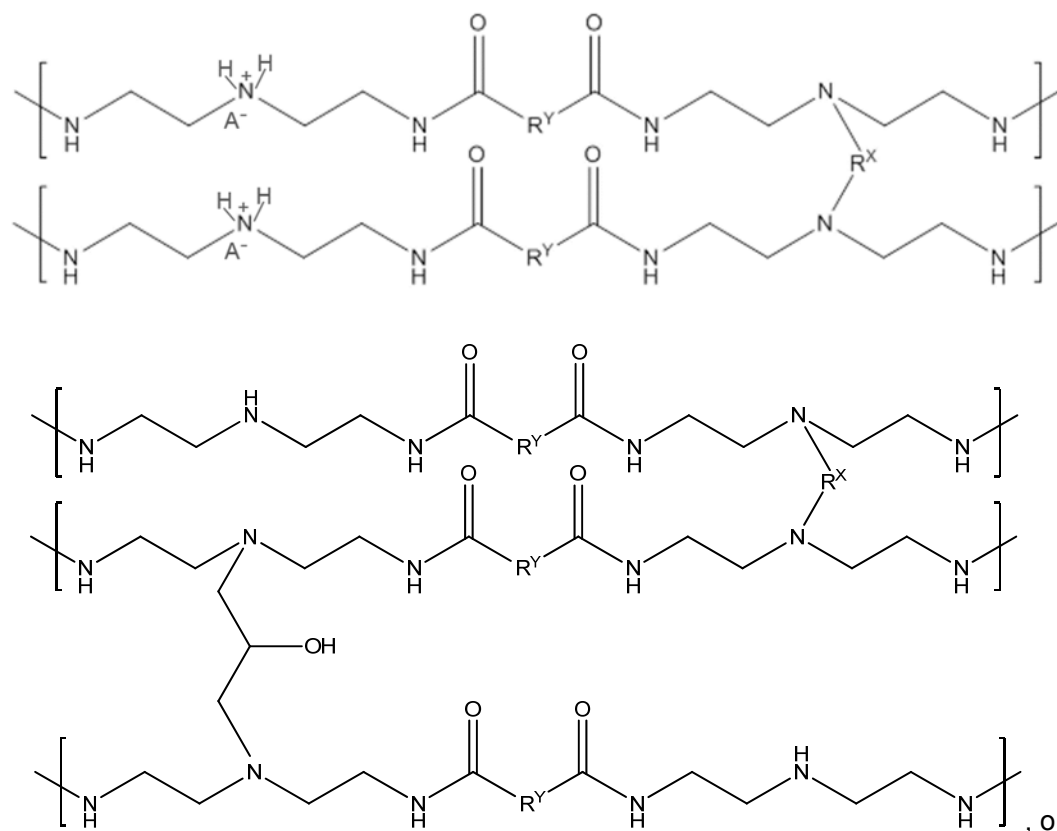
Yankee se puede obtener y mantener para el crepado del producto de papel hasta una suavidad percibida deseada. Además, el nivel de adhesión entre la red de papel y el secador Yankee impacta sobre la eficacia a la que se seca la red. Mayores niveles de adhesión reducen la impedancia de transferencia de calor y hacen que la red se seque más rápidamente, permitiendo una operación a mayor velocidad más eficaz en cuanto a la energía, mientras que una peor adhesión interfiere con las velocidades de procesamiento elevadas necesarias en operaciones habituales de producción de papel.

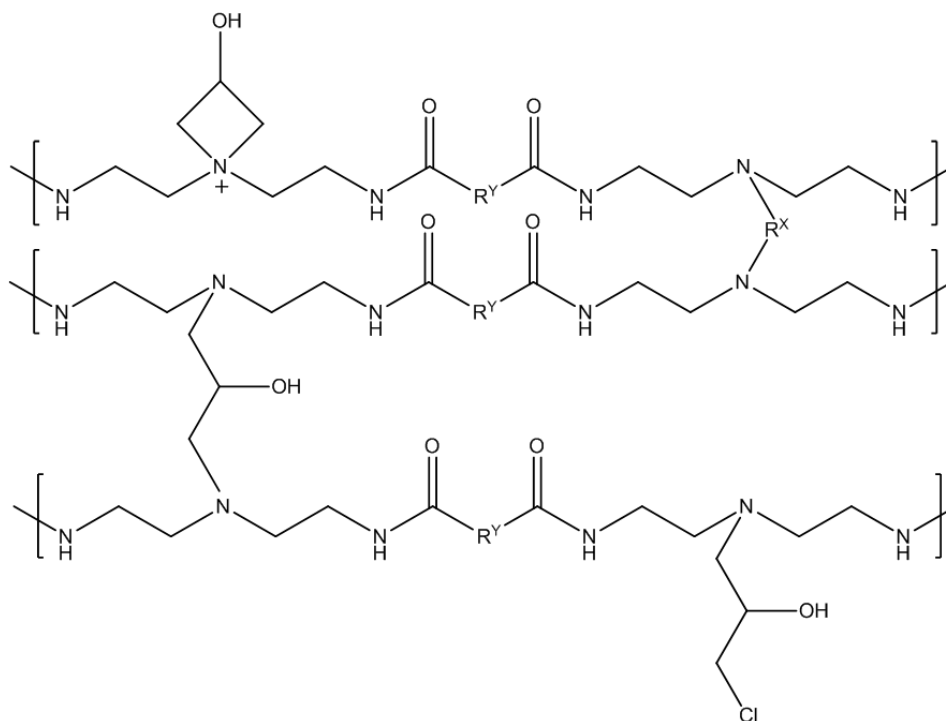
[0005] Los adhesivos de crepado típicos que se usan en el secador Yankee tienen una solubilidad en agua relativamente baja o pueden ser completamente insolubles en agua de modo que no se remueven con facilidad de la superficie del secador Yankee cuando se exponen al agua usada en el proceso.

[0006] Por ende, hay una necesidad de mejores adhesivos de crepado y métodos para prepararlos y usarlos.

SÍNTESIS

[0007] Se proporcionan adhesivos de crepado que incluyen resinas reticuladas funcionalizadas y métodos para prepararlos y usarlos. En al menos un ejemplo, el adhesivo de crepado puede incluir una o varias resinas reticuladas que tienen la fórmula química:





[0008] R^X puede ser un resto reticulante. Cada R^Y puede ser, de modo independiente, un resto de dílo orgánico sustituido o no sustituido. Cada A^- puede ser, de modo independiente, un anión.

[0009] En otros ejemplos, el adhesivo de crepado puede incluir una resina reticulada funcionalizada que puede tener restos de azetidinio y restos de halohidrina pendientes dispuestos sobre estructuras de poliamidoamina. Las estructuras de poliamidoamina se pueden reticular por restos reticulantes primarios y restos reticulantes de propanodílo. Los restos reticulantes primarios se pueden derivar de un reticulante funcionalmente simétrico.

[0010] En otros ejemplos, el adhesivo de crepado puede incluir una resina reticulada funcionalizada que puede tener restos de azetidinio y restos de halohidrina pendientes dispuestos sobre estructuras de poliamidoamina. Las estructuras de poliamidoamina se pueden reticular por restos reticulantes primarios y restos reticulantes de propanodílo. Los restos reticulantes primarios se pueden derivar de un reticulante funcionalmente simétrico que comprende un compuesto de diacrilato, un compuesto de bis(acrilamida), un compuesto de bis(metacrilamida), un compuesto de diepóxido, un compuesto de poliazetidinio, un compuesto de diisocianato, un compuesto de 1,3-dialquildiazetidín-2,4-diona, un compuesto de dianhídrido, un compuesto de haluro de diacilo, un compuesto de dienona, un compuesto de haluro de dialquilo, un compuesto de dialdehído o cualquiera de sus mezclas. Los restos reticulantes de propanodílo se pueden derivar

de epíclorhidrina, epibromhidrina, epíyodhidrina o cualquiera de sus mezclas. El adhesivo de crepado puede tener una adhesión de sonda de cilindro de aproximadamente 100 gramos-fuerza a aproximadamente 300 gramos-fuerza. El adhesivo de crepado puede tener una adhesión de pelado de aproximadamente 20 g/cm a aproximadamente 110 g/cm. El adhesivo de crepado con un 15% en peso de sólidos puede tener una viscosidad de aproximadamente 10 cP a aproximadamente 300 cP a una temperatura de aproximadamente 25 °C.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

[0011] Una o varias poliamidoaminas y uno o varios reticulantes funcionalmente simétricos se pueden hacer reaccionar para producir una resina parcialmente reticulada que puede tener aminas secundarias dispuestas en estructuras de poliamidoamina que se reticulan por restos reticulantes primarios derivados de los uno o varios reticulantes funcionalmente simétricos. En algunos ejemplos, la resina parcialmente reticulada y una primera epihalohidrina se puede hacer reaccionar para producir una resina reticulada que puede tener las estructuras de poliamidoamina que se reticulan por los restos reticulantes primarios y se reticulan por restos reticulantes de propanodifilo derivados de la primera epihalohidrina. En algunos ejemplos, la resina reticulada y una segunda epihalohidrina se pueden hacer reaccionar para producir una resina reticulada funcionalizada que puede tener restos de azetidinio y restos de halohidrina pendientes dispuestos sobre las estructuras de poliamidoamina que se reticulan por los restos reticulantes primarios y los restos reticulantes de propanodifilo.

[0012] En algunos ejemplos, la resina parcialmente reticulada y la primera epihalohidrina se puede combinar para producir una primera mezcla. La primera epihalohidrina se puede combinar con la resina reticulada en una cantidad de aproximadamente 0,005 moles a aproximadamente 0,5 moles por mol de las aminas secundarias. La primera mezcla se puede calentar hasta una primera temperatura, por ejemplo, una temperatura de más de 30 °C a aproximadamente 100 °C o aproximadamente 20 °C a aproximadamente 90 °C, para producir la resina reticulada. La resina reticulada se puede enfriar hasta una segunda temperatura que puede ser inferior a la primera temperatura, como una temperatura de aproximadamente 0 °C a menos de 30 °C (cuando la primera temperatura es mayor o igual a 30 °C) o aproximadamente 20 °C a aproximadamente 70 °C. La segunda epihalohidrina y la resina reticulada se pueden combinar a la segunda temperatura para producir la resina reticulada funcionalizada. La segunda epihalohidrina se puede combinar con la resina reticulada en una cantidad de aproximadamente 0,005 moles a aproximadamente 0,4

moles por mol de las aminas secundarias. La resina reticulada funcionalizada puede tener una relación de azetidinio de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 0,12 y una relación de halohidrina pendiente de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,15. La resina reticulada funcionalizada también puede tener una relación de halohidrina pendiente a azetidinio de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 10:1.

[0013] Los adhesivos de crepado pueden ser o incluir una o varias resinas reticuladas funcionalizadas que pueden tener una o varias ventajas respecto de las resinas convencionales usadas en los adhesivos de crepado. Por ejemplo, las resinas reticuladas funcionalizadas pueden tener mayor funcionalidad reactiva debido a la cantidad de iones azetidinio y la cantidad de grupos halohidrina dispuestos sobre las estructuras de poliamidoamina. Las resinas reticuladas funcionalizadas también pueden tener una mayor controlabilidad de la cantidad de reticulación que se puede incorporar entre las estructuras de poliamidoamina. Como tales, las resinas reticuladas funcionalizadas también pueden tener mayor peso molecular respecto de las resinas de crepado convencionales. Las resinas reticuladas funcionalizadas pueden tener una solubilidad en agua relativamente baja o controlable y un contenido de sólidos relativamente altos en comparación con las resinas de crepado convencionales. Las resinas reticuladas funcionalizadas también pueden tener una concentración relativamente baja de subproductos de epiclorhidrina, tales como 1,3-dicloro-2-propanol (1,3-DCP o "DCP") o 3-cloropropano-1,2-diol (3-CPD o "CPD"). Por ejemplo, las resinas reticuladas funcionalizadas pueden incluir menos de 15000 ppm o menos de 5000 ppm de cada DCP y/o CPD.

[0014] La síntesis de la resina reticulada funcionalizada puede incluir dos o tres reacciones o etapas generalmente separadas y controlables. En algunos ejemplos, la primera reacción o etapa puede incluir hacer reaccionar uno o más prepolímeros (por ejemplo, una o más poliaminas y/o una o más poliamidoaminas) con uno o más reticulantes funcionalmente simétricos para producir la resina parcialmente reticulada. Cada reticulante funcionalmente simétrico puede utilizar dos restos para hacer reaccionar y reticular con dos poliaminas o poliamidoaminas para producir la resina parcialmente reticulada. Cada resto del reticulante funcionalmente simétrico puede reaccionar con un grupo de amina secundaria de la respectiva poliamina o poliamidoamina para efectuar la reticulación entre ellas y formar la resina parcialmente reticulada. La segunda reacción o etapa puede impartir una reticulación adicional de la resina parcialmente reticulada por medio de una o más epihalohidrininas o "primeras epihalohidrininas" para producir la resina reticulada. Una cantidad subestequiométrica de

la epihalohidrina, por ejemplo, aproximadamente 0,5 moles de la epihalohidrina por mol de las aminas secundarias se pueden combinar con la resina parcialmente reticulada para producir la resina reticulada. La tercera reacción o etapa puede impartir una funcionalidad reactiva, incluyendo restos de azetidinio y restos de halohidrina pendientes, a la resina reticulada por adición de una o varias epihalohidrininas o "segundas epihalohidrininas" para producir la resina reticulada funcionalizada. La primera epihalohidrina y la segunda epihalohidrina pueden ser la misma epihalohidrina, por ejemplo, epiclorhidrina o la primera epihalohidrina y la segunda epihalohidrina pueden ser diferentes epihalohidrininas con respecto a la otra. Una cantidad subestequiométrica de la segunda epihalohidrina, por ejemplo, aproximadamente 0,4 moles o menos de la segunda epihalohidrina por mol de las aminas secundarias, se puede combinar con la resina reticulada para producir la resina reticulada funcionalizada. En otro ejemplo, la primera reacción o etapa descritas con anterioridad pueden ser iguales, pero la segunda y la tercera etapa se pueden combinar para preparar el reticulante funcionalmente simétrico.

Prepolímeros de poliamina y poliamidoamina

[0015] Uno o varios prepolímeros de poliamina se pueden usar para preparar o producir de otro modo los adhesivos que pueden incluir las resinas reticuladas y las resinas reticuladas funcionalizadas. Los prepolímeros de poliamina pueden ser o pueden incluir una o más poliaminas y la poliaminas y pueden ser o incluir una o más poliamidoaminas. Los prepolímeros de poliamina pueden incluir restos primarios y/o secundarios de amina. A modo de ejemplo, la poliamina, que se puede mencionar en la presente como un prepolímero de poliamina, puede tener la fórmula química (A):



[0016] donde R puede ser un resto de diílo orgánico sustituido o no sustituido y w puede ser un número entero de 1 a aproximadamente 10000. En algunos ejemplos, w puede ser 1 a aproximadamente 5000, 1 a aproximadamente 3000, 1 a aproximadamente 1000, 1 a aproximadamente 100 o 1 a aproximadamente 10. El resto de diílo orgánico R puede ser o incluir grupos sustituidos o no sustituidos, grupos lineales o ramificados, grupos acíclicos o cíclicos, y/o unidades monoméricas o poliméricas. El resto de diílo orgánico R puede ser o incluir uno o más alquilos, hidroxialquilos, aminas, amidas, arilos, heteroarilos, cicloalquilos o derivados de ellos. Un grupo hidroxialquilo puede incluir uno o más restos de hidroxilo (OH) sustituidos en un resto de alquilo.

[0017] En algunos ejemplos, el resto de diílo orgánico R del prepolímero de poliamina

(A) puede ser o incluir un resto de alquilo que puede ser lineal o ramificado. El resto de diílo orgánico R también puede ser un cicloalquilo, por ejemplo, un resto hidrocarbonado cíclico que tiene de 1 a aproximadamente 25 átomos de carbono. Por ejemplo, el resto de diílo orgánico R puede tener de 1 a 25, de 1 a 20, de 1 a 15, de 1 a 12, de 1 a 10, de 1 a 8, de 1 a 6 o de 1 a 4 átomos de carbono. Además, el resto de diílo orgánico R puede tener de 2 a 10, 2 a 8, 2 a 6 o 2 a 4 átomos de carbono. En algunos ejemplos, R puede ser un resto C₁, un resto C₂, un resto C₃, un resto C₄, un resto C₅, un resto C₆, un resto C₇, un resto C₈, un resto C₉, un resto C₁₀, un resto C₁₁, un resto C₁₂, un resto C₁₃, un resto C₁₄, un resto C₁₅, un resto C₁₆, un resto C₁₇, un resto C₁₈, un resto C₁₉, un resto C₂₀, un resto C₂₁, un resto C₂₂, un resto C₂₃, un resto C₂₄, un resto C₂₅, un resto C₂₆, un resto C₂₇, un resto C₂₈, un resto C₂₉, un resto C₃₀.

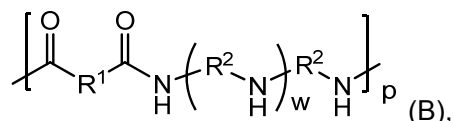
[0018] En el prepolímero de poliamina (A), el resto de diílo orgánico R puede ser una amina poli-primaria, tales como una polivinilamina o un copolímero de polivinilamina. Los ejemplos de una amina poli-primaria que puede incluir el resto de diílo orgánico R en el prepolímero de poliamina (A) pueden incluir, pero sin limitación, una o más aminas que tienen el resto $-\text{[CH}_2\text{CH(NH}_2\text{)]}_n-$, así como copolímeros con olefinas y otros restos insaturados, donde n puede ser un número entero de 1 a aproximadamente 25. Por ejemplo, n puede ser un número entero de 1 a aproximadamente 20; de 1 a aproximadamente 15; de 1 a aproximadamente 12; de 1 a aproximadamente 10; o de 1 a aproximadamente 5. En algunos ejemplos, n puede ser 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24 o 25.

[0019] Las poliaminas apropiadas (prepolímeros de poliamina) para usar en la preparación de las resinas reticuladas pueden incluir, pero sin limitación, polialquilenpoliaminas, tales como polietilenpoliaminas que incluyen dietilentriamina (DETA), trietilentetramina (TETA), aminoetilpiperazina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina, *N*-(2-aminoetil)piperazina, *N,N'*-bis(2-aminoetil)-etilendiamina, diaminoetiltri aminoetilamina, piperazinetil trietilentetramina o cualquiera de sus mezclas. También son de utilidad en la preparación de los prepolímeros de poliamina para usar en la preparación de las resinas reticuladas pueden incluir, pero sin limitación, etilendiamina, poliamidoaminas de bajo peso molecular, polivinilaminas, polietilenimina (PEI), copolímeros de vinilamina con otros monómeros copolimerizables insaturados tales como acetato de vinilo y alcohol vinílico o cualquiera de sus mezclas.

[0020] En algunos ejemplos, el prepolímero de poliamina (A) puede tener un peso molecular medio en peso (M_w) de aproximadamente 2000 a aproximadamente 1000000. Por ejemplo, el M_w del prepolímero de poliamina (A) puede ser de aproximadamente

5000 a aproximadamente 750000; de aproximadamente 7500 a aproximadamente 500000; de aproximadamente 10000 a aproximadamente 200000; de aproximadamente 20000 a aproximadamente 150000; de aproximadamente 30000 a aproximadamente 100000; o de aproximadamente 25000 a aproximadamente 50000. El M_w es el medio aritmético o el promedio de las masas o pesos moleculares de las macromoléculas individuales del polímero o la resina y tiene en cuenta la masa o el peso molecular de una cadena al determinar las contribuciones del peso molecular medio. El M_w se puede medir usando cromatografía de permeación en gel ("GPC"), también conocida como cromatografía por exclusión de tamaño ("SEC"). Esta técnica utilizaba un instrumento con columnas empaquetadas con perlas porosas, un solvente de elución y un detector para separar moléculas poliméricas de diferentes tamaños.

[0021] En algunos ejemplos, uno o más prepolímeros de poliamidoamina también se pueden usar para hacer o producir de otro modo adhesivos que pueden incluir las resinas reticuladas y las resinas reticuladas funcionalizadas. Los prepolímeros de poliamidoamina se pueden hacer por reacción de una o más poliaminas de polialquileño con al menos dos grupos de amina primaria y al menos un grupo de amina secundaria con un ácido dicarboxílico, en un proceso para formar una poliamida de cadena larga que contiene los grupos recurrentes. En algunos ejemplos, el prepolímero de poliamidoamina puede tener la siguiente fórmula química (B):

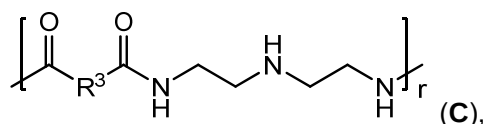


[0022] donde R^1 puede ser $(\text{CH}_2)_m$, donde m puede ser 1, 2, 3, 4 o 5; cada R^2 puede ser, de modo independiente, $(\text{CH}_2)_n$, donde n puede ser 2, 3 o 4; w puede ser 1, 2 o 3; y p puede ser un número entero de 1 a aproximadamente 10000. En algunos ejemplos, el prepolímero de poliamidoamina (B) puede tener un M_w de aproximadamente 2000 a aproximadamente 1000000. Por ejemplo, el M_w del prepolímero de poliamidoamina puede ser de aproximadamente 5000 a aproximadamente 100000; de aproximadamente 7500 a aproximadamente 80000; de aproximadamente 10000 a aproximadamente 60000; de aproximadamente 20000 a aproximadamente 55000; de aproximadamente 25000 a aproximadamente 50000; o de aproximadamente 30000 a aproximadamente 50000.

[0023] En algunos ejemplos, cada R^1 y R^2 puede ser, de modo independiente, un resto de dílo orgánico sustituido o no sustituido y cada resto de dílo orgánico puede ser, de modo independiente, un resto de dílo $\text{C}_1\text{-C}_5$. Por ejemplo, cada resto de dílo orgánico

puede ser, de modo independiente, metanodiílo (-CH₂-), etanodiílo (-CH₂CH₂-), propanodiílo (-CH₂CH₂CH₂-), butanodiílo (-CH₂(CH₂)₂CH₂-), pentanodiílo (-CH₂(CH₂)₃CH₂-), sus isómeros, sus derivados sustituidos con haluro o sus derivados sustituidos con alquilo.

[0024] El prepolímero de poliamidoamina puede tener la siguiente fórmula química (C):



[0025] donde R³ puede ser (CH₂)_q, donde q puede ser 1 a aproximadamente 40; y r puede ser un número entero de 1 a aproximadamente 10000. En algunos ejemplos del prepolímero de poliamidoamina (C), R³ puede ser (CH₂)_q, donde q puede ser de 1 a aproximadamente 40, de 1 a aproximadamente 35, de 1 a aproximadamente 30, de 1 a aproximadamente 25, de 1 a aproximadamente 20, de 1 a aproximadamente 15, de 1 a aproximadamente 12, de 1 a aproximadamente 10, de 1 a aproximadamente 8 o de 1 a aproximadamente 6. En otros ejemplos, R³ puede ser un resto de diílo orgánico sustituido o no sustituido. El resto de diílo R³ puede ser un resto de diílo C₁-C₅. Por ejemplo, el resto de diílo R³ puede ser metanodiílo (-CH₂-), etanodiílo (-CH₂CH₂-), propanodiílo (-CH₂CH₂CH₂-), butanodiílo (-CH₂(CH₂)₂CH₂-), pentanodiílo (-CH₂(CH₂)₃CH₂-), sus isómeros, sus derivados sustituidos con haluro o sus derivados sustituidos con alquilo.

[0026] En algunos ejemplos, el prepolímero de poliamidoamina (C) puede tener un M_w de aproximadamente 2000 a aproximadamente 1000000. Por ejemplo, el prepolímero de poliamidoamina puede tener un M_w de aproximadamente 2000, de aproximadamente 5000, de aproximadamente 10000, de aproximadamente 15000, de aproximadamente 20000, de aproximadamente 25000 o de aproximadamente 30000 a aproximadamente 32000, de aproximadamente 35000, de aproximadamente 40000, de aproximadamente 45000, de aproximadamente 50000, de aproximadamente 55000, de aproximadamente 60000, de aproximadamente 80000, de aproximadamente 100000, de aproximadamente 150000, de aproximadamente 200000, de aproximadamente 250000 o más. En otros ejemplos, el prepolímero de poliamidoamina (C) puede tener un M_w de aproximadamente 5000 a aproximadamente 100000; de aproximadamente 7500 a aproximadamente 80000; de aproximadamente 10000 a aproximadamente 60000; de aproximadamente 20000 a aproximadamente 55000; de aproximadamente 25000 a aproximadamente 50000; de aproximadamente 30000 a aproximadamente 50000; de aproximadamente 35000 a aproximadamente 50000; o de aproximadamente 40000 a

aproximadamente 50000.

[0027] En otros ejemplos, el prepolímero de poliamidoamina puede tener la fórmula química (D):



[0028] donde n puede ser de 1 a 8; p puede ser de 2 a 5; y m puede ser de 1 a aproximadamente 40. El M_w del prepolímero de poliamidoamina (D) puede ser igual o al peso molecular medio en peso de los compuestos que tienen las fórmulas químicas (B) y (C). Por ejemplo, el M_w del prepolímero de poliamidoamina (D) puede ser de aproximadamente 2000 a aproximadamente 1000000. En otro ejemplo, el M_w puede ser de aproximadamente 5000 a aproximadamente 100000; de aproximadamente 7500 a aproximadamente 80000; de aproximadamente 10000 a aproximadamente 60000; de aproximadamente 20000 a aproximadamente 55000; de aproximadamente 25000 a aproximadamente 50000; o de aproximadamente 30000 a aproximadamente 50000.

[0029] Las poliamidoaminas apropiadas se pueden preparar haciendo reaccionar uno o más ácidos dicarboxílicos (diácidos) o un correspondiente haluro de ácido dicarboxílico o su diéster, con una o más poliaminas tales como una polialquilenpoliamina. Las poliaminas apropiadas incluyen aquellas poliaminas (prepolímeros de poliamina) analizadas y descritas en la presente que se pueden usar como precursores de la resina reticulada. Por ejemplo, la poliamidoamina se puede preparar haciendo reaccionar una o más poliaminas de polialquileno, tales como polietilenpoliaminas que incluyen etilendiamina, DETA, TETA, aminoetilpiperazina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina, *N*-(2-aminoetil)piperazina, *N,N'*-bis(2-aminoetil)-etilendiamina, diaminoetiltri aminoetilamina, piperazinetiltri etilentetramina o derivados de ellos, con una o más ácidos policarboxílicos, tales como ácido succínico, ácido glutárico, ácido 2-metilsuccínico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido undecandioico, ácido dodecandioico, ácido 2-metilglutárico, ácido 3,3-dimetilglutárico, tricarboxipentanos, por ejemplo, ácidos 4-carboxipimélicos, alicíclicos saturados, por ejemplo, ácido 1,2-ciclohexandicarboxílico, ácido 1-3-ciclohexandicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexandicarboxílico y ácido 1-3-ciclopentandicarboxílico, ácidos alifáticos insaturados, por ejemplo, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido aconítico y ácido hexan-3-diótico; ácidos alicíclicos insaturados, por ejemplo, ácido 1,4-ciclohexendicarboxílico; ácidos aromáticos, por ejemplo, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 2,3-naftalendicarboxílico y ácido bencen-1,4-diacético; y ácidos heteroalifáticos, por ejemplo, ácido diglicólico, ácido tiodiglicólico, ácido ditiodiglicólico,

ácido iminodiacético y ácido metiliminodiacético; sus sales; sus ésteres; sus hidratos; sus isómeros; o cualquiera de sus mezclas.

[0030] Uno o más diácidos, uno o más diésteres, sus sales, sus hidratos o cualquiera de sus mezclas se pueden hacer reaccionar con una o más poliaminas para producir poliamidoaminas. Los diácidos y/o diésteres ilustrativos pueden incluir, pero sin limitación, diácidos y/o diésteres de la fórmula $\text{RO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{R}'$, donde n puede ser 1 a 10 y R y R' pueden ser, de modo independiente, H , metilo o etilo. En algunos ejemplos, ácido adípico se puede usar para hacer o preparar de otro modo una o más poliamidoaminas. En otros ejemplos, R puede ser metilo y el éster dibásico pueden ser o incluir uno o más compuestos que tienen la fórmula química $\text{CH}_3\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{CH}_3$, donde n puede ser 1, 2, 3, 4 o 5. Por ejemplo, el éster dibásico puede ser o incluir éster-2 dibásico (también conocido como DBE-2), donde n puede ser 3 y/o 4, tales como dimetilglutarato, dimetiladipato o una mezcla de dimetilglutarato y dimetiladipato. En algunos ejemplos, el éster dibásico puede ser o incluir éster-9 dibásico (también conocido como DBE-9), donde n puede ser 2 y/o 3, tales como dimetilglutarato, dimetilsuccinato o una mezcla de dimetilglutarato y dimetilsuccinato. En otros ejemplos, el éster dibásico puede ser o incluir éster-4 dibásico (también conocido como DBE-4), donde n puede ser 2, tales como dimetilsuccinato. En otros ejemplos, el éster dibásico puede ser o incluir éster-5 dibásico (también conocido como DBE-5), donde n puede ser 3, tales como dimetilglutarato. En otros ejemplos, el éster dibásico puede ser o incluir éster-6 dibásico (también conocido como DBE-6), donde n puede ser 4, tales como dimetiladipato. Los ésteres dibásicos ilustrativos pueden ser o incluir, pero sin limitación, uno o más de dimetilglutarato, dimetiladipato, dimetilsuccinato o cualquiera de sus mezclas.

Reticulante funcionalmente simétrico

[0031] Las aminas secundarias de los prepolímeros de poliamina se pueden hacer reaccionar con los uno o más reticulantes funcionalmente simétricos para producir la resina parcialmente reticulada que puede tener reticulación con la poliamina o estructuras de poliamidoamina de los prepolímeros de poliamina a través de los restos reticulantes primarios derivados del reticulante funcionalmente simétrico. Esta reacción puede proporcionar un mayor grado de control respecto del proceso de reticulación. Esta reacción también puede proporcionar una resina reticulada con un mayor peso molecular que el prepolímero de poliamina inicial. El punto final de la viscosidad y así el peso molecular de la resina parcialmente reticulada se puede predeterminar y controlar simplemente por medio de la cantidad de reticulante funcionalmente simétrico

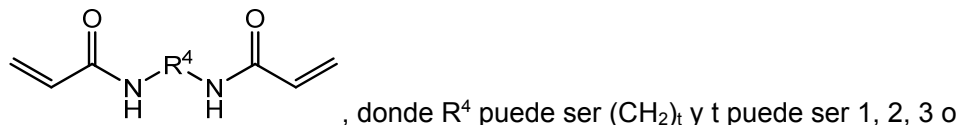
empleado. La reacción de reticulación puede proceder hasta un punto final cuando el reticulante se puede consumir y detener cuando el consumo del reticulante está completo. Una cantidad reducida y mensurable de la funcionalidad de amina secundaria puede quedar disponible para otra funcionalización.

[0032] En esta etapa de reticulación, el prepolímero de poliamina se puede hacer reaccionar con una deficiencia del reticulante funcionalmente simétrico, en base a la cantidad total de aminas secundarias disponibles para reticulación, para proporcionar el prepolímero de poliamina parcialmente reticulado o resina parcialmente reticulada. De esta manera, el prepolímero de poliamina o resina parcialmente reticulados pueden tener un mayor peso molecular medio en peso que el prepolímero de poliamina, aunque el prepolímero de poliamina o la resina parcialmente reticulados pueden ser un intermediario en el proceso y puede retener una porción de los grupos de amina secundaria presentes en el prepolímero de poliamina. En algunos ejemplos, el prepolímero de poliamina o la resina parcialmente reticulados pueden retener una mayor parte de los grupos de amina secundaria presentes en el prepolímero de poliamina, porque se puede usar menos del 50% de la cantidad estequiométrica del reticulante funcionalmente simétrico.

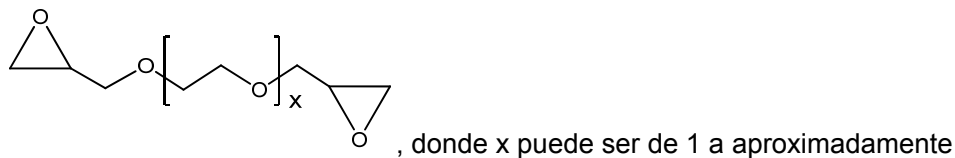
[0033] En base a la unidad de repetición de prepolímero que tiene una amina secundaria simple sujeta a la reacción y el reticulante funcionalmente simétrico que tiene dos restos reactivos, una reacción estequiométrica de prepolímero a reticulante requiere una relación molar de 2:1 y prácticamente, más de una relación molar 2:1 de prepolímero a reticulante. Las relaciones molares de reticulante funcionalmente simétrico a prepolímero se pueden seleccionar para proporcionar más del 0%, pero menos del 50%, menos del 45%, menos del 40%, menos del 35%, menos del 30%, menos del 25%, menos del 20%, menos del 15%, menos del 10%, menos del 5%, menos del 4%, menos del 3%, menos del 2%, menos del 1%, menos del 0,75% o menos del 0,5% de la relación estequiométrica de reticulante a prepolímero. Estos valores reflejan las cantidades molares combinadas cuando se usan más de un reticulante funcionalmente simétrico.

[0034] Los ejemplos de reticulantes funcionalmente simétricos pueden ser o incluir, pero sin limitación, un compuesto de diacrilato, un compuesto de bis(acrilamida), un compuesto de bis(metacrilamida), un compuesto de diepóxido, un compuesto de poliazetidinio, un compuesto de diisocianato, un compuesto de 1,3-dialquildiazetidino-2,4-diona, un compuesto de dianhídrido, un compuesto de haluro de diacilo, un compuesto de dienona, un compuesto de haluro de dialquilo, un compuesto de dialdehído o

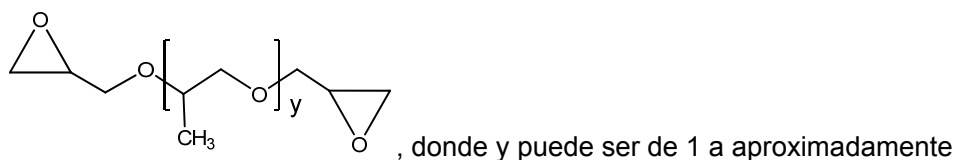
cualquiera de sus mezclas. A modo de ejemplo, los reticulantes funcionalmente simétricos útiles pueden ser o incluir uno de los siguientes:



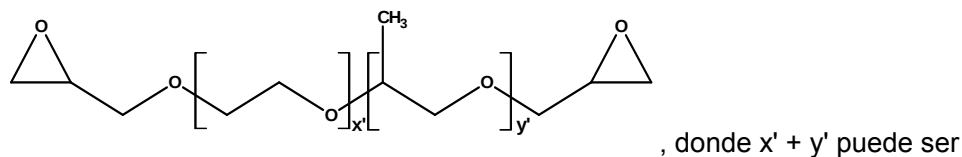
4;



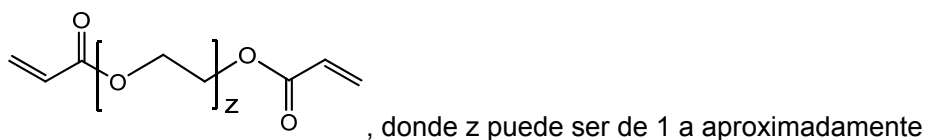
100;



100;



de 1 a aproximadamente 100; y/o



100; o cualquiera de sus mezclas.

[0035] Los reticulantes simétricos ilustrativos pueden ser o incluir, pero sin limitación, *N,N'*-metilenbisacrilamida (MBA), *N,N'*-metilenbismetacrilamida (MBMA), un poli(alquilenglicol)diglicidiléter, un diacrilato de poli(alquilenglicol), una o más compuestos de poliazetidinio, sus isómeros, derivados alquilados de ellos, sus sales o cualquiera de sus mezclas. Como tales, en algunos ejemplos, los restos reticulantes primarios se pueden derivar de *N,N'*-metilenbisacrilamida (MBA), *N,N'*-metilenbismetacrilamida (MBMA), un poli(alquilenglicol)diglicidiléter, un diacrilato de poli(alquilenglicol), una o más compuestos de poliazetidinio, sus isómeros, derivados alquilados de ellos, sus sales o cualquiera de sus mezclas. Los poli(alquilenglicol)diglicidiléteres ilustrativos pueden incluir, pero sin limitación, poli(etilenglicol)diglicidiléter (PEG-DGE), poli(propilenglicol)diglicidiléter (PPG-DGE) o una mezcla de ellos. Los diacrilatos de poli(alquilenglicol) ilustrativos pueden incluir,

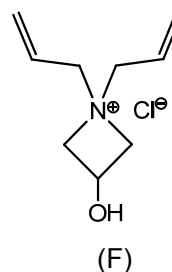
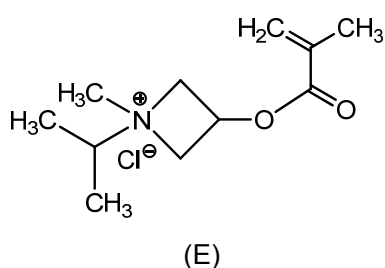
pero sin limitación, diacrilato de poli(etilenglicol) (PEG-DA), diacrilato de poli(propilenglicol) (PPG-DA) o una mezcla de ellos.

[0036] El diisocianato puede estar desbloqueado o bloqueado. Los diisocianatos desbloqueados ilustrativos pueden incluir, pero sin limitación, 4,4'-metilendifenildisocianato (diisocianato de metilendifenilo, MDI); toluen-2,4-diisocianato (diisocianato de tolueno, TDI); 1,6-hexandiisocianato (diisocianato de hexametileno, HDI); 5-isocianato-1-(isocianatometil)-1,3,3-trimetil-ciclohexano (diisocianato de isoforona, IPDI) o cualquiera de sus mezclas. Los diisocianatos bloqueados ilustrativos pueden incluir, pero sin limitación, diisocianato de 4,4'-metilendifenilo bloqueado con bis-caprolactama; aducto de diisocianato de 4,4'-metilendifenilo bis(2-butanona oxima), difenildisocianato de 4,4'-metileno bloqueado con bis-(3,5-dimetilpirazol) o cualquiera de sus mezclas. Los diisocianatos bloqueados asequibles en comercios pueden incluir, pero sin limitación, TRIXENE®. Subproductos disponibles de Baxenden Chemicals tales como TRIXENE® BI 7641, 7642, 7674, 7675, 7950, 7951, 7960, 7961, 7963 y 7982 y los productos RUCO-Guard disponibles de Rudolf Group tales como RUCO-Guard XCR, XTN, FX 8011, FX 8021, NET, TIE y WEB.

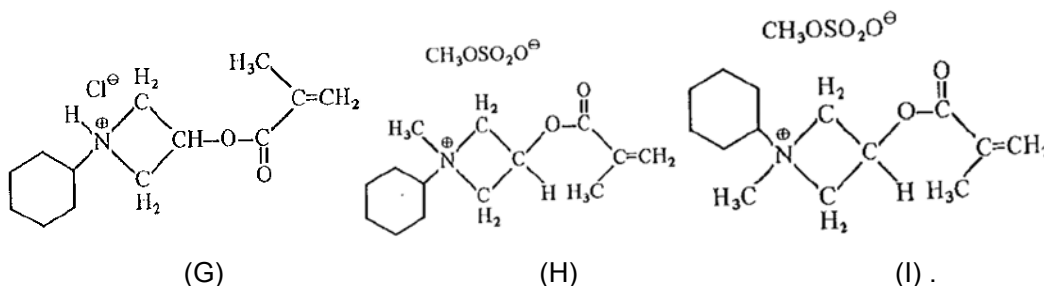
[0037] Las 1,3-dialquildiazetidín-2,4-dionas ilustrativas pueden incluir, pero sin limitación, 1,3-diazetidín-2,4-diona; 1,3-dimetil-1,3-diazetidín-2,4-diona; 1,3-dietil-1,3-diazetidín-2,4-diona; 1,3-Difenil-1,3-diazetidín-2,4-diona; o cualquiera de sus mezclas. Los dianhídridos ilustrativos pueden incluir, pero sin limitación, dianhídrido piromelítico; anhídrido bis(trimelítico) de etilenglicol; dianhídrido de 4,4'-bisfenol A o cualquiera de sus mezclas. Los haluros de diacilo ilustrativos pueden incluir, pero sin limitación, cloruro de oxalilo, bromuro de oxalilo, cloruro de succinilo, cloruro de bencen-1,2-dicarbonilo, bromuro de bencen-1,2-dicarbonilo, cloruro de ftaloílo o cualquiera de sus mezclas. Las dienonas ilustrativas pueden incluir, pero sin limitación, 1,7-octadién-3,6-diona; bis(2-propen-1-on)-(1,4-benceno) o cualquiera de sus mezclas. Los haluros de dialquilo ilustrativos pueden incluir, pero sin limitación, 1,2-dicloroetano; 1,2-dibromoetano; 1,2-diiodoetano; 1,2-dicloropropano; 1,2-dibromopropano; 1,3-dicloropropano; 1,3-dibromopropano; 1,3-diiodopropano; 1,4-bis(clorometil)benceno; 1,4-bis(bromometil)benceno o cualquiera de sus mezclas. Los dialdehídos ilustrativos pueden incluir, pero sin limitación, dialdehídos que tienen la fórmula $\text{OHC}(\text{CH}_2)_n\text{CHO}$, donde n es 0 a aproximadamente 8 y mezclas de ellos. Los dialdehídos específicos pueden incluir, pero sin limitación, glioxal, aldehído pirúvico, succinaldehído, glutaraldehído y 2-hidroxiadipaldehído.

[0038] El reticulante funcionalmente simétrico puede ser o incluir ciertos polímeros o

copolímeros que tienen un tipo de resto funcional que puede ser reactivo con aminas secundarias, es decir, que pueden funcionar como los reticulantes funcionalmente simétricos analizados y descritos en la presente. En algunos ejemplos, los reticulantes funcionalmente simétricos pueden ser polímeros o copolímeros que tienen grupos funcionales azetidinio. Los reticulantes funcionalmente simétricos pueden ser, por ejemplo, copolímeros de acrilatos, metacrilatos, alquenos, dienos o derivados de ellos, con monómeros funcionalizados con azetidinio. Los monómeros funcionalizados con azetidinio ilustrativos pueden incluir, pero sin limitación, cloruro de 1-isopropil-3-(metacriloiloxi)-1-metilazetidinio que tiene la fórmula química (E), cloruro de 1,1-dialil-3-hidroxiazetidinio que tiene la fórmula química (F), otros derivados halogenados de ellos, sus sales o mezclas de ellos:



[0039] Los reticulantes funcionalmente simétricos también pueden ser o incluir copolímeros de uno o más acrilatos, uno o más metacrilatos, uno o más alquenos, uno o más dienos o cualquier combinación de ellos con otros monómeros funcionalizados con azetidinio. Otros monómeros funcionalizados con azetidinio ilustrativos pueden incluir, pero sin limitación, compuestos que tienen las fórmulas químicas (G), (H) y (I):

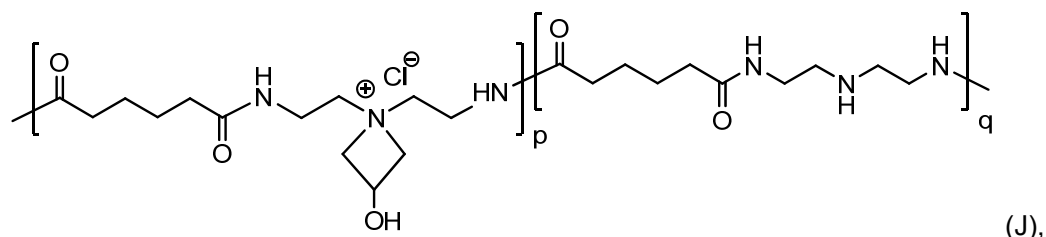


[0040] En otro ejemplo, el reticulante funcionalmente simétrico puede ser o incluir un copolímero de un monómero de acrilato, un monómero de metacrilato, un monómero de alqueno o un monómero de dieno, con un monómero funcionalizado con azetidinio que puede ser o incluir uno o más de los compuestos que tiene las fórmulas químicas (E),

(F), (G), (H), (I), derivados de ellos, sus isómeros, sus haluros (reemplazo de Cl con F, Br o I) o cualquiera de sus mezclas, donde la fracción de monómero funcionalizado con azetidinio al monómero de acrilato, el monómero de metacrilato, el monómero de alqueno o el monómero de dieno en el copolímero puede ser de aproximadamente el 0,1% a aproximadamente el 12%. En algunos ejemplos, la fracción de monómero funcionalizado con azetidinio al monómero de acrilato, el monómero de metacrilato, el monómero de alqueno o el monómero de dieno en el copolímero puede ser de aproximadamente el 0,2% a aproximadamente el 10%, de aproximadamente el 0,5% a aproximadamente el 10%, de aproximadamente el 0,5% a aproximadamente el 8%, de aproximadamente el 0,75% a aproximadamente el 6% o de aproximadamente el 1% a aproximadamente el 5%. Los ejemplos de estos tipos de polímeros y copolímeros reticulantes funcionalmente simétricos se pueden hallar en las siguientes referencias: Y. Bogaert, E. Goetals y E. Schacht, *Makromol. Chem.*, 182, 2687-2693 (1981); M. Coskun, H. Erten, K. Demirelli y M. Ahmedzade, *Polym. Degrad. Stab.*, 69, 245-249 (2000); y la patente estadounidense N.º 5.510.004.

[0041] El reticulante funcionalmente simétrico puede ser o incluir una poliamidoamina funcionalizada con azetidinio relativamente inferior. Es decir, la poliamidoamina puede tener una funcionalización de azetidinio relativamente inferior, que puede ser el resto reactivo en este tipo de reticulante funcionalmente simétrico. En este aspecto, la función de reticulación se puede efectuar por los restos de azetidinio, que se pueden hacer reaccionar con aminas secundarias del prepolímero de poliamidoamina. Las poliamidoaminas que se pueden usar para preparar las poliamidoaminas funcionalizadas con azetidinos relativamente inferiores pueden tener las mismas estructuras generales y fórmulas que se pueden usar para la preparación de la resina propiamente dicha, tales como las resinas que tienen las fórmulas químicas (K), (L), (M) y (N) proporcionadas más abajo.

[0042] Un ejemplo de un poliamidoamina funcionalizada con azetidinio relativamente inferior apropiada para usar como un reticulante funcionalmente simétrico puede tener la siguiente fórmula química (J):

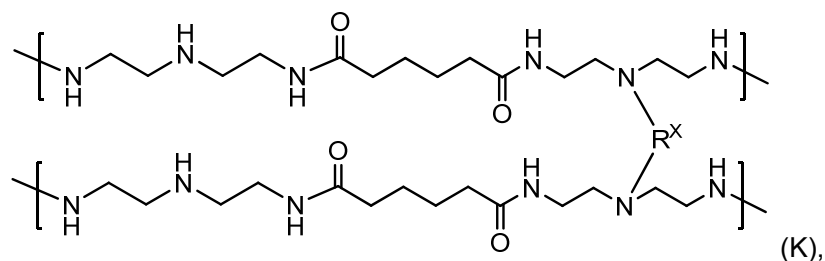


[0043] donde p puede ser mayor o igual a 2 y la relación q/p puede ser de

aproximadamente 10 a aproximadamente 1000. La poliamidoamina (J) puede incluir al menos dos restos de azetidinio que funcionan para reticular y que califican la poliamidoamina como un reticulante funcionalmente simétrico. Como indica la relación q/p, puede haber una pequeña fracción de restos de azetidinio en comparación con residuos de ácido y amina. Más aún, la poliamidoamina (J) también puede tener la estructura en la que la relación q/p puede ser de aproximadamente 12 a aproximadamente 500; de aproximadamente 14 a aproximadamente 400; de aproximadamente 16 a aproximadamente 300; de aproximadamente 18 a aproximadamente 200; o de aproximadamente 20 a aproximadamente 100. Un tipo de poliamidoamina funcionalizada con azetidinio relativamente inferior se puede proporcionar, por ejemplo, en la patente estadounidense N.º 6.277.242.

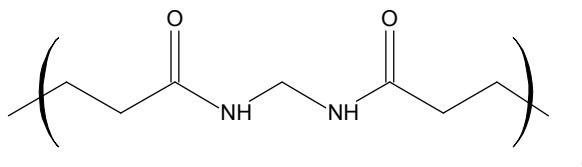
[0044] Como se ilustra por las relaciones molares del reticulante funcionalmente simétrico al prepolímero de poliamidoamina, en general, se puede someter una fracción relativamente pequeña de los sitios de amina secundaria disponibles a reticulación para formar el polímero de poliamidoamina ramificado o parcialmente reticulado. Además de las relaciones molares proporcionadas en la presente, por ejemplo, las relaciones molares de reticulante funcionalmente simétrico a prepolímero se pueden seleccionar para proporcionar aproximadamente el 0,01% a aproximadamente el 5% de la relación estequiométrica de reticulante a prepolímero. En algunos ejemplos, las relaciones molares de reticulante funcionalmente simétrico a prepolímero pueden proporcionar de aproximadamente el 0,1% a aproximadamente el 4%; de aproximadamente el 0,2% a aproximadamente el 3,5%; de aproximadamente el 0,3% a aproximadamente el 3%; de aproximadamente el 0,4% a aproximadamente el 2,5%; de aproximadamente el 0,5% a aproximadamente el 2%; o de aproximadamente el 0,6% a aproximadamente el 1,5% de la relación estequiométrica de reticulante a prepolímero. Estos valores reflejan las cantidades molares combinadas cuando se usan más de un reticulante funcionalmente simétrico.

[0045] En algunos ejemplos, uno o más prepolímeros de poliamidoamina y uno o más reticulantes funcionalmente simétricos se pueden combinar y reaccionar para hacer, formar o producir de otro modo una resina parcialmente reticulada que tiene aminas secundarias, tales como una resina de poliamidoamina parcialmente reticulada. La resina parcialmente reticulada puede ser o incluir una o más resinas reticuladas que tienen la siguiente fórmula química (K):



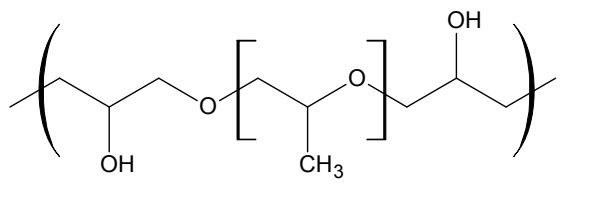
[0046] donde el resto reticulante R^X puede ser un resto reticulante primario hecho, derivado o producido de otro modo a partir del reticulante funcionalmente simétrico.

[0047] A modo de ejemplo, al usar un prepolímero de poliamidoamina derivado de ácido adípico y DETA y reticular el prepolímero de poliamidoamina usando MBA, la resina parcialmente reticulada (K) puede tener el resto reticulante R^X con la fórmula química:



[0048] donde el resto reticulante R^X se puede derivar de MBA.

[0049] En otros ejemplos, la resina parcialmente reticulada (K) puede tener el resto reticulante R^X con la fórmula química:



[0050] donde el resto reticulante R^X se puede derivar de PPG-DGE.

[0051] En algunos ejemplos, el M_w de la resina parcialmente reticulada (K) puede ser de aproximadamente 50000, de aproximadamente 60000, de aproximadamente 70000, de aproximadamente 80000, de aproximadamente 90000 o de aproximadamente 100000 a aproximadamente 120000, de aproximadamente 150000, de aproximadamente 200000, de aproximadamente 300000, de aproximadamente 500000, de aproximadamente 700000, de aproximadamente 800000, de aproximadamente 1000000, de aproximadamente 1200000, de aproximadamente 1400000, de aproximadamente 1500000, de aproximadamente 1600000, de aproximadamente 1800000, de aproximadamente 2000000, de aproximadamente 2500000, de aproximadamente 3000000, de aproximadamente 3500000, de aproximadamente 4000000 o más. Por ejemplo, el M_w de la resina parcialmente reticulada (K) puede ser

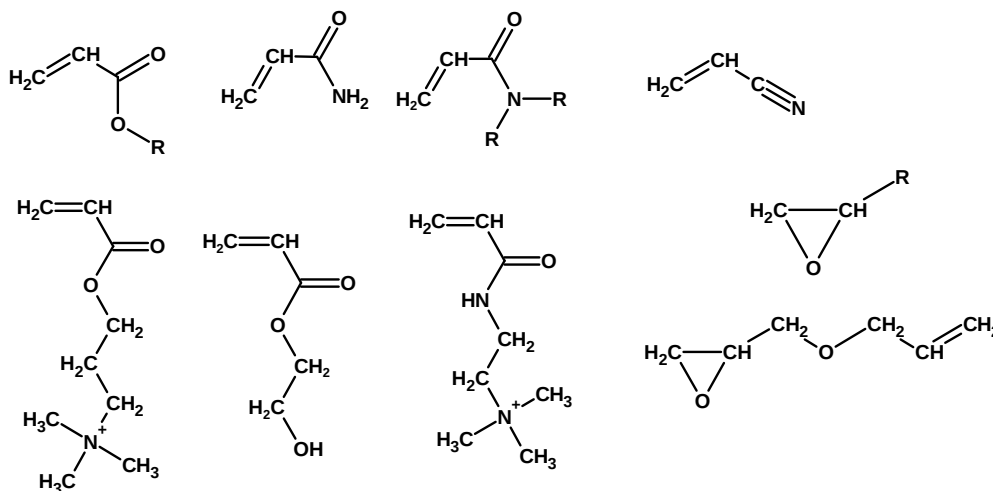
de aproximadamente 50000 a aproximadamente 4000000; de aproximadamente 50000 a aproximadamente 3000000; de aproximadamente 50000 a aproximadamente 2000000; de aproximadamente 50000 a aproximadamente 1000000; de aproximadamente 80000 a aproximadamente 4000000; de aproximadamente 80000 a aproximadamente 3000000; de aproximadamente 80000 a aproximadamente 2000000; de aproximadamente 80000 a aproximadamente 1000000; de aproximadamente 120000 a aproximadamente 4000000; de aproximadamente 120000 a aproximadamente 3000000; de aproximadamente 120000 a aproximadamente 2000000; de aproximadamente 120000 a aproximadamente 1000000; de aproximadamente 300000 a aproximadamente 3000000; de aproximadamente 300000 a aproximadamente 2000000; de aproximadamente 300000 a aproximadamente 1000000; de aproximadamente 300000 a aproximadamente 800000; o de aproximadamente 300000 a aproximadamente 500000.

Modificador monofuncional

[0052] Los grupos de amina secundaria de los prepolímeros de poliamina también se pueden hacer reaccionar con una o más modificadores monofuncionales para impartir cualquier funcionalidad química deseada al prepolímero de poliamidoamina. Los modificadores monofuncionales tienen un grupo reactivo que puede reaccionar con aminas secundarias o primarias y una parte no reactiva que puede ser catiónica (para incrementar la densidad de carga catiónica), hidrofílica o hidrofóbica (para ajustar la interacción con segmentos no iónicos de las fibras de celulosa). Según se desee, el prepolímero de poliamina se puede hacer reaccionar con una deficiencia del modificador monofuncional que contiene un resto reactivo con amina secundaria antes, durante o después de la etapa de reacción del prepolímero de poliamina con una deficiencia del reticulante funcionalmente simétrico. Además, la reacción con una deficiencia estequiométrica de un modificador monofuncional también se puede llevar a cabo usando cualquier combinación de reacción o adición antes, durante o después de la reacción con el reticulante funcionalmente simétrico.

[0053] El modificador monofuncional puede ser o incluir un compuesto neutro o catiónico de acrilato, un compuesto neutro o catiónico de acrilamida, un compuesto de acrilonitrilo, un compuesto de mono-epóxido o cualquier combinación de ellos. En algunos ejemplos, el modificador monofuncional puede ser o incluir un acrilato de alquilo, una acrilamida, una alquilacrilamida, una dialquilacrilamida, un acrilonitrilo, un 2-alquiloxirano, un 2-(aliloxialquil)oxirano, un acrilato de hidroxialquilo, un compuesto de

ω -(acrilóiloxi)-alquiltrimetilamonio, un compuesto de ω -(acrilamido)-alquiltrimetilamonio o cualquiera de sus mezclas. Los modificadores monofuncionales de ejemplo pueden tener las siguientes fórmulas químicas:



[0054] El modificador monofuncional puede ser o incluir al menos uno de: acrilato de metilo; acrilato de alquilo; acrilamida; *N*-metilacrilamida; *N,N*-dimetilacrilamida; acrilonitrilo; 2-metiloxirano; 2-etiloxirano; 2-propiloxirano; 2-(aliloximetil)oxirano; acrilato de 2-hidroxietilo; acrilato de 2-(2-hidroxietoxi)etilo; 2-(acrilóiloxi)-*N,N,N*-trimetiletanaminio; 3-(acrilóiloxi)-*N,N,N*-trimetilpropan-1-aminio; 2-acrilamido-*N,N,N*-trimetiletanaminio; 3-acrilamido-*N,N,N*-trimetilpropan-1-aminio; y cloruro de 1-isopropil-3-(metacrilóiloxi)-1-metilazetidinio. Según, al menos en parte, la estructura del modificador, después de la reacción de estos compuestos con una amina secundaria o primaria, la porción que puede ser no reactiva respecto de la amina puede impartir carga catiónica para ayudar a aumentar la densidad de carga catiónica, puede alterar las características hidrofílicas o hidrofóbicas, por ejemplo, para ajustar la interacción con segmentos no iónicos de las fibras de celulosa, y/o pueden afectar otras propiedades de la resina reticulada resultante y/o la resina reticulada funcionalizada.

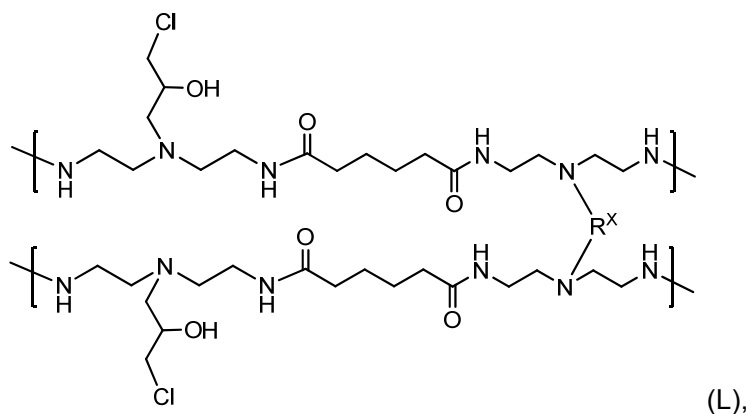
Resina funcionalizada con halohidrina y ciclación intramolecular

[0055] La resina reticulada funcionalizada se puede producir separando la síntesis en reacciones discretas o etapas de reacción. La reacción del prepolímero de poliamina con los reticulantes funcionalmente simétricos para producir la resina parcialmente reticulada puede estar en una primera reacción o una primera etapa de reacción. Después de ello, la reacción de la resina parcialmente reticulada con la una o más

epiclorhidrina puede estar en una segunda reacción o etapa de reacción y/o una tercera reacción o etapa de reacción para producir la resina reticulada y/o la resina reticulada funcionalizada. La segunda y la tercera reacción o etapa de reacción se puede efectuar en condiciones de reacción que favorecen la formación del grupo de azetidinio optimizado después de ulterior reticulación. La funcionalidad asimétrica de epiclorhidrina puede ser de utilidad en su funcionalización para permitir una reacción relativamente fácil del grupo epoxi con aminas secundarias para formar un resto de clorohidrina pendiente, seguido por una ciclación intramolecular de la clorohidrina pendiente para generar una funcionalidad de azetidinio catiónico. Esta última ciclación intramolecular puede utilizar el calentamiento de la resina funcionalizada con halohidrina.

[0056] La segunda etapa de reacción se puede llevar a cabo usando cualquier epihalohidrina, tales como epiclorhidrina, epibromhidrina, epiyodhidrina o cualquiera de sus mezclas. Cuando se menciona la epiclorhidrina en la presente, tales como en estructuras o esquemas de reacción, se entiende que una cualquiera o una mezcla de las distintas epihalohidrinas se pueden usar en los procesos o las composiciones.

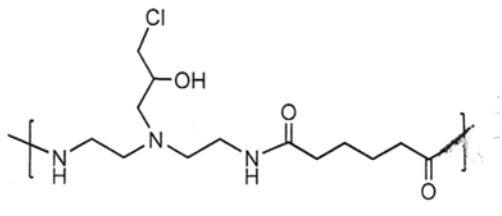
[0057] A modo de ejemplo, la resina parcialmente reticulada que se puede derivar de ácido adípico y DETA y la reticulación usando MBA se puede hacer reaccionar con una epihalohidrina para producir una resina funcionalizada con halohidrina. La resina funcionalizada con halohidrina puede tener la siguiente fórmula química (L):



[0058] donde la epihalohidrina es epiclorhidrina. Como antes, la resina funcionalizada con halohidrina (L) no refleja el uso de cualquier modificador monofuncional además del reticulante funcionalmente simétrico.

[0059] Las resinas reticuladas, incluyendo la resina funcionalizada con halohidrina (L), pueden tener una relación de halohidrina pendiente (por ejemplo, relación de clorohidrina). La relación de halohidrina pendiente es la relación de los segmentos poliméricos que contienen una halohidrina pendiente al número total de segmentos

poliméricos. Un segmento polimérico simple se define por un resto de condensación derivado de una molécula de diácido (por ejemplo, ácido adípico) y una molécula de triamina (por ejemplo, dietilentriamina o DETA), como se ilustra más abajo:



[0060] donde la halohidrina pendiente es una clorhidrina pendiente. El grado de sustitución de halohidrina pendiente en la estructura polimérica se puede determinar por espectroscopia ^{13}C RMN cuantitativa (desacoplada heteronuclear regulada inversa), usando un tiempo de relajación de 30 segundos, ancho espectral de 15 kHz (240 ppm) y recuento de barridos de 320 barridos. Las mediciones se pueden hacer por integración del pico de hidroxilmetino en el grupo de halohidrina pendiente y los carbonos internos de la porción de ácido adípico del polímero. La porción de ácido adípico se puede asignar a la cantidad total de segmentos poliméricos. De esta manera, cuando el polímero se puede preparar usando ácido adípico, el grado de sustitución de clorhidrina pendiente en la estructura polimérica se puede determinar de acuerdo con la fórmula: relación de halohidrina pendiente = $A(\text{halohidrina pendiente}) \times 2 / A(\text{adip})$, donde, $A(\text{halohidrina pendiente})$ es el área integrada de hidroxilmetino de halohidrina pendiente y $A(\text{adip})$ es el área integrada de metilenos del resto adípico (segmentos poliméricos totales). Este método se puede adaptar a cualquier resina analizada y descrita en la presente. De esta manera, para polímeros a base de ácido adípico, el pico de hidroxilmetino de clorhidrina pendiente a 66,3 ppm y el pico de metileno de la estructura a 25,6 ppm pueden ser ambos integrados y el pico de metileno a 25,7 ppm se pueden normalizar en 1. Para polímeros a base de ácido glutárico, el pico de hidroxilmetino de clorhidrina pendiente a 66,3 ppm y el pico de la estructura de metileno a 22,2 ppm pueden ser ambos integrados y el pico de metileno a 22,2 ppm se puede normalizar en 1 y la fórmula puede ser el contenido de clorhidrina pendiente = $A(\text{clorhidrina pendiente}) / A(\text{glutárico})$.

[0061] Las reacciones de epihalohidrina se pueden adaptar en general para consumir una cantidad deseada de los restantes restos de amina secundaria para generar la resina funcionalizada con halohidrina, en este aspecto, una resina funcionalizada con clorhidrina. La formación de la resina funcionalizada con halohidrina se puede llevar a cabo usando una deficiencia molar de epiclorhidrina respecto de los restos residuales

de la amina secundaria para proporcionar las relaciones molares de epiclorhidrina a amina secundaria de menos de 1. Los moles de epiclorhidrina por mol de amina secundaria combinados, reaccionados o usados de otro modo para producir la resina funcionalizada con halohidrina puede ser de aproximadamente 0,01 moles, de aproximadamente 0,03 moles, de aproximadamente 0,05 moles, de aproximadamente 0,07 moles, de aproximadamente 0,09 moles, de aproximadamente 0,1 moles, de aproximadamente 0,15 moles, de aproximadamente 0,2 moles, de aproximadamente 0,25 moles, de aproximadamente 0,3 moles, de aproximadamente 0,35 moles, de aproximadamente 0,4 moles o aproximadamente 0,45 moles a aproximadamente 0,5 moles, de aproximadamente 0,55 moles, de aproximadamente 0,6 moles, de aproximadamente 0,65 moles, de aproximadamente 0,7 moles, de aproximadamente 0,75 moles, de aproximadamente 0,8 moles, de aproximadamente 0,85 moles, de aproximadamente 0,9 moles, de aproximadamente 0,95 moles o menos de 1 mol. Por ejemplo, la resina funcionalizada con halohidrina se puede producir a partir de una reacción de epiclorhidrina y el grupo de amina secundaria combinado en una relación de moles de epiclorhidrina por mol de amina secundaria a aproximadamente 0,01 moles a menos de 1 mol, de aproximadamente 0,05 moles a menos de 1 mol, de aproximadamente 0,1 moles a menos de 1 mol, de aproximadamente 0,3 moles a menos de 1 mol, de aproximadamente 0,5 moles a menos de 1 mol, de aproximadamente 0,7 moles a menos de 1 mol, de aproximadamente 0,01 moles a aproximadamente 0,7 moles, de aproximadamente 0,05 moles a aproximadamente 0,7 moles, de aproximadamente 0,1 moles a aproximadamente 0,7 moles, de aproximadamente 0,3 moles a aproximadamente 0,7 moles, de aproximadamente 0,5 moles a aproximadamente 0,7 moles, de aproximadamente 0,01 moles a aproximadamente 0,6 moles, de aproximadamente 0,05 moles a aproximadamente 0,6 moles, de aproximadamente 0,1 moles a aproximadamente 0,6 moles, de aproximadamente 0,2 moles a aproximadamente 0,6 moles, de aproximadamente 0,3 moles a aproximadamente 0,6 moles, de aproximadamente 0,4 moles a aproximadamente 0,6 moles, de aproximadamente 0,5 moles a aproximadamente 0,6 moles, de aproximadamente 0,01 moles a aproximadamente 0,5 moles, de aproximadamente 0,05 moles a aproximadamente 0,5 moles, de aproximadamente 0,1 moles a aproximadamente 0,5 moles, de aproximadamente 0,2 moles a aproximadamente 0,5 moles, de aproximadamente 0,3 moles a aproximadamente 0,5 moles, de aproximadamente 0,4 moles a aproximadamente 0,5 moles, de aproximadamente 0,01 moles a aproximadamente 0,4 moles, de aproximadamente 0,05 moles a

aproximadamente 0,4 moles, de aproximadamente 0,1 moles a aproximadamente 0,4 moles, de aproximadamente 0,2 moles a aproximadamente 0,4 moles o de aproximadamente 0,3 moles a aproximadamente 0,4 moles.

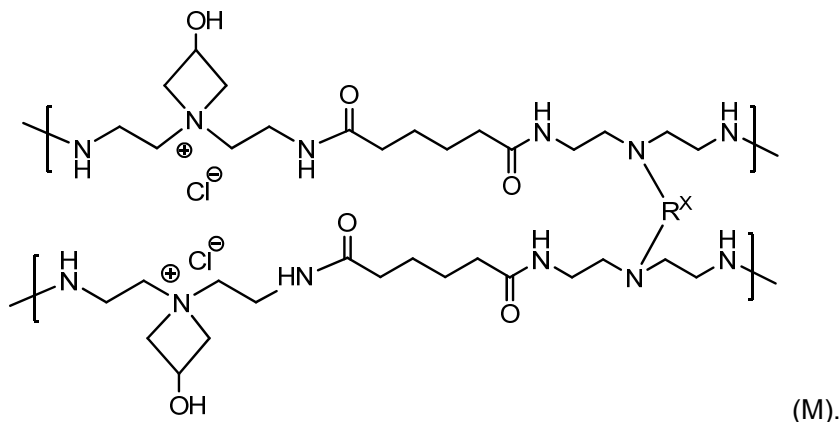
[0062] Se pueden emplear cantidades suficientes de reticulante funcionalmente simétrico y epihalohidrina de modo tal que las resinas reticuladas preparadas por el proceso se pueden liberar o sustancialmente liberar de las aminas secundarias originales en la poliamina o el prepolímero de poliamidoamina. Este resultado se puede efectuar usando las cantidades molares y las relaciones analizadas y descritas en la presente, pero las resinas reticuladas descritas en la presente se pueden liberar o sustancialmente liberar de los grupos de amina secundaria incluso cuando se usan cantidades molares y relaciones fuera de las analizadas y descritas en la presente. En algunos ejemplos, las resinas reticuladas se pueden liberar o sustancialmente liberar de grupos de amina secundaria y pueden tener menos del 10% de las aminas secundarias originales en la poliamina o el prepolímero de poliamidoamina. Por ejemplo, la resina reticulada pueden tener menos del 5%, menos del 2%, menos del 1%, menos del 0,5%, menos del 0,2%, menos del 0,1%, menos del 0,01%, menos del 0,005% o menos del 0,001% de las aminas secundarias originales en la poliamina o el prepolímero de poliamidoamina.

[0063] La resina funcionalizada con halohidrina (por ejemplo, resina funcionalizada con clorhidrina) (L) se puede convertir en una resina reticulada funcionalizada con azetidinio sometiendo la resina funcionalizada con halohidrina a condiciones de ciclación para formar iones azetidinio. Esta etapa puede incluir el calentamiento de la resina funcionalizada con clorhidrina. La porción reticulante del proceso descrito en la presente ya puede estar completa cuando se lleva a cabo la ciclación, logrando así mayor control del proceso y la capacidad de adaptar más estrechamente las propiedades deseadas de la resina resultante. Los procesos de síntesis descritos en la presente pueden reducir y/o minimizar la formación de DCP, CPD, y/u otros subproductos de epiclorhidrina restantes en la resina se pueden reducir o minimizar.

[0064] En algunos ejemplos, la concentración de cada uno de DCP y/o CDP restante en la resina reticulada del 25 % en peso de sólidos (DCP al 25%) puede ser, de modo independiente, de menos de 15000 ppm. Por ejemplo, la resina reticulada al 25 % en peso de sólidos puede ser de menos de 14000 ppm, menos de 13000 ppm, menos de 12000 ppm, menos de 11500 ppm, menos de 11000 ppm, menos de 10500 ppm, menos de 10000 ppm, menos de 8000 ppm, menos de 6000 ppm, menos de 5000 ppm.

[0065] La resina funcionalizada con clorhidrina (L) se puede someter a condiciones

suficientes para ciclar intramolecularmente la clorhidrina pendiente para impartir la funcionalidad de azetidinio durante una etapa de ciclación. El producto de resina es la resina reticulada funcionalizada con azetidinio que tiene la siguiente fórmula química (M):



[0066] La resina reticulada funcionalizada con azetidinio (M) se puede generar sometiendo la resina funcionalizada con halohidrina (L) a condiciones de ciclación suficientes para convertir los grupos halohidrina para formar iones azetidinio. En algunos ejemplos, al menos una porción de los grupos halohidrina se puede ciclar para formar iones azetidinio. Por ejemplo, al menos el 90%, al menos el 91%, al menos el 92%, al menos el 93%, al menos el 94%, al menos el 95%, al menos el 97%, al menos el 98%, al menos el 98,5%, al menos el 99%, al menos el 99,5%, al menos el 99,7%, al menos el 99,8% o al menos el 99,9% de los grupos halohidrina se pueden ciclar para formar iones azetidinio. En otros ejemplos, más del 90%, más del 91%, más del 92%, más del 93%, más del 94%, más del 95%, más del 96%, más del 97%, más del 98%, más del 99%, más del 99,3%, más del 99,5%, más del 99,7% o más del 99,9% de los grupos halohidrina se pueden ciclar para formar iones azetidinio.

[0067] Los grupos de halohidrina pendiente se pueden mantener como grupos de halohidrina pendiente (por ejemplo, la resina funcionalizada con halohidrina (L)) y/o se pueden ciclar para formar iones azetidinio (por ejemplo, la resina reticulada funcionalizada con azetidinio (M)). La cantidad de los grupos de halohidrina pendiente se puede medir por titulación con nitrato de plata. Más en particular, el contenido total de cloruro para una primera muestra de la resina reticulada se puede medir refluendo en presencia de un hidróxido (por ejemplo, hidróxido de potasio o hidróxido de sodio) para convertir todos los cloruros covalentemente ligados en iones cloruro, neutralizando con ácido nítrico y titulando con una solución de nitrato de plata. El contenido total de cloruro, por consiguiente, es la suma de cloruros covalentemente ligados y cloruros

iónicos. El contenido de cloruro iónico se puede medir en una segunda muestra de la resina reticulada, que no incluye reflujar en presencia del hidróxido. El contenido total de cloruro menos el contenido de cloruro iónico es el contenido de cloruro covalente. El contenido de cloruro covalente también es igual a la cantidad de grupos de halohidrina pendiente.

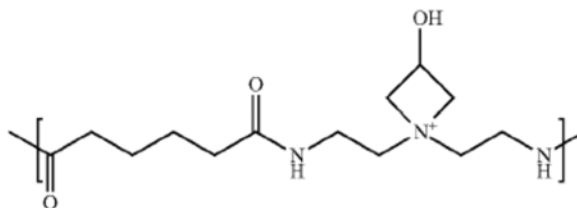
[0068] La resina funcionalizada con halohidrina (L) puede tener aproximadamente el 0,05 % en peso, aproximadamente el 0,1 % en peso, aproximadamente el 0,15 % en peso, aproximadamente el 0,2 % en peso, aproximadamente el 0,25 % en peso o aproximadamente el 0,3 % en peso a aproximadamente el 0,35 % en peso, aproximadamente el 0,4 % en peso, aproximadamente el 0,45 % en peso, aproximadamente el 0,5 % en peso, aproximadamente el 0,55 % en peso, aproximadamente el 0,6 % en peso o más de grupos de halohidrina pendiente (por ejemplo, cloruro covalente), en base al peso total de la resina funcionalizada con halohidrina. Por ejemplo, la resina funcionalizada con halohidrina (L) puede tener aproximadamente el 0,05 % en peso a aproximadamente el 0,5 % en peso, aproximadamente el 0,1 % en peso a aproximadamente el 0,5 % en peso, aproximadamente el 0,2 % en peso a aproximadamente el 0,5 % en peso, aproximadamente el 0,3 % en peso a aproximadamente el 0,5 % en peso, aproximadamente el 0,05 % en peso a aproximadamente el 0,4 % en peso, aproximadamente el 0,1 % en peso a aproximadamente el 0,4 % en peso, aproximadamente el 0,2 % en peso a aproximadamente el 0,4 % en peso o aproximadamente el 0,3 % en peso a aproximadamente el 0,4 % en peso de grupos de halohidrina pendiente, en base al peso total de la resina funcionalizada con halohidrina.

[0069] El M_w de la resina (L) o (M) puede ser de aproximadamente 50000, de aproximadamente 60000, de aproximadamente 70000, de aproximadamente 80000, de aproximadamente 90000 o de aproximadamente 100000 a aproximadamente 120000, de aproximadamente 150000, de aproximadamente 200000, de aproximadamente 300000, de aproximadamente 500000, de aproximadamente 700000, de aproximadamente 800000, de aproximadamente 1000000, de aproximadamente 1200000, de aproximadamente 1400000, de aproximadamente 1500000, de aproximadamente 1600000, de aproximadamente 1800000, de aproximadamente 2000000, de aproximadamente 2500000, de aproximadamente 3000000, de aproximadamente 3500000, de aproximadamente 4000000 o más. Por ejemplo, el M_w de la resina (L) o (M) puede ser de aproximadamente 50000 a aproximadamente 4000000; de aproximadamente 50000 a aproximadamente 3000000; de

aproximadamente 50000 a aproximadamente 2000000; de aproximadamente 50000 a aproximadamente 1000000; de aproximadamente 80000 a aproximadamente 4000000; de aproximadamente 80000 a aproximadamente 3000000; de aproximadamente 80000 a aproximadamente 2000000; de aproximadamente 80000 a aproximadamente 1000000; de aproximadamente 120000 a aproximadamente 4000000; de aproximadamente 120000 a aproximadamente 3000000; de aproximadamente 120000 a aproximadamente 2000000; de aproximadamente 120000 a aproximadamente 1000000; de aproximadamente 300000 a aproximadamente 3000000; de aproximadamente 300000 a aproximadamente 2000000; de aproximadamente 300000 a aproximadamente 1000000; de aproximadamente 300000 a aproximadamente 800000; o de aproximadamente 300000 a aproximadamente 500000.

[0070] La resina (L) o (M) puede tener una densidad de carga que se puede mejorar respecto de las resinas convencionales. Por ejemplo, la resina reticulada puede tener una densidad de carga de aproximadamente 2 mEq/g de sólidos a aproximadamente 4 mEq/g de sólidos. Por ejemplo, la resina reticulada puede tener una densidad de carga de aproximadamente 2,25 mEq/g de sólidos a aproximadamente 3,5 mEq/g de sólidos; de aproximadamente 2,3 mEq/g de sólidos a aproximadamente 3,35 mEq/g de sólidos; de aproximadamente 2,4 mEq/g de sólidos a aproximadamente 3,2 mEq/g de sólidos; o de aproximadamente 2,5 mEq/g de sólidos a aproximadamente 3,0 mEq/g de sólidos. La densidad de carga de la resina reticulada se puede medir transmitiendo el potencial del electrodo usando un titulador o un detector de la carga de las partículas (PCD), tales como un Müttek PCD.

[0071] Las resinas reticuladas, incluyendo la resina funcionalizada con azetidinio (M), pueden tener una relación de azetidinio o relación "Azet". La relación Azet es la relación de los segmentos poliméricos que contienen un ion azetidinio a la cantidad total de segmentos poliméricos. Un segmento polimérico único se define por un resto de condensación derivado de una molécula de diácido (por ejemplo, ácido adípico) y una molécula de triamina (por ejemplo, dietilentriamina o DETA), como se ilustra más abajo.



[0072] La relación de azetidinio se puede determinar por espectroscopia ^{13}C RMN cuantitativa (desacoplada heteronuclear regulada inversa), usando un tiempo de

relajación de 22,5 segundos, ancho espectral de 15 kHz (240 ppm) y un recuento de barrido de 320 barridos a 1,024 barridos. Las mediciones se pueden hacer por integración de los picos de metileno en el ion azetidinio y los carbonos internos de la porción de diácido del polímero. La porción de diácido se puede asignar a la cantidad total de segmentos poliméricos. De esta manera, cuando el polímero se prepara usando ácido adípico, la relación de azetidinio se puede determinar de acuerdo con la fórmula: relación de azetidinio (relación Azet) = $A(\text{azet}) / A(\text{adip})$, donde $A(\text{azet})$ es el área integrada de metilenos de iones azetidinio y $A(\text{adip})$ es el área integrada de metilenos del resto de adípico (segmentos poliméricos totales). Este método se puede adaptar a cualquier resina analizada y descrita en la presente. De esta manera, para los polímeros a base de ácido adípico, el pico de ion azetidinio a 74 ppm y el pico de la estructura de metileno a 25 ppm pueden ser ambos integrados y el pico de metileno a 25 ppm se puede normalizar en 1. Para polímeros a base de ácido glutárico, el pico de ion azetidinio a 74 ppm y el pico de la estructura de metileno a 22 ppm pueden ser ambos integrados y el pico de metileno a 22 ppm se puede normalizar en 1.

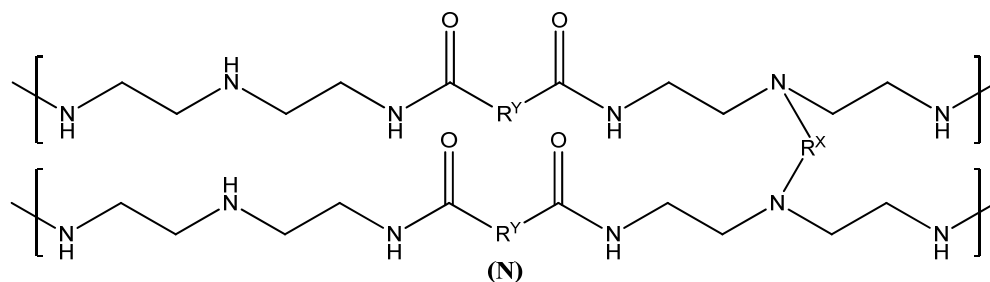
[0073] Como tales, la resina reticulada funcionalizada con azetidinio que tiene la fórmula química (M), puede una relación de azetidinio de aproximadamente 000001, de aproximadamente 00001 o de aproximadamente 00005 a aproximadamente 0,001, de aproximadamente 0,003, de aproximadamente 0,005, de aproximadamente 0,007, de aproximadamente 0,009, de aproximadamente 0,01, de aproximadamente 0,03, de aproximadamente 0,05, de aproximadamente 0,07, de aproximadamente 0,09 o de aproximadamente 0,1. En otros ejemplos, la resina reticulada funcionalizada con azetidinio que tiene la fórmula química (M) puede tener una relación de azetidinio de menos de 0,1, menos de 0,09, menos de 0,07, menos de 0,05, menos de 0,03, menos de 0,01, menos de 0,009, menos de 0,007, menos de 0,005, menos de 0,003, menos de 0,001, menos de 00005, menos de 00001, menos de 000001 o menos. Por ejemplo, la resina reticulada funcionalizada con azetidinio que tiene la fórmula química (M) puede tener una relación de azetidinio de aproximadamente 000001 a aproximadamente 0,05, de aproximadamente 00001 a aproximadamente 0,05, de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 0,05, de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,05, de aproximadamente 000001 a aproximadamente 0,01, de aproximadamente 00001 a aproximadamente 0,01, de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 0,01, de aproximadamente 000001 a aproximadamente 0,1, de aproximadamente 00001 a aproximadamente 0,1, de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 0,1 o de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,1. En algunos ejemplos específicos, la

resina reticulada funcionalizada con azetidinio que tiene la fórmula química (M) puede tener una relación de halohidrina pendiente de menos de 0,1, como, por ejemplo, de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 0,05 y una relación de azetidinio de menos de 0,1, como, por ejemplo, de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 0,01.

[0074] En otros ejemplos, las resinas reticuladas funcionalizadas se pueden preparar introduciendo o combinando de otro modo una o más epihalohidrinas por un proceso de fase simple o un proceso de fases múltiples con la resina reticulada. En algunos ejemplos, una o más epihalohidrinas se pueden añadir o combinar con la resina parcialmente reticulada que tiene estructuras de poliamidoamina reticuladas por restos reticulantes primarios por medio de un proceso de fase simple para producir la resina reticulada funcionalizada. En otros ejemplos, una o más epihalohidrinas se pueden añadir o combinar con la resina parcialmente reticulada en cantidades deficientes estequiométricas en cada uno de dos o más etapas por medio del proceso de fases múltiples para producir la resina reticulada funcionalizada. Por deficiente estequiométrico, la epihalohidrina se puede añadir o combinar con la resina reticulada en una cantidad de menos de 1 relación molar –es decir– menos de 1 mol de epihalohidrina por mol de las aminas secundarias de la resina reticulada que tiene restos reticulantes primarios. En algunos ejemplos, una o más epihalohidrinas se pueden añadir o combinar con la resina reticulada en cantidades deficientes estequiométricas para producir la resina reticulada no funcionalizada y posteriormente, una o más epihalohidrinas se pueden añadir o combinar con la resina reticulada no funcionalizada para producir la resina reticulada funcionalizada.

Resinas adicionales para adhesivos de crepado incluyendo los adhesivos de clase I, II y III

[0075] En uno o más ejemplos, una o más resinas parcialmente reticuladas que tienen aminas secundarias se pueden usar como un material de partida para producir diferentes resinas que se pueden usar como o en un adhesivo de crepado. Por ejemplo, uno o más prepolímeros de poliamidoamina y uno o más reticulantes funcionalmente simétricos se pueden hacer reaccionar para hacer, formar o producir de otro modo una resina parcialmente reticulada que tiene aminas secundarias. En algunos ejemplos, la resina parcialmente reticulada puede tener la siguiente fórmula química (N):

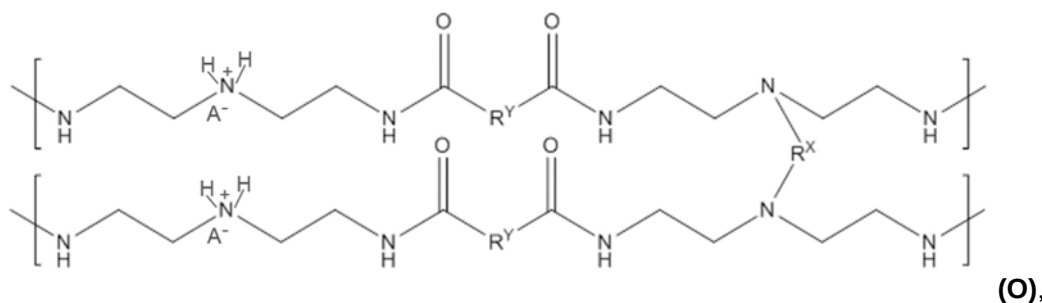


[0076] donde el resto reticulante R^X puede ser resto reticulante primario hecho, derivado o producido de otro modo de uno o más reticulantes funcionalmente simétricos; y R^Y puede ser un resto de diílo orgánico sustituido o no sustituido. El resto de diílo R^Y puede ser un resto de diílo C_1 - C_5 . Por ejemplo, el resto de diílo R^Y puede ser metanodiílo ($-\text{CH}_2-$), etanodiílo ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$), propanodiílo ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), butanodiílo ($-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2-$), pentanodiílo ($-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2-$), sus isómeros, sus derivados sustituidos con haluro o sus derivados sustituidos con alquilo. En algunos ejemplos, la resina parcialmente reticulada (N) se puede hacer, formar o producir de otro modo de un prepolímero de poliamidoamina derivado de ácido glutárico y DETA y el resto de diílo R^Y puede ser un resto de diílo C_3 , tales como un resto de propanodiílo. En otros ejemplos, la resina parcialmente reticulada (N) se puede hacer, formar o producir de otro modo de un prepolímero de poliamidoamina derivado de ácido adípico y DETA y el resto de diílo R^Y puede ser un resto de diílo C_4 , tales como un resto de butanodiílo.

[0077] El M_w de la resina parcialmente reticulada (N) puede ser aproximadamente 50000, de aproximadamente 60000, de aproximadamente 70000, de aproximadamente 80000, de aproximadamente 90000 o de aproximadamente 100000 a aproximadamente 120000, de aproximadamente 150000, de aproximadamente 200000, de aproximadamente 300000, de aproximadamente 500000, de aproximadamente 700000, de aproximadamente 800000, de aproximadamente 1000000, de aproximadamente 1200000, de aproximadamente 1400000, de aproximadamente 1500000, de aproximadamente 1600000, de aproximadamente 1800000, de aproximadamente 2000000, de aproximadamente 2500000, de aproximadamente 3000000, de aproximadamente 3500000, de aproximadamente 4000000 o más. Por ejemplo, el M_w de la resina parcialmente reticulada (N) puede ser de aproximadamente 50000 a aproximadamente 4000000; de aproximadamente 50000 a aproximadamente 3000000; de aproximadamente 50000 a aproximadamente 2000000; de aproximadamente 50000 a aproximadamente 1000000; de aproximadamente 80000 a aproximadamente 4000000; de aproximadamente 80000 a aproximadamente 3000000; de aproximadamente 80000 a aproximadamente 2000000; de aproximadamente 80000 a

aproximadamente 1000000; de aproximadamente 120000 a aproximadamente 4000000; de aproximadamente 120000 a aproximadamente 3000000; de aproximadamente 120000 a aproximadamente 2000000; de aproximadamente 120000 a aproximadamente 1000000; de aproximadamente 300000 a aproximadamente 3000000; de aproximadamente 300000 a aproximadamente 2000000; de aproximadamente 300000 a aproximadamente 1000000; de aproximadamente 300000 a aproximadamente 800000; o de aproximadamente 300000 a aproximadamente 500000.

[0078] La resina parcialmente reticulada (N) se puede hacer reaccionar con uno o más ácidos para preparar, formar o producir de otro modo una resina reticulada o "resina reticulada acidificada". La resina reticulada acidificada puede tener la siguiente fórmula química (O):



[0079] donde el resto reticulante R^X puede ser un resto reticulante primario hecho, derivado o producido de otro modo de uno o más reticulantes funcionalmente simétricos; cada R^Y puede ser un resto de diólo orgánico sustituido o no sustituido; y cada A^- puede ser un anión. Las aminas libres dispuestas sobre la resina parcialmente reticulada (N) se pueden protonar por los uno o más ácidos para producir restos de amonio en la resina reticulada acidificada (O). En uno o más ejemplos, la resina reticulada acidificada (O) puede ser un polímero termoplástico y se puede utilizar como un adhesivo de crepado, tales como un adhesivo de clase I, que puede tener propiedades termoplásticas. En algunos ejemplos, la resina parcialmente reticulada (N) se puede hacer reaccionar con un ácido solo o una mezcla de ácidos para producir la resina reticulada acidificada (O). En otros ejemplos, dos, tres, cuatro o más tipos diferentes de la resina reticulada acidificada (O) con distintos aniones A^- se pueden combinar y mezclar para producir una mezcla de resina reticulada acidificadas con múltiples tipos de aniones A^- .

[0080] El anión A^- puede ser una o más bases conjugadas derivadas de uno o más ácidos usados para producir la resina reticulada acidificada (O). Los ácidos pueden ser o incluir uno o más ácidos minerales, uno o más ácidos orgánicos o cualquiera de sus mezclas. Los ácidos ilustrativos pueden ser o incluir, pero sin limitación, uno o más de:

ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido hipofosforoso, ácidos fosfónicos, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido sulfónico, ácido persulfúrico, ácido peroxidisulfúrico, oxoácidos sulfúricos, ácido carbónico, ácido oxálico, ácido bórico, ácido acético, ácido fórmico, ácido cítrico, ácido ascórbico, sus sales o cualquiera de sus mezclas. Cada anión A^- puede ser, de modo independiente, el mismo o diferente en la resina reticulada acidificada (O). El anión A^- puede ser, pero sin limitación, un haluro, tales como fluoruro, cloruro, bromuro o yoduro; un óxido de azufre, tales como bisulfato (HSO_4^-), sulfato (SO_4^{2-}), bisulfito (HSO_3^-) o sulfito (SO_3^{2-}); un óxido de fósforo, tales como hidrógeno-fosfito ($HP(O)_2(OH)^-$), fosfito (HPO_3^{2-}), fosfato (PO_4^{3-}); cualquier base conjugada de su respectivo ácido, tales como acetato, formiato, citrato, ascorbato, oxalato o borato; sus sales; sus isómeros; o cualquiera de sus mezclas.

[0081] La resina reticulada acidificada (O) se ilustra con dos restos de amonio y dos aniones A^- y con una carga formal de -1 por segmento de resina reticulada. El segmento de resina reticulada se define como se muestra en la fórmula química (O), donde dos segmentos poliméricos se reticulan por un resto reticulante R^x y cada segmento polimérico tiene un resto de triamina reticulada y un resto de triamina no reticulada. La resina reticulada acidificada (O), sin embargo, puede tener aproximadamente el 25%, aproximadamente el 50% o aproximadamente el 70% a aproximadamente el 80%, aproximadamente el 90%, aproximadamente el 95% o el 100% de las aminas secundarias protonadas para producir restos de amonio con respectivos aniones A^- . Además, el anión A^- puede tener una carga formal de -1, pero también puede tener una carga formal de -2, -3 o más y puede tener uno o más contracciones (por ejemplo, H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , etc.) y/o se pueden puentear dos o más grupos de amonio y/o grupos catiónicos dispuestos sobre la resina reticulada acidificada (O).

[0082] Uno o más ácidos se pueden combinar y hacer reaccionar con la resina parcialmente reticulada (N) en una cantidad de aproximadamente 0,005 g, de aproximadamente 0,01 g, de aproximadamente 0,03 g o de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 0,07 g, de aproximadamente 0,09 g, de aproximadamente 0,1 g, de aproximadamente 0,15 g, de aproximadamente 0,2 g, de aproximadamente 0,25 g, de aproximadamente 0,3 g, de aproximadamente 0,35 g, de aproximadamente 0,4 g, de aproximadamente 0,45 g, de aproximadamente 0,5 g, de aproximadamente 0,55 g, de aproximadamente 0,6 g, de aproximadamente 0,7 g, de aproximadamente 0,8 g, de aproximadamente 0,9 g o de aproximadamente 1 g por gramo de la resina parcialmente reticulada (N) para producir la resina reticulada acidificada (O). Por ejemplo, el ácido se puede combinar y hacer reaccionar con la resina parcialmente reticulada (N) en una

cantidad de aproximadamente 0,005 g a aproximadamente 1 g, de aproximadamente 0,01 g a aproximadamente 1 g, de aproximadamente 0,03 g a aproximadamente 1 g, de aproximadamente 0,04 g a aproximadamente 1 g, de aproximadamente 0,05 g a aproximadamente 1 g, de aproximadamente 0,07 g a aproximadamente 1 g, de aproximadamente 0,09 g a aproximadamente 1 g, de aproximadamente 0,1 g a aproximadamente 1 g, de aproximadamente 0,3 g a aproximadamente 1 g, de aproximadamente 0,4 g a aproximadamente 1 g, de aproximadamente 0,5 g a aproximadamente 1 g, de aproximadamente 0,7 g a aproximadamente 1 g, de aproximadamente 0,9 g a aproximadamente 1 g, de aproximadamente 0,005 g a aproximadamente 0,7 g, de aproximadamente 0,01 g a aproximadamente 0,7 g, de aproximadamente 0,03 g a aproximadamente 0,7 g, de aproximadamente 0,04 g a aproximadamente 0,7 g, de aproximadamente 0,05 g a aproximadamente 0,7 g, de aproximadamente 0,07 g a aproximadamente 0,7 g, de aproximadamente 0,09 g a aproximadamente 0,7 g, de aproximadamente 0,1 g a aproximadamente 0,7 g, de aproximadamente 0,3 g a aproximadamente 0,7 g, de aproximadamente 0,4 g a aproximadamente 0,7 g, de aproximadamente 0,5 g a aproximadamente 0,7 g, de aproximadamente 0,005 g a aproximadamente 0,5 g, de aproximadamente 0,01 g a aproximadamente 0,5 g, de aproximadamente 0,03 g a aproximadamente 0,5 g, de aproximadamente 0,04 g a aproximadamente 0,5 g, de aproximadamente 0,05 g a aproximadamente 0,5 g, de aproximadamente 0,07 g a aproximadamente 0,5 g, de aproximadamente 0,09 g a aproximadamente 0,5 g, de aproximadamente 0,1 g a aproximadamente 0,5 g, de aproximadamente 0,3 g a aproximadamente 0,5 g, de aproximadamente 0,4 g a aproximadamente 0,5 g, de aproximadamente 0,005 g a aproximadamente 0,4 g, de aproximadamente 0,01 g a aproximadamente 0,4 g, de aproximadamente 0,03 g a aproximadamente 0,4 g, de aproximadamente 0,04 g a aproximadamente 0,4 g, de aproximadamente 0,05 g a aproximadamente 0,4 g, de aproximadamente 0,07 g a aproximadamente 0,4 g, de aproximadamente 0,09 g a aproximadamente 0,4 g, de aproximadamente 0,1 g a aproximadamente 0,4 g o de aproximadamente 0,3 g a aproximadamente 0,4 g por gramo de la resina parcialmente reticulada (N) para producir la resina reticulada acidificada (O). En algunos ejemplos, el ácido clorhídrico acuoso (aproximadamente el 37 % en peso de HCl y aproximadamente el 63% de agua) se puede combinar y hacer reaccionar con la resina parcialmente reticulada (N) en una cantidad de aproximadamente 0,01 g a aproximadamente 0,4 g o de aproximadamente 0,05 g a aproximadamente 0,3 g para producir la resina reticulada acidificada (O). En otros ejemplos, el ácido fosfórico acuoso (aproximadamente el 85 %

en peso de H_3PO_4 y aproximadamente el 15% de agua) se puede combinar y hacer reaccionar con la resina parcialmente reticulada (N) en una cantidad de aproximadamente 0,01 g a aproximadamente 0,5 g o de aproximadamente 0,05 g a aproximadamente 0,35 g para producir la resina reticulada acidificada (O).

[0083] La resina reticulada acidificada (O) puede tener un pH de aproximadamente 2, de aproximadamente 3, de aproximadamente 4 o de aproximadamente 4,5 a aproximadamente 5, de aproximadamente 6, de aproximadamente 7, de aproximadamente 7,5, de aproximadamente 8 o de aproximadamente 8,5 a una temperatura de aproximadamente 25 °C. Por ejemplo, la resina reticulada acidificada (O) puede tener un pH de aproximadamente 2 a aproximadamente 8,5, de aproximadamente 2 a aproximadamente 8, de aproximadamente 2 a aproximadamente 7,5, de aproximadamente 2 a aproximadamente 7, de aproximadamente 2 a aproximadamente 6,5, de aproximadamente 2 a aproximadamente 6, de aproximadamente 2 a aproximadamente 5,5, de aproximadamente 2 a aproximadamente 5, de aproximadamente 2 a aproximadamente 4,5, de aproximadamente 2 a aproximadamente 4, de aproximadamente 2 a aproximadamente 3,5, de aproximadamente 2 a aproximadamente 3, de aproximadamente 3 a aproximadamente 8,5, de aproximadamente 3 a aproximadamente 8, de aproximadamente 3 a aproximadamente 7,5, de aproximadamente 3 a aproximadamente 7, de aproximadamente 3 a aproximadamente 6,5, de aproximadamente 3 a aproximadamente 6, de aproximadamente 3 a aproximadamente 5,5, de aproximadamente 3 a aproximadamente 5, de aproximadamente 3 a aproximadamente 4,5, de aproximadamente 3 a aproximadamente 4, de aproximadamente 3 a aproximadamente 3,5, de aproximadamente 3,5 a aproximadamente 8,5, de aproximadamente 3,5 a aproximadamente 8, de aproximadamente 3,5 a aproximadamente 7,5, de aproximadamente 3,5 a aproximadamente 7, de aproximadamente 3,5 a aproximadamente 6,5, de aproximadamente 3,5 a aproximadamente 6, de aproximadamente 3,5 a aproximadamente 5,5, de aproximadamente 3,5 a aproximadamente 5, de aproximadamente 3,5 a aproximadamente 4,5 o de aproximadamente 3,5 a aproximadamente 4.

[0084] La resina reticulada acidificada (O) puede tener un pH de aproximadamente 2, de aproximadamente 2,5, de aproximadamente 3, de aproximadamente 3,5 o de aproximadamente 4 a menos de 5, menos de 6, menos de 7, menos de 7,5, menos de 8 o menos de 8,5 a 25 °C. Por ejemplo, la resina reticulada acidificada (O) puede tener

un pH de aproximadamente 2 a menos de 8,5, de aproximadamente 2 a menos de 8, de aproximadamente 2 a menos de 7,5, de aproximadamente 2 a menos de 7, de aproximadamente 2 a menos de 6,5, de aproximadamente 2 a menos de 6, de aproximadamente 2 a menos de 5,5, de aproximadamente 2 a menos de 5, de aproximadamente 2 a menos de 4,5, de aproximadamente 2 a menos de 4, de aproximadamente 2 a menos de 3,5, de aproximadamente 2 a menos de 3, de aproximadamente 3 a menos de 8,5, de aproximadamente 3 a menos de 8, de aproximadamente 3 a menos de 7,5, de aproximadamente 3 a menos de 7, de aproximadamente 3 a menos de 6,5, de aproximadamente 3 a menos de 6, de aproximadamente 3 a menos de 5,5, de aproximadamente 3 a menos de 5, de aproximadamente 3 a menos de 4,5, de aproximadamente 3 a menos de 4, de aproximadamente 3 a menos de 3,5, de aproximadamente 3,5 a menos de 8,5, de aproximadamente 3,5 a menos de 8, de aproximadamente 3,5 a menos de 7,5, de aproximadamente 3,5 a menos de 7, de aproximadamente 3,5 a menos de 6,5, de aproximadamente 3,5 a menos de 6, de aproximadamente 3,5 a menos de 5,5, de aproximadamente 3,5 a menos de 5, de aproximadamente 3,5 a menos de 4,5 o de aproximadamente 3,5 a menos de 4.

[0085] La resina reticulada acidificada (O) puede tener una adhesión de pelado de 2, 3 o más veces en valor que la misma resina parcialmente reticulada (N) pero no acidificada. Es decir, la resina acidificada (O) puede tener una mayor adhesión de pelado que la resina parcialmente reticulada (N) para las mismas resinas de base de las fórmulas químicas (N) y (O) que tienen los mismos restos reticulantes R^X y restos de diílo R^Y y un peso molecular que es el mismo o sustancialmente el mismo.

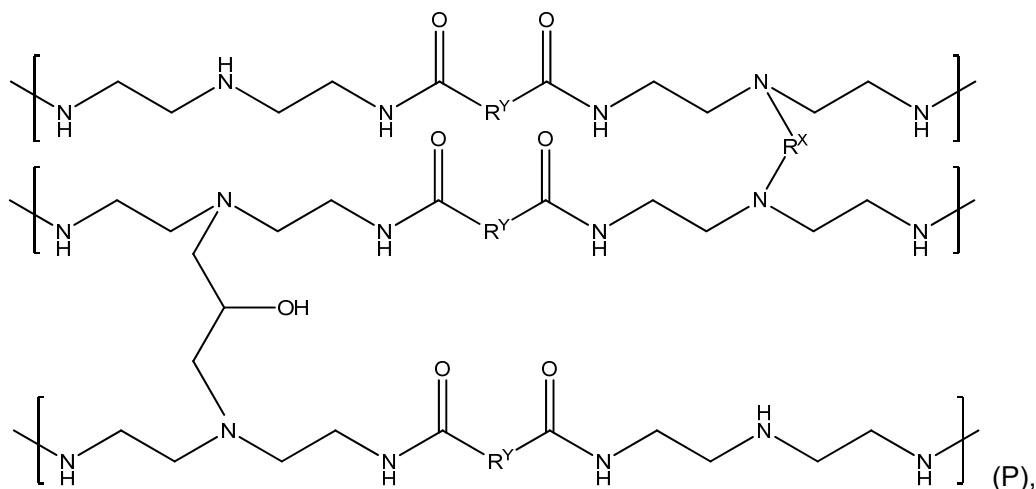
[0086] El adhesivo de crepado que contiene la resina parcialmente reticulada (N) puede tener una adhesión de pelado de aproximadamente 10 g/cm, de aproximadamente 15 g/cm, de aproximadamente 20 g/cm o aproximadamente 25 g/cm, de aproximadamente 30 g/cm, de aproximadamente 35 g/cm, de aproximadamente 40 g/cm, de aproximadamente 45 g/cm, de aproximadamente 50 g/cm, de aproximadamente 55 g/cm o de aproximadamente 60 g/cm. El adhesivo de crepado que contiene la resina reticulada acidificada (O) puede tener una adhesión de pelado de aproximadamente 30 g/cm, de aproximadamente 40 g/cm, de aproximadamente 50 g/cm o de aproximadamente 60 g/cm a aproximadamente 70 g/cm, de aproximadamente 80 g/cm, de aproximadamente 90 g/cm, de aproximadamente 100 g/cm, de aproximadamente 110 g/cm, de aproximadamente 120 g/cm, de aproximadamente 130 g/cm, de aproximadamente 140 g/cm, de aproximadamente 150 g/cm, de aproximadamente 160

g/cm o más.

[0087] En algunos ejemplos, para las mismas resinas de base de las fórmulas químicas (N) y (O) que tienen los mismos restos reticulantes R^X y restos de diílo R^Y , la resina parcialmente reticulada (N) puede tener una adhesión de pelado de menos de 30 g/cm y la resina acidificada (O) puede tener una adhesión de pelado de 30 g/cm o más. Por ejemplo, la resina parcialmente reticulada (N) puede tener una adhesión de pelado de aproximadamente 10 g/cm, de aproximadamente 15 g/cm o de aproximadamente 18 g/cm a menos de 20 g/cm, menos de 25 g/cm o menos de 30 g/cm y la resina acidificada (O) puede tener una adhesión de pelado de 30 g/cm, de aproximadamente 40 g/cm o de aproximadamente 50 g/cm a aproximadamente 60 g/cm, de aproximadamente 70 g/cm, de aproximadamente 80 g/cm, de aproximadamente 100 g/cm, de aproximadamente 125 g/cm o de aproximadamente 150 g/cm, donde los restos reticulantes R^X y los restos de diílo R^Y son los mismos para las dos resinas (N) y (O).

[0088] En otros ejemplos, para las mismas resinas de base de las fórmulas químicas (N) y (O) que tienen los mismos restos reticulantes R^X y restos de diílo R^Y , la resina parcialmente reticulada (N) puede tener una adhesión de pelado de menos de 50 g/cm y la resina acidificada (O) puede tener una adhesión de pelado de 50 g/cm o más. Por ejemplo, la resina parcialmente reticulada (N) puede tener una adhesión de pelado de aproximadamente 15 g/cm, de aproximadamente 20 g/cm o de aproximadamente 25 g/cm a menos de 30 g/cm, de menos de 40 g/cm o menos de 50 g/cm y la resina acidificada (O) puede tener una adhesión de pelado de 50 g/cm, de aproximadamente 60 g/cm o de aproximadamente 70 g/cm a aproximadamente 80 g/cm, de aproximadamente 90 g/cm, de aproximadamente 100 g/cm, de aproximadamente 110 g/cm, de aproximadamente 130 g/cm o de aproximadamente 150 g/cm, donde los restos reticulantes R^X y los restos de diílo R^Y son los mismos para las dos resinas (N) y (O).

[0089] La resina parcialmente reticulada (N) se puede hacer reaccionar con una o más (primeras) epihalohidrinatas para preparar, formar o producir de otro modo una resina reticulada o "resina reticulada epificada". La resina reticulada epificada puede tener la siguiente fórmula química (P):



[0090] donde R^X puede ser un resto reticulante y cada R^Y puede ser, de modo independiente, un resto de diólo orgánico sustituido o no sustituido.

[0091] La resina reticulada epificada (P) puede incluir estructuras de poliamidoamina reticuladas por restos reticulantes primarios derivados del reticulante funcionalmente simétrico y restos reticulantes de propanodiólo derivados de la epihalohidrina. En uno o más ejemplos, la resina reticulada epificada (P) puede ser un polímero termoplástico y se puede utilizar como un adhesivo de crepado, tales como un adhesivo de clase II, que puede tener propiedades termoplásticas.

[0092] En algunos ejemplos, una primera epihalohidrina o una o más epihalohidrinas se puede añadir o combinar con la resina parcialmente reticulada (N) en una cantidad subestequiométrica o de otro modo en una cantidad de menos de 1, menos de 0,6 o menos de 0,5 de relación molar para producir una primera mezcla. La cantidad de menos de 1 relación molar significa menos de 1 mol de epihalohidrina por mol de las aminas secundarias de la resina parcialmente reticulada que tiene restos reticulantes primarios. La primera epihalohidrina se puede añadir o combinar con la resina parcialmente reticulada en una cantidad de aproximadamente 0,001 moles, de aproximadamente 0,005 moles, de aproximadamente 0,01 moles, de aproximadamente 0,02 moles, de aproximadamente 0,03 moles, de aproximadamente 0,04 moles, de aproximadamente 0,05 moles, de aproximadamente 0,06 moles, de aproximadamente 0,07 moles, de aproximadamente 0,08 moles o de aproximadamente 0,09 moles por mol de las aminas secundarias a aproximadamente 0,1 moles, de aproximadamente 0,15 moles, de aproximadamente 0,2 moles, de aproximadamente 0,25 moles, de aproximadamente 0,3 moles, de aproximadamente 0,35 moles, de aproximadamente 0,4 moles, de aproximadamente 0,45 moles, de aproximadamente 0,5 moles, de aproximadamente 0,55 moles, de aproximadamente 0,6 moles, de aproximadamente

0,65 moles, de aproximadamente 0,7 moles, de aproximadamente 0,8 moles, de aproximadamente 0,9 moles o menos del 1 mol por mol de las aminas secundarias de la resina parcialmente reticulada para producir la primera mezcla. En otro ejemplo, la primera epihalohidrina se puede añadir o combinar con la resina parcialmente reticulada en una cantidad de aproximadamente 0,005 moles a menos de 1 mol, de aproximadamente 0,01 moles a menos de 1 mol, de aproximadamente 0,1 moles a menos de 1 mol, de aproximadamente 0,2 moles a menos de 1 mol, de aproximadamente 0,3 moles a menos de 1 mol, de aproximadamente 0,4 moles a menos de 1 mol, de aproximadamente 0,5 moles a menos de 1 mol, de aproximadamente 0,01 moles a aproximadamente 0,8 moles, de aproximadamente 0,1 moles a aproximadamente 0,8 moles, de aproximadamente 0,2 moles a aproximadamente 0,8 moles, de aproximadamente 0,3 moles a aproximadamente 0,8 moles, de aproximadamente 0,4 moles a aproximadamente 0,8 moles, de aproximadamente 0,5 moles a aproximadamente 0,8 moles, de aproximadamente 0,01 moles a aproximadamente 0,6 moles, de aproximadamente 0,1 moles a aproximadamente 0,6 moles, de aproximadamente 0,2 moles a aproximadamente 0,6 moles, de aproximadamente 0,3 moles a aproximadamente 0,6 moles, de aproximadamente 0,4 moles a aproximadamente 0,6 moles, de aproximadamente 0,5 moles a aproximadamente 0,6 moles, de aproximadamente 0,01 moles a aproximadamente 0,5 moles, de aproximadamente 0,1 moles a aproximadamente 0,5 moles, de aproximadamente 0,2 moles a aproximadamente 0,5 moles, de aproximadamente 0,3 moles a aproximadamente 0,5 moles o aproximadamente 0,4 moles a aproximadamente 0,5 moles por mol de las aminas secundarias de la resina parcialmente reticulada para producir la primera mezcla.

[0093] En otros ejemplos, la primera epihalohidrina se puede añadir o combinar con la resina parcialmente reticulada en una cantidad de aproximadamente 0,005 moles a menos de 0,9 moles, de aproximadamente 0,01 moles a menos de 0,9 moles, de aproximadamente 0,1 moles a menos de 0,9 moles, de aproximadamente 0,2 moles a menos de 0,9 moles, de aproximadamente 0,3 moles a menos de 0,9 moles, de aproximadamente 0,4 moles a menos de 0,9 moles, de aproximadamente 0,5 moles a menos de 0,9 moles, de aproximadamente 0,005 moles a menos de 0,7 moles, de aproximadamente 0,01 moles a menos de 0,7 moles, de aproximadamente 0,1 moles a menos de 0,7 moles, de aproximadamente 0,2 moles a menos de 0,7 moles, de aproximadamente 0,3 moles a menos de 0,7 moles, de aproximadamente 0,4 moles a menos de 0,7 moles, de aproximadamente 0,5 moles a menos de 0,7 moles, de

aproximadamente 0,005 moles a menos de 0,5 moles, de aproximadamente 0,01 moles a menos de 0,5 moles, de aproximadamente 0,1 moles a menos de 0,5 moles, de aproximadamente 0,2 moles a menos de 0,5 moles, de aproximadamente 0,3 moles a menos de 0,5 moles o aproximadamente 0,4 moles a menos de 0,5 moles por mol de las aminas secundarias de la resina parcialmente reticulada para producir la primera mezcla. En algunos ejemplos específicos, la primera epihalohidrina se puede combinar con la resina parcialmente reticulada en una cantidad de aproximadamente 0,005 moles a menos de 1 o aproximadamente 0,005 moles a aproximadamente 0,5 moles por mol de las aminas secundarias de la resina parcialmente reticulada para producir la primera mezcla.

[0094] La primera mezcla puede incluir una o más primeras epihalohidrinas y la resina parcialmente reticulada (N) y se puede calentar hasta una primera temperatura para producir la resina reticulada epificada (P). La primera temperatura puede ser de aproximadamente 20 °C, de aproximadamente 25 °C, de aproximadamente 30 °C o de aproximadamente 35 °C a aproximadamente 40 °C, de aproximadamente 45 °C, de aproximadamente 50 °C, de aproximadamente 55 °C, de aproximadamente 60 °C, de aproximadamente 65 °C, de aproximadamente 70 °C, de aproximadamente 75 °C, de aproximadamente 80 °C, de aproximadamente 85 °C, de aproximadamente 90 °C o de aproximadamente 100 °C. La primera temperatura puede ser de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 100 °C, de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 90 °C, de aproximadamente 25 °C a aproximadamente 90 °C, de aproximadamente 25 °C a aproximadamente 80 °C, de aproximadamente 25 °C a aproximadamente 70 °C, de aproximadamente 25 °C a aproximadamente 60 °C, de aproximadamente 25 °C a aproximadamente 50 °C, de aproximadamente 25 °C a aproximadamente 40 °C, de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 100 °C, de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 60 °C o de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 40 °C. La primera mezcla se puede calentar a la primera temperatura durante aproximadamente 1 min, aproximadamente 2 min, aproximadamente 5 min o aproximadamente 10 min a aproximadamente 12 min, aproximadamente 15 min, aproximadamente 20 min, aproximadamente 30 min, aproximadamente 40 min, aproximadamente 50 min, aproximadamente 60 min, aproximadamente 90 min, aproximadamente 120 min o más. Por ejemplo, la primera mezcla se puede calentar a la primera temperatura durante aproximadamente 1 min a aproximadamente 120 min, aproximadamente 2 min a aproximadamente 90 min, aproximadamente 3 min a aproximadamente 60 min, aproximadamente 3 min a aproximadamente 40 min, aproximadamente 3 min a

aproximadamente 20 min, aproximadamente 3 min a aproximadamente 10 min, aproximadamente 5 min a aproximadamente 60 min, aproximadamente 5 min a aproximadamente 40 min, aproximadamente 5 min a aproximadamente 20 min, aproximadamente 5 min a aproximadamente 10 min, aproximadamente 10 min a aproximadamente 60 min, aproximadamente 10 min a aproximadamente 40 min o aproximadamente 10 min a aproximadamente 20 min.

[0095] Una relación de halohidrina pendiente de la resina reticulada epificada (P) se puede determinar en base al grado de sustitución del ligador del grupo halohidrina en la estructura polimérica que se puede determinar por espectroscopia ^{13}C RMN cuantitativa (desacoplada heteronuclear regulada inversa), como se analizó con anterioridad. Las mediciones se pueden hacer por integración del pico de hidroxilmetino en el ligador del grupo de halohidrina y los carbonos internos de la porción de ácido adípico (resto adípico) del polímero. La resina reticulada epificada (P) puede tener una relación de halohidrina pendiente de aproximadamente 000001, de aproximadamente 00001 o de aproximadamente 00005 a aproximadamente 0,001, de aproximadamente 0,003, de aproximadamente 0,005, de aproximadamente 0,007, de aproximadamente 0,009, de aproximadamente 0,01, de aproximadamente 0,03, de aproximadamente 0,05, de aproximadamente 0,07, de aproximadamente 0,09 o de aproximadamente 0,1. En otros ejemplos, la resina reticulada epificada (P) puede tener una relación de halohidrina pendiente de menos de 0,1, menos de 0,09, menos de 0,07, menos de 0,05, menos de 0,03, menos de 0,01, menos de 0,009, menos de 0,007, menos de 0,005, menos de 0,003, menos de 0,001, menos de 00005, menos de 00001, menos de 000001 o menos. Por ejemplo, la resina reticulada (P) puede tener una relación de halohidrina pendiente de 000001 a aproximadamente 0,05, de aproximadamente 00001 a aproximadamente 0,05, de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 0,05, de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,05, de aproximadamente 000001 a aproximadamente 0,01, de aproximadamente 00001 a aproximadamente 0,01, de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 0,01, de aproximadamente 000001 a aproximadamente 0,1, de aproximadamente 00001 a aproximadamente 0,1, de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 0,1 o de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,1.

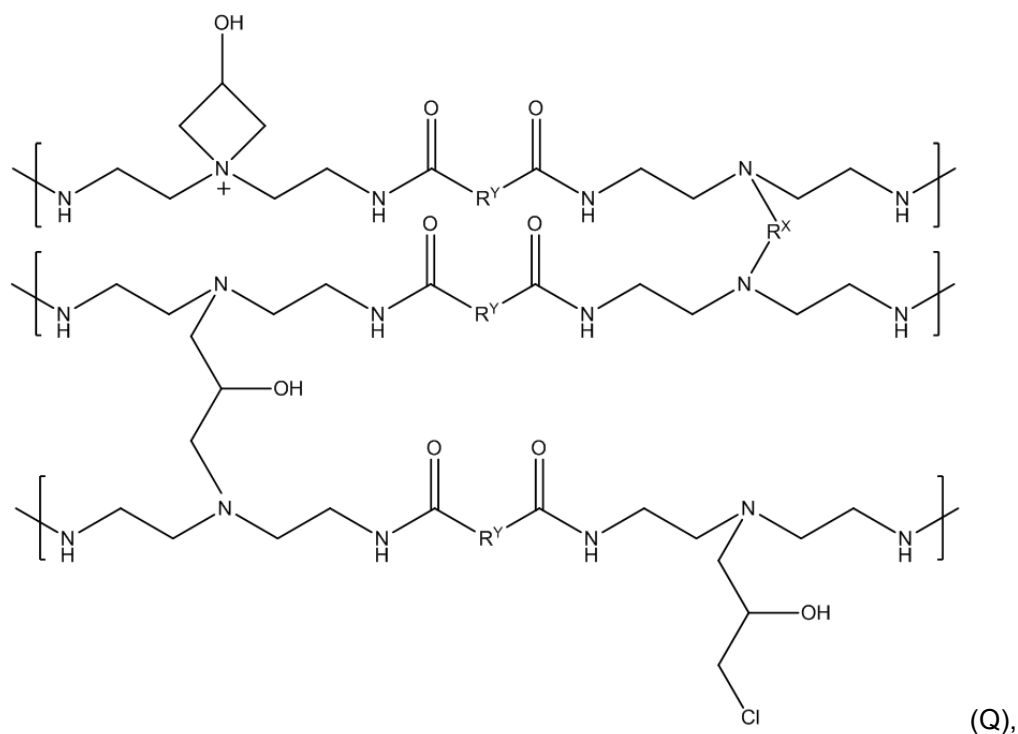
[0096] La resina reticulada epificada (P) puede tener una relación de azetidinio de aproximadamente 000001, de aproximadamente 00001 o de aproximadamente 00005 a aproximadamente 0,001, de aproximadamente 0,003, de aproximadamente 0,005, de aproximadamente 0,007, de aproximadamente 0,009, de aproximadamente 0,01, de aproximadamente 0,03, de aproximadamente 0,05, de aproximadamente 0,07,

aproximadamente 0,09 o de aproximadamente 0,1. En otros ejemplos, la resina reticulada epificada (P) puede tener una relación de azetidinio de menos de 0,1, menos de 0,09, menos de 0,07, menos de 0,05, menos de 0,03, menos de 0,01, menos de 0,009, menos de 0,007, menos de 0,005, menos de 0,003, menos de 0,001, menos de 0,0005, menos de 0,0001, menos de 0,00001 o menos. Por ejemplo, la resina reticulada can (P) puede tener una relación de azetidinio de aproximadamente 0,00001 a aproximadamente 0,05, de aproximadamente 0,0001 a aproximadamente 0,05, de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 0,05, de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,05, de aproximadamente 0,00001 a aproximadamente 0,01, de aproximadamente 0,0001 a aproximadamente 0,01, de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 0,01, de aproximadamente 0,00001 a aproximadamente 0,1, de aproximadamente 0,0001 a aproximadamente 0,1, de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 0,1 o de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,1. En algunos ejemplos específicos, la resina reticulada epificada (P) puede tener una relación de halohidrina pendiente de menos de 0,1, como, por ejemplo, de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 0,05 y una relación de azetidinio de menos de 0,1, como, por ejemplo, de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 0,01.

[0097] En algunos ejemplos, la resina funcionalizada con halohidrina (L) se puede someter a condiciones que favorecen reacciones de reticulación. Como tales, la resina funcionalizada con halohidrina (L) se puede convertir en una resina reticulada que tiene estructuras de poliamidoamina reticuladas por restos reticulantes primarios derivados del reticulante funcionalmente simétrico y restos reticulantes de propanodiílo derivados de la epihalohidrina. La resina reticulada puede tener la fórmula química (P), donde el resto reticulante R^X puede ser un grupo $-(CH_2CH_2C(O)NHCH_2NHC(O)CH_2CH_2)-$ derivado de MBA o un grupo $-(CH_2CH(OH)CH_2O[CH_2CH(CH_3)O]CH_2CH(OH)CH_2)-$ derivado de PPG-DGE y el resto de diílo R^Y puede ser un resto de butanodiílo derivado de ácido adípico.

[0098] En algunos ejemplos, una segunda mezcla que incluye la resina reticulada que puede tener la fórmula química (P) se puede enfriar, calentar o mantener a una segunda temperatura. La (segunda) temperatura de la segunda mezcla puede ser inferior a la (primera) temperatura de la primera mezcla como se analizó con anterioridad. Por ejemplo, la primera temperatura puede ser de más de 30 °C a aproximadamente 100 °C y la segunda temperatura puede ser de aproximadamente 0 °C a menos de 30 °C. En otro ejemplo, la primera temperatura puede ser de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 90 °C y la segunda temperatura puede ser de aproximadamente 20

°C a aproximadamente 70 °C, pero inferior a la primera temperatura. Una o varias (segundas) epihalohidrinatas y la segunda mezcla a la segunda temperatura se pueden mezclar o combinar de otro modo para producir una resina reticulada funcionalizada. En algunos ejemplos, la resina reticulada funcionalizada puede tener la siguiente fórmula química (Q):



[0099] donde R^X puede ser un resto reticulante y R^Y puede ser un resto de diólo orgánico sustituido o no sustituido. La resina reticulada funcionalizada (Q) puede incluir restos de azetidinio y restos de halohidrina pendientes dispuestos sobre las estructuras de poliamidoamina reticuladas por los restos reticulantes primarios y los restos reticulantes de propanodiólo. En uno o más ejemplos, la resina reticulada funcionalizada (Q) puede ser un polímero de termofraguado y se puede utilizar como un adhesivo de crepado, tales como un adhesivo de clase III, que puede tener propiedades de termofraguado.

[00100] En algunos ejemplos, la segunda epihalohidrina o una o más epihalohidrinatas se pueden añadir o combinar con la segunda mezcla de modo tal que la resina reticulada pueda tener la fórmula química (P) en una cantidad subestequiométrica o de otro modo en una cantidad de menos de 1, menos de 0,5 o menos de 0,4 de relación molar para producir la resina reticulada funcionalizada que puede tener la fórmula química (Q). La segunda epihalohidrina se puede añadir o combinar con la resina reticulada en una cantidad de aproximadamente 0,005 moles, de aproximadamente 0,01 moles, de aproximadamente 0,05 moles, de aproximadamente

0,07 mol o aproximadamente 0,09 mol por mol de las aminas secundarias a aproximadamente 0,1 moles, de aproximadamente 0,15 moles, de aproximadamente 0,2 moles, de aproximadamente 0,25 moles, de aproximadamente 0,3 moles, de aproximadamente 0,35 moles, de aproximadamente 0,4 moles, de aproximadamente 0,45 moles, de aproximadamente 0,5 moles, de aproximadamente 0,55 moles, de aproximadamente 0,6 moles, de aproximadamente 0,65 moles, de aproximadamente 0,7 moles, de aproximadamente 0,75 moles, de aproximadamente 0,8 moles, aproximadamente 0,85 moles, de aproximadamente 0,9 moles, de aproximadamente 0,95 moles, de aproximadamente 0,97 moles, de aproximadamente 0,99 o menos del 1 mol por mol de las aminas secundarias de la resina reticulada para producir la resina reticulada funcionalizada.

[00101] Por ejemplo, la segunda epihalohidrina se puede añadir o combinar con la resina reticulada en una cantidad de aproximadamente 0,005 moles a menos de 0,9 moles, de aproximadamente 0,01 moles a menos de 0,9 moles, de aproximadamente 0,1 moles a menos de 0,9 moles, de aproximadamente 0,2 moles a menos de 0,9 moles, de aproximadamente 0,3 moles a menos de 0,9 moles, de aproximadamente 0,4 moles a menos de 0,9 moles, de aproximadamente 0,5 moles a menos de 0,9 moles, de aproximadamente 0,005 moles a aproximadamente 0,6 moles, de aproximadamente 0,01 moles a aproximadamente 0,6 moles, de aproximadamente 0,1 moles a aproximadamente 0,6 moles, de aproximadamente 0,2 moles a aproximadamente 0,6 moles, de aproximadamente 0,3 moles a aproximadamente 0,6 moles, de aproximadamente 0,4 moles a aproximadamente 0,6 moles, de aproximadamente 0,5 moles a aproximadamente 0,6 moles, de aproximadamente 0,005 moles a aproximadamente 0,5 moles, de aproximadamente 0,01 moles a aproximadamente 0,5 moles, de aproximadamente 0,1 moles a aproximadamente 0,5 moles, de aproximadamente 0,2 moles a aproximadamente 0,5 moles, de aproximadamente 0,3 moles a aproximadamente 0,5 moles, de aproximadamente 0,4 moles a aproximadamente 0,5 moles, de aproximadamente 0,005 moles a aproximadamente 0,4 moles, de aproximadamente 0,01 moles a aproximadamente 0,4 moles, de aproximadamente 0,1 moles a aproximadamente 0,4 moles, de aproximadamente 0,2 moles a aproximadamente 0,4 moles o aproximadamente 0,3 moles a aproximadamente 0,4 moles por mol de las aminas secundarias de la resina reticulada para producir la resina reticulada funcionalizada. En algunos ejemplos específicos, la segunda epihalohidrina se puede combinar con la resina reticulada en una cantidad de aproximadamente 0,005 moles a menos de 1 o aproximadamente 0,005 moles a

aproximadamente 0,4 moles por mol de las aminas secundarias de la resina reticulada para producir la resina reticulada funcionalizada.

[00102] La segunda mezcla puede incluir una o más segundas epihalohidrinatas y la resina reticulada que puede tener la fórmula química (P) y se puede enfriar, calentar o mantener a una segunda temperatura para producir la resina reticulada funcionalizada (Q). La segunda temperatura puede ser de aproximadamente 0 °C, de aproximadamente 5 °C, de aproximadamente 10 °C, de aproximadamente 15 °C, de aproximadamente 20 °C, de aproximadamente 25 °C, de aproximadamente 30 °C o de aproximadamente 35 °C a aproximadamente 40 °C, de aproximadamente 45 °C, de aproximadamente 50 °C, de aproximadamente 55 °C, de aproximadamente 60 °C, de aproximadamente 65 °C, de aproximadamente 70 °C, de aproximadamente 75 °C, de aproximadamente 80 °C, de aproximadamente 85 °C o de aproximadamente 90 °C. La segunda temperatura puede ser de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 90 °C, de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 80 °C, de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 70 °C, de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 50 °C, de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 80 °C, de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 70 °C, de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 50 °C, de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 40 °C, de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 30 °C, de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 80 °C, de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 70 °C, de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 50 °C o de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 40 °C. La segunda mezcla se puede enfriar, calentar o mantener a la segunda temperatura durante aproximadamente 1 min, aproximadamente 2 min, aproximadamente 5 min o aproximadamente 10 min a aproximadamente 12 min, aproximadamente 15 min, aproximadamente 20 min, aproximadamente 30 min, aproximadamente 40 min, aproximadamente 50 min, aproximadamente 60 min, aproximadamente 90 min, aproximadamente 120 min o más. Por ejemplo, la segunda mezcla se puede enfriar, calentar o mantener a la segunda temperatura durante aproximadamente 1 min a aproximadamente 120 min, aproximadamente 2 min a aproximadamente 90 min, aproximadamente 3 min a aproximadamente 60 min, aproximadamente 3 min a aproximadamente 40 min, aproximadamente 3 min a aproximadamente 20 min, aproximadamente 3 min a aproximadamente 10 min, aproximadamente 5 min a aproximadamente 60 min, aproximadamente 5 min a aproximadamente 40 min, aproximadamente 5 min a aproximadamente 20 min, aproximadamente 5 min a aproximadamente 10 min, aproximadamente 10 min a aproximadamente 60 min,

aproximadamente 10 min a aproximadamente 40 min o aproximadamente 10 min a aproximadamente 20 min.

[00103] La cantidad de los grupos de halohidrina pendiente contenida por la resina reticulada funcionalizada (Q) se puede medir por titulación con nitrato de plata, como se analizó con anterioridad. El contenido total de cloruro es la suma de los contenidos de los cloruros covalentemente ligados y cloruros iónicos. Si bien la cantidad de grupos de halohidrina pendiente es la misma que la cantidad de cloruro covalente, el contenido de grupo de halohidrina pendiente de la resina reticulada funcionalizada (Q) es igual al contenido total de cloruro menos el contenido de cloruro iónico. La resina reticulada funcionalizada (Q) puede tener aproximadamente el 0,05 % en peso, aproximadamente el 0,1 % en peso, aproximadamente el 0,15 % en peso, aproximadamente el 0,2 % en peso, aproximadamente el 0,25 % en peso o aproximadamente el 0,3 % en peso a aproximadamente 0,35 % en peso, aproximadamente el 0,4 % en peso, aproximadamente el 0,45 % en peso, aproximadamente el 0,5 % en peso, aproximadamente el 0,55 % en peso, aproximadamente el 0,6 % en peso o más de grupos de halohidrina pendiente (por ejemplo, cloruro covalente), en base al peso total de la resina reticulada funcionalizada. Por ejemplo, la resina reticulada funcionalizada (Q) puede tener aproximadamente el 0,05 % en peso a aproximadamente el 0,5 % en peso, aproximadamente el 0,1 % en peso a aproximadamente el 0,5 % en peso, aproximadamente el 0,2 % en peso a aproximadamente el 0,5 % en peso, aproximadamente el 0,3 % en peso a aproximadamente el 0,5 % en peso, aproximadamente el 0,05 % en peso a aproximadamente el 0,4 % en peso, aproximadamente el 0,1 % en peso a aproximadamente el 0,4 % en peso, aproximadamente el 0,2 % en peso a aproximadamente el 0,4 % en peso o aproximadamente el 0,3 % en peso a aproximadamente el 0,4 % en peso de grupos de halohidrina pendiente, en base al peso total de la resina reticulada funcionalizada.

[00104] La resina reticulada funcionalizada (Q) puede tener una relación de halohidrina pendiente de aproximadamente 00005, de aproximadamente 0,001, de aproximadamente 0,005, de aproximadamente 0,01, de aproximadamente 0,015, de aproximadamente 0,02, de aproximadamente 0,025 o de aproximadamente 0,03 a aproximadamente 0,035, de aproximadamente 0,04, de aproximadamente 0,05, de aproximadamente 0,06, de aproximadamente 0,07, de aproximadamente 0,08, de aproximadamente 0,09, de aproximadamente 0,1, de aproximadamente 0,12, de aproximadamente 0,15, de aproximadamente 0,2, de aproximadamente 0,3, de

aproximadamente 0,4, de aproximadamente 0,5, de aproximadamente 0,6, de aproximadamente 0,7, de aproximadamente 0,8 o de aproximadamente 0,9. En otros ejemplos, la resina reticulada funcionalizada (Q) puede tener una relación de halohidrina pendiente de menos de 0,2, menos de 0,15, menos de 0,1, menos de 0,09, menos de 0,07, menos de 0,05, menos de 0,03, menos de 0,01, menos de 0,009, menos de 0,007, menos de 0,005, menos de 0,003, menos de 0,001, menos de 0,0005, menos de 0,0001, menos de 0,00001 o menos. Por ejemplo, la resina reticulada funcionalizada (Q) puede tener una relación de halohidrina pendiente de 0,0005 a aproximadamente 0,09, de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 0,07, de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 0,05, de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 0,01, de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 0,01, de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,09, de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,07, de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,05 o de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,03.

[00105] La resina reticulada funcionalizada (Q) puede tener una relación de azetidinio de aproximadamente 0,0005, de aproximadamente 0,001, de aproximadamente 0,01, de aproximadamente 0,02 o de aproximadamente 0,03 a aproximadamente 0,04, de aproximadamente 0,05, de aproximadamente 0,06, de aproximadamente 0,07, de aproximadamente 0,08, de aproximadamente 0,09, de aproximadamente 0,1, de aproximadamente 0,12, de aproximadamente 0,15, de aproximadamente 0,2, de aproximadamente 0,3, de aproximadamente 0,5, de aproximadamente 0,7 o de aproximadamente 0,9. En otros ejemplos, la resina reticulada funcionalizada (Q) puede tener una relación de azetidinio de menos de 0,3, menos de 0,2, menos de 0,15, menos de 0,1, menos de 0,09, menos de 0,08, menos de 0,07, menos de 0,06, menos de 0,05, menos de 0,04, menos de 0,03, menos de 0,02, menos de 0,01, menos de 0,009, menos de 0,007, menos de 0,005, menos de 0,003, menos de 0,001, menos de 0,0005 o menos. Por ejemplo, la resina reticulada funcionalizada (Q) puede tener una relación de azetidinio de aproximadamente 0,0005 a aproximadamente 0,15, de aproximadamente 0,0005 a aproximadamente 0,1, de aproximadamente 0,0005 a aproximadamente 0,09, de aproximadamente 0,0005 a aproximadamente 0,07, de aproximadamente 0,0005 a aproximadamente 0,05, de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 0,15, de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 0,1, de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 0,09, de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 0,07, de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 0,05, de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 0,04, de aproximadamente 0,005 a

aproximadamente 0,15, de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 0,1, de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 0,09, de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 0,07, de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 0,05, de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 0,04, de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 0,03, de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 0,02, de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 0,01, de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,15, de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,1, de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,09, de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,07, de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,05, de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,04, de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,03, de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,02, de aproximadamente 0,02 a aproximadamente 0,15, de aproximadamente 0,02 a aproximadamente 0,1, de aproximadamente 0,02 a aproximadamente 0,09, de aproximadamente 0,02 a aproximadamente 0,07, de aproximadamente 0,02 a aproximadamente 0,05, de aproximadamente 0,02 a aproximadamente 0,04 o de aproximadamente 0,02 a aproximadamente 0,03. En algunos ejemplos específicos, la resina reticulada funcionalizada (Q) puede tener una relación de halohidrina pendiente de 0,2, como, por ejemplo, de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,12, de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,1 o de aproximadamente 0,02 a aproximadamente 0,08 y una relación de azetidinio de menos de 0,2, como, por ejemplo, de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 0,1, de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,1 o de aproximadamente 0,02 a aproximadamente 0,07.

[00106] La resina reticulada funcionalizada (Q) puede tener una relación de halohidrina pendiente a azetidinio de aproximadamente 1:1, de aproximadamente 1:2, de aproximadamente 1:3 o de aproximadamente 1:4 a aproximadamente 1:5, de aproximadamente 1:6, de aproximadamente 1:7, de aproximadamente 1:8, de aproximadamente 1:9, de aproximadamente 1:10, de aproximadamente 1:11, de aproximadamente 1:12, de aproximadamente 1:15 o de aproximadamente 1:20. Por ejemplo, la resina reticulada funcionalizada (Q) puede tener una relación de halohidrina pendiente a azetidinio de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 10:1, de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 10:1, de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 10:1, de aproximadamente 4:1 a aproximadamente 10:1, de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 10:1, de aproximadamente 6:1 a aproximadamente 10:1, de aproximadamente 7:1 a aproximadamente 10:1, de aproximadamente 8:1 a aproximadamente 10:1, de aproximadamente 9:1 a

aproximadamente 10:1, de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 12:1, aproximadamente 2:1 a aproximadamente 12:1, de aproximadamente 4:1 a aproximadamente 12:1, de aproximadamente 6:1 a aproximadamente 12:1, de aproximadamente 8:1 a aproximadamente 12:1, de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 12:1, de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 20:1, de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 20:1, de aproximadamente 4:1 a aproximadamente 20:1, de aproximadamente 6:1 a aproximadamente 20:1, de aproximadamente 8:1 a aproximadamente 20:1 o de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 20:1. En un ejemplo específico, la resina reticulada funcionalizada (Q) puede tener una relación de halohidrina pendiente a azetidinio de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 10:1.

[00107] El M_w de la resina reticulada epificada (P) y la resina reticulada funcionalizada (Q) puede ser cada uno, de modo independiente, de aproximadamente 50000, de aproximadamente 80000, de aproximadamente 100000, de aproximadamente 120000, de aproximadamente 150000 o de aproximadamente 200000 a aproximadamente 300000, de aproximadamente 500000, de aproximadamente 800000, de aproximadamente 1000000, de aproximadamente 1200000, de aproximadamente 1500000, de aproximadamente 1800000, de aproximadamente 2000000, de aproximadamente 2200000, de aproximadamente 2500000, de aproximadamente 2800000, de aproximadamente 3000000, de aproximadamente 3200000, de aproximadamente 3500000, de aproximadamente 3800000, de aproximadamente 4000000, de aproximadamente 4500000, de aproximadamente 5000000 o más. Por ejemplo, el M_w de la resina reticulada epificada (P) y la resina reticulada funcionalizada (Q) pueden ser cada una, de modo independiente, de aproximadamente 50000 a aproximadamente 5000000; de aproximadamente 50000 a aproximadamente 4000000; de aproximadamente 50000 a aproximadamente 3000000; de aproximadamente 50000 a aproximadamente 2000000; de aproximadamente 50000 a aproximadamente 1000000; de aproximadamente 80000 a aproximadamente 5000000; de aproximadamente 80000 a aproximadamente 4000000; de aproximadamente 80000 a aproximadamente 3000000; de aproximadamente 80000 a aproximadamente 2000000; de aproximadamente 80000 a aproximadamente 1000000; de aproximadamente 150000 a aproximadamente 5000000; de aproximadamente 150000 a aproximadamente 4000000; de aproximadamente 150000 a aproximadamente 3000000; de aproximadamente 150000 a aproximadamente 2000000; de aproximadamente 150000 a aproximadamente

1000000; de aproximadamente 500000 a aproximadamente 3000000; de aproximadamente 500000 a aproximadamente 2000000; de aproximadamente 500000 a aproximadamente 1000000; o de aproximadamente 500000 a aproximadamente 800000.

[00108] La resina reticulada funcionalizada puede tener un peso equivalente de azetidinio, definido como el grado de polimerización multiplicado por la relación Azet o $(\text{grado de polimerización}) \times (\text{Azet})$. La resina reticulada funcionalizada puede tener un peso equivalente de azetidinio de aproximadamente 1600, de aproximadamente 1800 o de aproximadamente 2000 a aproximadamente 2100, de aproximadamente 2500, de aproximadamente 2700, de aproximadamente 2900, de aproximadamente 3000, de aproximadamente 3200, de aproximadamente 3500, de aproximadamente 3800 o de aproximadamente 4000. Por ejemplo, la resina reticulada funcionalizada puede tener un peso equivalente de azetidinio de aproximadamente 1600 a aproximadamente 3800, de aproximadamente 1800 a aproximadamente 3500 o de aproximadamente 2000 a aproximadamente 2900.

[00109] Las etapas adicionales en la preparación de la resina reticulada se pueden usar, por ejemplo, para ajustar el contenido de sólidos de la resina reticulada, más allá de las descritas con detalle con anterioridad. Por ejemplo, la resina reticulada se puede generar convirtiendo la resina funcionalizada con halohidrina a una resina funcionalizada con azetidinio. Después de esta etapa, la composición de resina reticulada se puede ajustar por pH de modo tal que el valor del pH de la resina pueda ser de aproximadamente 2 a aproximadamente 4,5, de aproximadamente 2,2 a aproximadamente 4,2, de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 4 o de aproximadamente 2,7 a aproximadamente 3,7. Esta etapa de ajuste del pH también puede ser seguida por la etapa de ajuste del contenido de sólidos, en peso, de la composición de resina de aproximadamente el 10% a aproximadamente el 50% para formar la resina reticulada. Por ejemplo, el contenido de sólidos de la resina se puede ajustar de aproximadamente el 15% a aproximadamente el 40% o de aproximadamente el 20% a aproximadamente el 30% para formar la resina reticulada. En algunos ejemplos, la resina reticulada puede tener un contenido de sólidos de aproximadamente el 25%.

[00110] El contenido de sólidos o no volátiles de cualquiera de los compuestos o resinas analizadas y descritas en la presente, tales como la resina reticulada o la resina reticulada funcionalizada, se puede medir determinando la pérdida en peso después de calentar una pequeña muestra, por ejemplo, aproximadamente 5-8 gramos de la

muestra, hasta una temperatura apropiada, por ejemplo, 105 °C, durante un tiempo suficiente para remover el medio líquido. Por medición del peso de la muestra antes y después del calentamiento, la cantidad de los sólidos o no volátiles en la muestra se puede calcular directamente o estimar de otro modo. Se ha de notar que la temperatura necesaria para remover el medio líquido puede depender, al menos en parte, de los medios líquidos particulares presentes en el adhesivo.

[00111] Una variedad de precursores que se pueden usar para producir la resina reticulada funcionalizada puede incluir poliaminas, poliamidoaminas, resinas reticuladas, varios polímeros de poliamida-epihalohidrina (PAE), sus precursores y otros compuestos. Los métodos apropiados para preparar estos precursores pueden incluir aquellos analizados y descritos en las patentes estadounidenses Nros.: 2.926.116; 3.058.873; 3.772.076; 5.338.807; 5.567.798; 5.585.456; y 8.246.781; las publicaciones estadounidenses Nros.: 2012/0064323; 2014/0020858; y 2014/0166223; la patente EP N.º: EP 0488767; la publicación de Canadá N.º: CA 979.579; y la publicación GB N.º: GB 865.727(A). Las resinas PAE asequibles en comercios pueden incluir, pero sin limitación, resinas AMRES® disponibles de Georgia-Pacific Chemicals LLC, resinas KYMENE® disponibles de Ashland-Hercules y resinas FENNOSTRENGTH® disponibles de Kemira.

Asistente de liberación

[00112] El adhesivo de crepado puede incluir o se puede usar junto con uno o más asistentes de liberación, también mencionados como agentes de liberación y se pueden aplicar en un secador de tambor térmico, tales como un secador Yankee. La relación en peso entre adhesivo de crepado y asistente de liberación puede variar de aproximadamente 10:90 a aproximadamente 1000:1.

[00113] En algunos ejemplos, el asistente de liberación puede ser o incluir una o más compuestos de imidazolina cuaternizados (por ejemplo, sales de sulfato de metilo y etilo de imidazolina cuaternaria derivada de ácidos grasos), uno o más aceites minerales, uno o más aceites vegetales o cualquiera de sus mezclas. Alternativamente, el asistente de liberación puede ser una dispersión a base de aceite de aceite parafínico, aceite nafténico, un aceite vegetal o una mezcla de ellos. El asistente de liberación a base de imidazolina propiamente dicho puede tener una viscosidad ajustable, que se puede variar usando una mezcla de compuestos de alto punto de ebullición como un solvente para la imidazolina cuaternaria.

[00114] El asistente de liberación de imidazolina cuaternaria se pueden proporcionar típicamente como una mezcla que contiene aproximadamente el 90 % en

peso de imidazolina y aproximadamente el 10 % en peso de dietilenglicol, que luego se puede disolver en un solvente de alto punto de ebullición. Por ejemplo, aproximadamente el 20 % en peso a aproximadamente el 80 % en peso de la imidazolina cuaternaria se puede disolver en uno o más solventes. El solvente puede ser una mezcla de (a) polietilenglicol, que tiene un peso molecular medio en peso (M_w) de aproximadamente 200 a aproximadamente 600 (aproximadamente el 20 % en peso a aproximadamente el 40 % en peso del solvente), (b) monooleato de polietilenglicol (con 9 unidades de óxido de etileno) (aproximadamente el 10 % en peso a aproximadamente el 40 % en peso del solvente), (c) propilenglicol (aproximadamente el 0 % en peso a aproximadamente el 20 % en peso del solvente), (d) trietanolamina (aproximadamente el 0 % en peso a aproximadamente el 15 % en peso del solvente) y (e) diamidoamina (aproximadamente el 0 % en peso a aproximadamente el 7 % en peso del solvente). Alternativamente, la selección del tensioactivo por el asistente de liberación también puede ser una mezcla de PEG 400 dioleato, PEG 600 dioleato, aceite mineral y/o aceite vegetal. Además, otras aminas secundarias, tales como dietanolamina y monoetanolamina, también se pueden incluir con el asistente de liberación.

[00115] En otros ejemplos, el asistente de liberación de imidazolina cuaternaria también se puede usar junto con asistentes de liberación a base de aceite para permitir mayor flexibilidad en el control del proceso de crepado. Los asistentes de liberación de imidazolina se pueden usar para controlar el proceso de termofraguado de la resina reticulada funcionalizada. Estos compuestos de bajo peso molecular con un grupo de amina secundaria o terciaria son solubles en agua y compatibles con el adhesivo de crepado. Por ejemplo, la imidazolina cuaternizada puede ser un componente mayor de un asistente de liberación proporcionado actualmente por el cesionario de la presente solicitud. Durante la cuaternización de la imidazolina, la amidoamina sin reaccionar también se puede convertir en una amina terciaria. Durante el proceso de crepado, tales como en un secador Yankee, la temperatura de la superficie del secador alcanza aproximadamente 100 °C a aproximadamente 105 °C. A tal temperatura y en presencia de agua, los derivados de imidazolina pueden hidrolizarse para dar funcionalidad de amina reactiva como modificadores reactivos.

[00116] El adhesivo de crepado también se puede usar junto con asistentes de liberación convencionales y otros modificados para el revestimiento del secador Yankee. Estos asistentes de liberación pueden incluir asistentes de liberación a base de aceite o los asistentes de liberación a base de plastificante se analizan y se describen en las

patentes estadounidenses Nros. 5.660.687 y 5.833.806. Un asistente de liberación tales como aceite de silicona, otros aceites, tensioactivos, jabones, champús o aditivos convencionales para adhesivo de crepado u otros adhesivos, se puede aplicar entre el secador y la red o, por ejemplo, se puede mezclar con el adhesivo de crepado, para limitar la extensión de la adhesión. Otros asistentes de liberación, humectantes o plastificantes que modifican la adhesión de la red a la superficie de secado, también se pueden usar junto con el adhesivo de crepado. Los asistentes de liberación pueden incluir polioles solubles en agua, glicoles, glicerol, sorbitol, poliglicerina, polietilenglicoles, azúcares, oligosacáridos, aceites hidrocarbonados y mezclas.

[00117] Las propiedades del adhesivo de crepado también se pueden variar, si se desea, por medio de ciertos aditivos adicionales. Por ejemplo, espesantes, tensioactivos, dispersantes, sales que pueden ser eficaces para ajustar la dureza del agua, ácidos o bases para ajustar el pH de la composición u otros aditivos útiles se pueden incorporar en la composición, de acuerdo con la práctica común en la industria. El pH se puede ajustar con cualquier otro ácido o mezclas de ácidos usadas para acidificar o producir de otro modo la resina reticulada acidificada (O), como se analizó con anterioridad. Los ácidos pueden ser o incluir uno o más ácidos minerales, uno o más ácidos orgánicos o cualquiera de sus mezclas. Los ácidos ilustrativos pueden ser o incluir, pero sin limitación, uno o más de: ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, uno o más ácidos orgánicos, sus sales o cualquiera de sus mezclas. Los aditivos que se pueden incluir con el adhesivo de crepado pueden ser o incluir polioles, que pueden servir para múltiples fines, tales como tensioactivos, cosolventes, y/o modificadores de la viscosidad. Los polioles ilustrativos pueden ser o incluir, pero sin limitación, glicerol, propilenglicol, etilenglicol, polietilenglicol, alquilpoliglucósido (APG), sus ésteres, sus sales o cualquiera de sus mezclas.

[00118] El adhesivo de crepado puede tener una adhesión de sonda de cilindro de aproximadamente 20 gramos-fuerza (g_f), de aproximadamente 50 g_f , de aproximadamente 80 g_f , de aproximadamente 100 g_f , de aproximadamente 120 g_f , de aproximadamente 150 g_f o de aproximadamente 180 g_f a aproximadamente 200 g_f , de aproximadamente 230 g_f , de aproximadamente 250 g_f , de aproximadamente 280 g_f , de aproximadamente 300 g_f , de aproximadamente 330 g_f , de aproximadamente 350 g_f , de aproximadamente 380 g_f , de aproximadamente 400 g_f o más. Por ejemplo, el adhesivo de crepado puede tener una adhesión de sonda de cilindro de aproximadamente 50 g_f a aproximadamente 250 g_f , de aproximadamente 100 g_f a aproximadamente 250 g_f , de aproximadamente 150 g_f a aproximadamente 250 g_f , de aproximadamente 200 g_f a

aproximadamente 250 gr, de aproximadamente 50 gr a aproximadamente 300 gr, de aproximadamente 100 gr a aproximadamente 300 gr, de aproximadamente 150 gr a aproximadamente 300 gr o de aproximadamente 200 gr a aproximadamente 300 gr.

[00119] La adhesión de sonda de cilindro es una medida de las propiedades de fuerzas adhesivas de un polímero o resina sometida al contacto repetido y desplazamiento de una sonda de cilindro en una muestra calentada en una placa de metal. La medición de la adhesión de sonda de cilindro se lleva a cabo en un ambiente de humedad constante (30% +/- 2% de humedad relativa) usando una placa calentada hasta una temperatura de aproximadamente 70 °C antes de aplicación la muestra de adhesivo. El valor de adhesión informado de la sonda del cilindro es la máxima fuerza medida por la sonda del cilindro a través de una serie de 30 desplazamientos durante un período de 30 minutos. La fuerza es una medida de la adhesión máxima desarrollada cuando la muestra se concentra por evaporación en el tiempo. El ensayo se lleva a cabo usando TA.XT Plus Texture Analyzer, asequible en comercios de Texture Technologies Corp., un módulo de intercambiador de calor asequible en comercios de Exponent Stable Micro Systems y una sonda de compresión redonda TA-8, diámetro de 6,35 mm (0,25 pulgadas), punta redonda, acero inoxidable. El Texture Expert Exponent Software (Texture Exponent 32 (TEE32)), de Stable Micro Systems, Ltd., es un paquete de software de 32 bits que acciona el TA.XT Plus Texture Analyzer.

[00120] El adhesivo de crepado puede tener una adhesión de pelado de aproximadamente 10 g/cm, de aproximadamente 20 g/cm, de aproximadamente 30 g/cm, de aproximadamente 40 g/cm o de aproximadamente 50 g/cm a aproximadamente 60 g/cm, de aproximadamente 70 g/cm, de aproximadamente 80 g/cm, de aproximadamente 90 g/cm, de aproximadamente 100 g/cm, de aproximadamente 110 g/cm, de aproximadamente 120 g/cm, de aproximadamente 130 g/cm, de aproximadamente 140 g/cm, de aproximadamente 150 g/cm o de aproximadamente 160 g/cm. Por ejemplo, el adhesivo de crepado puede tener una adhesión de pelado de aproximadamente 10 g/cm a aproximadamente 120 g/cm, de aproximadamente 20 g/cm a aproximadamente 120 g/cm, de aproximadamente 20 g/cm a aproximadamente 110 g/cm, de aproximadamente 20 g/cm a aproximadamente 100 g/cm, de aproximadamente 20 g/cm a aproximadamente 90 g/cm, de aproximadamente 20 g/cm a aproximadamente 80 g/cm, de aproximadamente 20 g/cm a aproximadamente 70 g/cm, de aproximadamente 30 g/cm a aproximadamente 120 g/cm, aproximadamente 30 g/cm a aproximadamente 110 g/cm, de aproximadamente 30 g/cm a aproximadamente 100 g/cm, de aproximadamente 30 g/cm a aproximadamente 90

g/cm, de aproximadamente 30 g/cm a aproximadamente 80 g/cm, de aproximadamente 30 g/cm a aproximadamente 70 g/cm, de aproximadamente 50 g/cm a aproximadamente 120 g/cm, de aproximadamente 50 g/cm a aproximadamente 110 g/cm, de aproximadamente 50 g/cm a aproximadamente 100 g/cm, de aproximadamente 50 g/cm a aproximadamente 90 g/cm, de aproximadamente 50 g/cm a aproximadamente 80 g/cm o de aproximadamente 50 g/cm a aproximadamente 70 g/cm.

[00121] La adhesión de pelado se considera un indicador de la adhesión de la red de tejido que se desarrollará en un secador de tambor Yankee. La adhesión de pelado se mide de acuerdo con el siguiente procedimiento. Una tira de paño (paño de algodón de 136 hilos de 2,54 cm × 25,4 cm (1 pulgada × 10 pulgadas)) se prensa con un rodillo sobre un cupón de acero (cupones de metal de placa Q-lab de 6,35 cm × 25,4 cm (2,5 pulgadas × 10 pulgadas), acero laminado en frío SAE 1008, 0,2-0,3 µm de rugosidad) recubierto con una cantidad fija de adhesivo líquido aplicado como un líquido con contenido de aproximadamente el 15% en peso de sólidos. La tira de algodón se embebe en agua desionizada hasta humectar por completo y luego se prensa entre papeles secantes para remover el exceso de agua. Un cupón de acero se recubre con la muestra de adhesivo usando Wire Rod N.º 40 para proporcionar una película uniforme. La tira de algodón húmeda se coloca sobre la placa y se lamina una vez con un rodillo pesado. La placa con el paño adherido se calienta a aproximadamente 93 °C durante aproximadamente 2 min y luego la tira se pela (fuerza de pelado de aproximadamente 12,7 cm (aproximadamente 5 pulgadas)) en una dirección perpendicular desde la placa de acero (es decir, en un ángulo de 90°) a una velocidad constante de aproximadamente 60,96 cm/min (aproximadamente 24 in/min) usando un probador de tracción Thwing-Albert. Se mide la fuerza promedio requerida para remover la tira de la placa.

[00122] El adhesivo de crepado, con un 15% en peso de sólidos, puede tener una viscosidad de aproximadamente 10 cP, de aproximadamente 20 cP, de aproximadamente 30 cP, de aproximadamente 40 cP o de aproximadamente 50 cP a aproximadamente 60 cP, de aproximadamente 80 cP, de aproximadamente 100 cP, aproximadamente 120 cP, de aproximadamente 150 cP, de aproximadamente 180 cP, de aproximadamente 200 cP, de aproximadamente 220 cP, de aproximadamente 250 cP, de aproximadamente 280 cP, de aproximadamente 300 cP, de aproximadamente 350 cP, de aproximadamente 400 cP, de aproximadamente 450 cP, de aproximadamente 500 cP o más a una temperatura de aproximadamente 25 °C. Por ejemplo, el adhesivo de crepado, con un 15% en peso de sólidos, puede tener una

viscosidad de aproximadamente 10 cP a aproximadamente 500 cP, de aproximadamente 10 cP a aproximadamente 400 cP, de aproximadamente 10 cP a aproximadamente 350 cP, de aproximadamente 10 cP a aproximadamente 300 cP, de aproximadamente 10 cP a aproximadamente 280 cP, de aproximadamente 10 cP a aproximadamente 250 cP, de aproximadamente 10 cP a aproximadamente 220 cP, de aproximadamente 10 cP a aproximadamente 200 cP, de aproximadamente 10 cP a aproximadamente 180 cP, de aproximadamente 10 cP a aproximadamente 150 cP, de aproximadamente 10 cP a aproximadamente 120 cP, de aproximadamente 10 cP a aproximadamente 100 cP, de aproximadamente 10 cP a aproximadamente 80 cP, de aproximadamente 10 cP a aproximadamente 60 cP, de aproximadamente 10 cP a aproximadamente 50 cP, de aproximadamente 10 cP a aproximadamente 40 cP, de aproximadamente 20 cP a aproximadamente 400 cP, de aproximadamente 20 cP a aproximadamente 350 cP, de aproximadamente 20 cP a aproximadamente 300 cP, de aproximadamente 20 cP a aproximadamente 280 cP, de aproximadamente 20 cP a aproximadamente 250 cP, de aproximadamente 20 cP a aproximadamente 220 cP, de aproximadamente 20 cP a aproximadamente 200 cP, de aproximadamente 20 cP a aproximadamente 180 cP, de aproximadamente 20 cP a aproximadamente 150 cP, de aproximadamente 20 cP a aproximadamente 120 cP, de aproximadamente 20 cP a aproximadamente 200 cP, de aproximadamente 20 cP a aproximadamente 80 cP, de aproximadamente 20 cP a aproximadamente 60 cP, de aproximadamente 20 cP a aproximadamente 50 cP, de aproximadamente 20 cP a aproximadamente 40 cP, de aproximadamente 50 cP a aproximadamente 500 cP, de aproximadamente 50 cP a aproximadamente 400 cP, de aproximadamente 50 cP a aproximadamente 350 cP, de aproximadamente 50 cP a aproximadamente 300 cP, de aproximadamente 50 cP a aproximadamente 280 cP, de aproximadamente 50 cP a aproximadamente 250 cP, de aproximadamente 50 cP a aproximadamente 220 cP, de aproximadamente 50 cP a aproximadamente 200 cP, de aproximadamente 50 cP a aproximadamente 180 cP, de aproximadamente 50 cP a aproximadamente 150 cP, de aproximadamente 50 cP a aproximadamente 120 cP, de aproximadamente 50 cP a aproximadamente 500 cP, de aproximadamente 50 cP a aproximadamente 80 cP o de aproximadamente 50 cP a aproximadamente 60 cP a una temperatura de aproximadamente 25 °C.

[00123] El adhesivo de crepado se puede aplicar a la superficie del secador a una velocidad respecto a la velocidad de la rotación de la superficie de secador, que proporciona una cantidad de adhesivo adecuada para sujetar la red durante el secado aunque libere la red seca después de completar el secado. Las tasas de aplicación del

adhesivo de crepado en la superficie del secador pueden ser de aproximadamente 0,01 mg/m², de aproximadamente 0,03 mg/m², de aproximadamente 0,05 mg/m², de aproximadamente 0,07 mg/m², de aproximadamente 0,09 mg/m², de aproximadamente 0,1 mg/m², de aproximadamente 0,3 mg/m², de aproximadamente 0,5 mg/m², de aproximadamente 0,7 mg/m², de aproximadamente 0,9 mg/m², de aproximadamente 1 mg/m², de aproximadamente 3 mg/m², de aproximadamente 5 mg/m², de aproximadamente 7 mg/m², de aproximadamente 9 mg/m² o de aproximadamente 10 mg/m² a aproximadamente 12 mg/m², de aproximadamente 15 mg/m², de aproximadamente 18 mg/m², de aproximadamente 20 mg/m², de aproximadamente 22 mg/m², de aproximadamente 25 mg/m², de aproximadamente 28 mg/m², de aproximadamente 30 mg/m², de aproximadamente 35 mg/m², de aproximadamente 40 mg/m², de aproximadamente 45 mg/m², de aproximadamente 50 mg/m², de aproximadamente 55 mg/m², de aproximadamente 60 mg/m², de aproximadamente 65 mg/m², de aproximadamente 70 mg/m², de aproximadamente 80 mg/m², de aproximadamente 90 mg/m², de aproximadamente 100 mg/m², de aproximadamente 150 mg/m², de aproximadamente 200 mg/m², de aproximadamente 250 mg/m², de aproximadamente 300 mg/m², de aproximadamente 350 mg/m², de aproximadamente 400 mg/m², de aproximadamente 450 mg/m², de aproximadamente 500 mg/m² o más.

[00124] Las tasas de aplicación de ejemplo del adhesivo de crepado en la superficie del secador pueden ser de aproximadamente 0,01 mg/m² a aproximadamente 500 mg/m², de aproximadamente 0,01 mg/m² a aproximadamente 100 mg/m² o de aproximadamente 0,01 mg/m² a aproximadamente 10 mg/m², en base al peso de sólidos del adhesivo de crepado son sorprendentemente eficaces. En otros ejemplos, las tasas de aplicación del adhesivo de crepado en la superficie de secado pueden ser de aproximadamente 0,5 mg/m² a aproximadamente 100 mg/m², de aproximadamente 1 mg/m² a aproximadamente 100 mg/m², de aproximadamente 3 mg/m² a aproximadamente 100 mg/m², de aproximadamente 5 mg/m² a aproximadamente 100 mg/m², de aproximadamente 10 mg/m² a aproximadamente 100 mg/m², de aproximadamente 15 mg/m² a aproximadamente 100 mg/m², de aproximadamente 20 mg/m² a aproximadamente 100 mg/m², de aproximadamente 25 mg/m² a aproximadamente 100 mg/m², de aproximadamente 0,5 mg/m² a aproximadamente 75 mg/m², de aproximadamente 1 mg/m² a aproximadamente 75 mg/m², de aproximadamente 3 mg/m² a aproximadamente 75 mg/m², de aproximadamente 5 mg/m² a aproximadamente 75 mg/m², de aproximadamente 10 mg/m² a aproximadamente 75 mg/m², de aproximadamente 15 mg/m² a aproximadamente 75

mg/m², de aproximadamente 20 mg/m² a aproximadamente 75 mg/m², de aproximadamente 25 mg/m² a aproximadamente 75 mg/m², de aproximadamente 0,5 mg/m² a aproximadamente 50 mg/m², de aproximadamente 1 mg/m² a aproximadamente 50 mg/m², de aproximadamente 3 mg/m² a aproximadamente 50 mg/m², de aproximadamente 5 mg/m² a aproximadamente 50 mg/m², de aproximadamente 10 mg/m² a aproximadamente 50 mg/m², de aproximadamente 15 mg/m² a aproximadamente 50 mg/m², de aproximadamente 20 mg/m² a aproximadamente 50 mg/m², de aproximadamente 25 mg/m² a aproximadamente 50 mg/m², de aproximadamente 0,5 mg/m² a aproximadamente 30 mg/m², de aproximadamente 1 mg/m² a aproximadamente 30 mg/m², de aproximadamente 3 mg/m² a aproximadamente 30 mg/m², de aproximadamente 5 mg/m² a aproximadamente 30 mg/m², de aproximadamente 10 mg/m² a aproximadamente 30 mg/m², de aproximadamente 15 mg/m² a aproximadamente 30 mg/m², de aproximadamente 20 mg/m² a aproximadamente 30 mg/m², de aproximadamente 25 mg/m² a aproximadamente 30 mg/m², de aproximadamente 0,5 mg/m² a aproximadamente 20 mg/m², de aproximadamente 1 mg/m² a aproximadamente 20 mg/m², de aproximadamente 3 mg/m² a aproximadamente 20 mg/m², de aproximadamente 5 mg/m² a aproximadamente 20 mg/m², de aproximadamente 10 mg/m² a aproximadamente 20 mg/m², de aproximadamente 15 mg/m² a aproximadamente 20 mg/m², de aproximadamente 0,5 mg/m² a aproximadamente 10 mg/m², de aproximadamente 1 mg/m² a aproximadamente 10 mg/m², de aproximadamente 3 mg/m² a aproximadamente 10 mg/m², de aproximadamente 5 mg/m² a aproximadamente 10 mg/m². De hecho, el adhesivo de crepado puede exhibir una buena adhesión y rendimiento de crepado a muy bajas tasas de adición, es decir, tasas de aplicación del adhesivo de crepado en la superficie del secador entre 0,01 mg/m² a aproximadamente 2,0 mg/m². El adhesivo de crepado se puede aplicar de modo continuo sobre el secador rotativo de modo que una cantidad de adhesivo adecuada pueda estar siempre sobre la superficie del secador.

[00125] Uno o varios compuestos de fosfato tales como ácido fosfórico o sales de fosfato también se pueden añadir a la composición para mejorar la capacidad de flujo y las propiedades de humectación del adhesivo de crepado en el secador Yankee y para reducir la formación de película dura sobre la superficie de crepado del secador Yankee. La adición de ácido fosfórico o sales de fosfato también tiene el efecto de promover la propiedad anticorrosiva del adhesivo de crepado. Si se usa un aditivo de fosfato, la cantidad puede ser de aproximadamente el 5 % en peso a aproximadamente el 25 %

en peso, en base al peso total del adhesivo de crepado.

[00126] Las redes fibrosas se pueden crepar usando el adhesivo de crepado por aplicación del adhesivo de crepado descrito con anterioridad a una superficie de secado para la red o con la red; comprimir la red fibrosa contra la superficie de secado para afectar la adhesión de la red a la superficie de secado; y desalojo de la red de las superficies de secado con un dispositivo de crepado tales como una cuchilla de crepado para crepar la red fibrosa. La red puede ser o incluir una red fibrosa y/o una red celulósica.

Ejemplos

[00127] Con el fin de proporcionar una mejor comprensión de lo mencionado anteriormente, se ofrecen los siguientes ejemplos no limitativos. Aunque los ejemplos pueden dirigirse a formas de realización específicas, no deben considerarse como limitativos de la invención en cualquier aspecto específico.

[00128] El peso molecular promedio en número (M_n), el peso molecular promedio en peso (M_w), y el peso molecular promedio z (M_z) se determinó para las resinas y/o polímeros mencionados y descritos en la presente. El M_n es la media aritmética o promedio de las masas o pesos moleculares de las macromoléculas individuales del polímero o la resina. El M_w es la media aritmética o promedio de las masas o pesos moleculares de las macromoléculas individuales del polímero o la resina, pero tiene en cuenta la masa o el peso molecular de una cadena para la determinación de contribuciones al promedio del peso molecular. El M_z es la masa o el peso molar promedio del tercer momento o la tercera potencia. El M_n , el M_w , y el M_z se midieron con el uso de cromatografía de penetración en gel ("GPC"), también conocida como cromatografía de exclusión por tamaño ("SEC"). Esta técnica utilizó un instrumento que contiene columnas dispuestas en microesferas porosas, un solvente de elución y un detector para separar las moléculas de polímero de diferentes tamaños.

[00129] Los valores de resistencia a la sonda cilíndrica detallados en las Tablas 2-4 a continuación son aquellos de fuerza máxima y se presentan en unidades de gramo-fuerza (gr). Los valores de resistencia al desprendimiento detallados en las Tablas 4-6 a continuación se presentan en unidades de gramos/centímetro (g/cm). Para los valores de resistencia al desprendimiento informados, se llevan a cabo diez (10) mediciones de desprendimiento individuales y se informa el promedio (resistencia media al desprendimiento).

[00130] Ejemplo 1: Prepolímero – Un reactor de vidrio con una parte superior de

5 cuellos se equipó con una vara agitadora de acero inoxidable, un condensador de reflujo, una sonda de temperatura y un baño de aceite caliente para calentar. Se agregaron al reactor alrededor de 500,5 g de dietilentriamina (DETA). El agitador se activó y se agregaron lentamente alrededor de 730 g de ácido adípico durante alrededor de 45 min con agitación. La temperatura de la reacción aumentó de alrededor de 25 °C a alrededor de 145 °C durante la adición de ácido adípico. Después de agregar el ácido adípico, el reactor se sumergió en un baño de aceite caliente hasta alrededor de 170 °C. A alrededor de 150 °C, la mezcla de reacción comenzó a experimentar reflujo. El condensador de reflujo se reconfiguró para destilación y el destilado se recolectó en un receptor separado. Durante el período de reacción y hasta el punto final de la viscosidad deseada, la temperatura de la mezcla de reacción se calentó gradualmente hasta alrededor de 165 °C. Se extrajo una muestra de la reacción en intervalos de alrededor de 30 min para monitorear el aumento de la viscosidad. Cada muestra de resina pura se diluyó hasta alrededor de 45 % en peso de sólidos con agua, se enfrió hasta alrededor de 25 °C, y la viscosidad se midió con un viscosímetro Brookfield. Una vez que la mezcla de reacción tuvo una viscosidad de alrededor de 290 cP, el condensador de destilación se reconfiguró hasta experimentar reflujo. Se agregó agua lentamente a la mezcla de reacción a través del condensador de reflujo para diluir y enfriar la reacción. Se agregó agua para obtener un contenido no volátil final de alrededor de 45 % en peso de sólidos. La viscosidad del prepolímero del Ejemplo 1 fue de alrededor de 290 cP a una temperatura de alrededor de 25 °C.

[00131] Ejemplo 2: Prepolímero – Un reactor de vidrio con una parte superior de 5 cuellos se equipó con una vara agitadora de acero inoxidable, un condensador de reflujo, una sonda de temperatura y un baño de aceite caliente para calentar. Se agregaron al reactor alrededor de 1.574,5 g de éster-5 dibásico (también conocido como DBE-5) que contenía glutarato de dimetilo. El agitador se activó y se agregaron alrededor de 1.038,9 g de DETA con agitación. El reactor se sumergió en un baño de aceite caliente hasta alrededor de 100 °C. A alrededor de 90 °C la mezcla de reacción comenzó a experimentar reflujo. El condensador de reflujo se reconfiguró para destilación y el destilado se recolectó en un receptor separado. Durante el período de reacción y hasta el punto final de la viscosidad deseada, la temperatura de la mezcla de reacción se calentó gradualmente hasta alrededor de 135°C. Se extrajo una muestra de la reacción en intervalos de alrededor de 30 min para monitorear el aumento de la viscosidad. Cada muestra de resina pura se diluyó hasta alrededor de 50 % en peso de sólidos con agua, se enfrió hasta alrededor de 25 °C, y la viscosidad se midió con un

viscómetro Brookfield. Una vez que la mezcla de reacción tuvo una viscosidad de alrededor de 350 cP (muestra diluida), el condensador de destilación se reconfiguró hasta experimentar reflujo. Se agregó agua lentamente a la mezcla de reacción a través del condensador de reflujo para diluir y enfriar la reacción. Se agregó agua para obtener un contenido no volátil de alrededor de 50 % en peso de sólidos. La viscosidad del prepolímero del Ejemplo 2 fue de alrededor de 350 cP a una temperatura de alrededor de 25 °C.

[00132] Ejemplo 3: Prepolímero – Un reactor de vidrio con una parte superior de 5 cuellos se equipó con una vara agitadora de acero inoxidable, un condensador de reflujo, una sonda de temperatura y un baño de aceite caliente para calentar. Se agregaron al reactor alrededor de 1.574,5 g de DBE-5. El agitador se activó y se agregaron alrededor de 1.038,9 g de DETA con agitación. El reactor se sumergió en un baño de aceite caliente hasta alrededor de 100°C. A alrededor de 90 °C la mezcla de reacción comenzó a experimentar reflujo. El condensador de reflujo se reconfiguró para destilación y el destilado se recolectó en un receptor separado. Durante el período de reacción y hasta el punto final de la viscosidad deseada, la temperatura de la mezcla de reacción se calentó gradualmente hasta alrededor de 135°C. Se extrajo una muestra de la reacción en intervalos de alrededor de 30 min para monitorear el aumento de la viscosidad. Cada muestra de resina pura se diluyó hasta 45 % en peso de sólidos con agua, se enfrió hasta alrededor de 25 °C, y la viscosidad se midió con un viscómetro Brookfield. Una vez que la mezcla de reacción tuvo una viscosidad de alrededor de 290 cP, el condensador de destilación se reconfiguró hasta experimentar reflujo. Se agregó agua lentamente a la mezcla de reacción a través del condensador de reflujo para diluir y enfriar la reacción. Se agregó agua para obtener un contenido no volátil de alrededor de 45 % en peso. La viscosidad del prepolímero del Ejemplo 3 fue de alrededor de 290 cP a una temperatura de alrededor de 25 °C.

[00133] Ejemplos 4-6: Resina reticulada producida a partir del prepolímero y de la MBA del Ejemplo 1 – Un reactor de vidrio de 1 l con una parte superior de 5 cuellos se equipó con una vara agitadora de vidrio y una paleta de TEFLON®, un manto calefactor de temperatura variable, una sonda de temperatura, serpentines de refrigeración de acero inoxidable y un tubo de muestreo al vacío. Al reactor se agregaron alrededor de 600 g del prepolímero del Ejemplo 1. El prepolímero del Ejemplo 1 se calentó hasta alrededor de 60 °C y se agregó una metilen-bis-acrilamida sólida (MBA, disponible en el comercio de Pfaltz & Bauer, Inc.) al prepolímero calentado durante alrededor de 3-6 h en alícuotas para obtener un total de las cantidades que se muestran

en cada uno de los Ejemplos 4-6 en la Tabla 1 (1, 3, y 5 alícuotas, respectivamente). Se extrajo una muestra de la viscosidad de cada reacción durante alrededor de 3-6 h con calentamiento a alrededor de 60 °C hasta que no se observaron más avances. Las viscosidades finales, sin diluir de los Ejemplos 4-6 fueron de alrededor de 739 cP, alrededor de 982 cP, y alrededor de 2,474 cP, respectivamente, a una temperatura de alrededor de 25 °C. El agua se agregó para ajustar cada Ejemplo 4-6 a alrededor de 15 % en peso de sólidos. Cada Ejemplo 4-6 fue evaluado para proporcionar las propiedades detalladas en la Tabla 1.

Tabla 1: MBA agregada al prepolímero del Ejemplo 1 a 45 % en peso de sólidos						
Ej.	MBA (% en peso)	Relación molar de MBA/prepolímero	Viscosidad (cP)	Mn	Mw	Mz
4	1,980	0,0273	11,3	42.200	85.600	195.000
5	2,437	0,0337	13,0	47.200	115.000	355.000
6	3,118	0,0431	26,5	46.800	301.000	2.450.000

[00134] Ejemplos 7-10: Resina reticulada producida a partir del prepolímero y de la MBA del Ejemplo 2 – Un reactor de vidrio de 250 ml con un fondo redondo de 3 cuellos se equipó con una vara agitadora de vidrio y una paleta de TEFLON®, un manto calefactor de temperatura variable y una sonda de temperatura. Al reactor se agregaron alrededor de 500 g del prepolímero del Ejemplo 2, y luego se agregó una solución acuosa de MBA (alrededor de 3,3 % en peso de MBA, agua restante; disponible en el comercio de Pfaltz & Bauer, Inc.). Para los Ejemplos 7-10, el porcentaje en peso (% en peso) de los sólidos de MBA con respecto a los sólidos de prepolímero, y la relación molar de MBA/prepolímero se detallan en la Tabla 2. En cada mezcla de reacción de los Ejemplos 7-10, se agregó agua para ajustar la concentración de reacción total (sólidos de prepolímero + sólidos de MBA) hasta alrededor de 20 % en peso. Cada mezcla de reacción se calentó hasta alrededor de 50 °C y se mantuvo durante alrededor de 6-10 h hasta que no se observó un aumento adicional de la viscosidad. Las viscosidades finales, sin diluir de los Ejemplos 7-10 fueron de alrededor de 21,2 cP, alrededor de 37 cP, alrededor de 87,3 cP, y alrededor de 357 cP, respectivamente, a una temperatura de alrededor de 25 °C. El agua se agregó para ajustar cada Ejemplo 7-10 hasta alrededor de 15 % en peso de sólidos. Cada Ejemplo 7-10 fue evaluado para proporcionar las propiedades detalladas en la Tabla 2.

Tabla 2: MBA agregada al prepolímero del Ejemplo 2 a 20 % de sólidos de reacción				
Ej.	MBA (% en peso)	Relación molar de MBA/prepolímero	Viscosidad final a 15 % en peso de sólidos (cP)	Resistencia a la sonda cilíndrica (gr)
7	5,60	0,0724	10,3	254
8	7,00	0,0905	17,5	224
9	8,00	0,1034	37,4	185
10	8,25	0,1066	140	148

[00135] Ejemplos 11-16 y CE 1-3: Resina reticulada producida a partir del prepolímero y de la MBA del Ejemplo 2 – Un reactor de vidrio de 250 ml con un fondo redondo de 3 cuellos se equipó con una vara agitadora de vidrio y una paleta de TEFLON®, un manto calefactor de temperatura variable y una sonda de temperatura. Al reactor se agregaron alrededor de 550 g del prepolímero del Ejemplo 1, y luego se agregó una solución acuosa de MBA (alrededor de 3,3 % en peso de MBA, agua restante; disponible en el comercio de Pfaltz & Bauer, Inc.). Para los Ejemplos 4 y 11-16, el porcentaje en peso (% en peso) de los sólidos de MBA con respecto a los sólidos de prepolímero, y la relación molar de MBA/prepolímero se detallan en la Tabla 3. En cada mezcla de reacción se agregó agua para ajustar la concentración de sólidos total (sólidos de prepolímero + sólidos de MBA) de alrededor de 19,6 % en peso hasta alrededor de 20 % en peso. Cada mezcla de reacción se calentó hasta alrededor de 60°C y se mantuvo durante alrededor de 6-10 h hasta que no se observó un aumento adicional de la viscosidad. La viscosidad final, sin diluir, a una temperatura de alrededor de 25 °C de los Ejemplos 11-15 fue de alrededor de 28,3 cP, alrededor de 38,8 cP, alrededor de 50,6 cP, alrededor de 243 cP, alrededor de 257 cP, respectivamente. El Ejemplo 16 se gelificó después de alrededor de 5 h a alrededor de 60 °C. Luego se agregó agua para ajustar cada uno de los Ejemplos 11-15 hasta alrededor de 15 % en peso de sólidos para proporcionar las propiedades de la Tabla 3. Los Ejemplos comparativos 1-3 (CE1, CE2, y CE3) fueron adhesivos de crepado NAVIGATOR® - A, B, y C, respectivamente, disponibles en el comercio de Georgia-Pacific Chemicals LLC. Los valores de resistencia a la sonda cilíndrica para CE1-CE3 se determinaron como se detalla en la Tabla 3.

Tabla 3: Solución de MBA al 3,3 % agregada al prepolímero del Ejemplo 1 a 15 % de conc. de reacción. En comparación con los adhesivos de crepado Navigator® disponibles en el comercio				
Ej.	MBA (% en peso)	Relación molar de MBA/prepolímero	Visc. final a 15 % en peso de sólidos (cP)	Resistencia a la sonda cilíndrica (gr)
4	1,98	0,0273	11,3	248
11	4,00	0,0553	13,8	201
12	4,50	0,0622	19,5	184
13	5,00	0,0692	28	171
14	5,50	0,0761	98	118
15	5,60	0,0775	103	111
16	5,75	0,0795	gel	-
CE1				212
CE2				154
CE3				116

[00136] Ejemplos 17-22 y CE 1-3: Resina reticulada producida a partir del prepolímero y de la MBA del Ejemplo 3 – Un reactor de vidrio de 2 l con una parte superior de 5 cuellos se equipó con una vara agitadora de vidrio y una paleta de TEFLON®, un manto calefactor de temperatura variable, una sonda de temperatura, serpentines de refrigeración de acero inoxidable y un tubo de muestreo al vacío. Al reactor se agregaron alrededor de 550 g del prepolímero del Ejemplo 3. En cada ejemplo de reacción, se agregó agua para ajustar la concentración de reacción total (sólidos de prepolímero + sólidos de MBA) hasta alrededor de 17,5 % en peso. En cada ejemplo de reacción se agregó MBA sólida (disponible en el comercio de Pfaltz & Bauer, Inc.) en alícuotas múltiples durante alrededor de 5-10 h mientras se mantuvo una temperatura de reacción de alrededor de 60 °C para obtener las cantidades totales de MBA proporcionadas en la Tabla 4. Después de que se agregaron las cantidades totales de MBA, cada ejemplo de reacción se calentó a alrededor de 60 °C hasta que no se observó un aumento adicional de la viscosidad. Luego se agregó agua para ajustar cada uno de los Ejemplos 17-20 y 22 hasta alrededor de 15 % en peso de sólidos. El Ejemplo 21 se preparó de una alícuota del Ejemplo 20 que se ajustó a un pH de alrededor de 7 con 37 % en peso de ácido clorhídrico, y luego con dilución con agua para obtener un adhesivo con un contenido total de sólidos de alrededor de 15 % en peso.

[00137] Ejemplos 23-25: Resina reticulada producida a partir del prepolímero y de la MBA del Ejemplo 3 – Un reactor de vidrio de 2 l con una parte superior de 5 cuellos se equipó con una vara agitadora de vidrio y una paleta de TEFLON®, un manto calefactor de temperatura variable, una sonda de temperatura, serpentines de refrigeración de acero inoxidable y un tubo de muestreo al vacío. Al reactor se agregaron

alrededor de 600 g del prepolímero del Ejemplo 3. A este prepolímero se agregaron alrededor de 993,2 g de agua. La mezcla de reacción se calentó hasta alrededor de 30 °C, y se agregó de una vez con agitación una cantidad inicial de alrededor de 8,93 g de MBA sólida (disponible en el comercio de Pfaltz & Bauer, Inc.). Después de mantenerla a alrededor de 30 °C durante alrededor de 10 min, la mezcla de reacción se calentó hasta alrededor de 60 °C durante alrededor de 20 min. Se extrajo una muestra de la mezcla de reacción alrededor de cada 15 min durante alrededor de 2 h usando un viscosímetro Brookfield LV-DV II+ equipado con una punta adaptadora de muestras pequeña a una temperatura de alrededor de 25 °C. La viscosidad aumentó de alrededor de 7 cP a alrededor de 14 cP durante alrededor de 2 h. Durante las siguientes 11 h, un total de alrededor de 8,1 g de MBA sólida se agregó en 6 alícuotas para proporcionar una mezcla de reacción con una viscosidad final de alrededor de 109 cP a una temperatura de alrededor de 25 °C. Antes de agregar cada alícuota de MBA, la mezcla de reacción se enfrió de alrededor de 60 °C a alrededor de 30 °C. Después de agregar cada alícuota de MBA, la reacción se volvió a calentar hasta alrededor de 60 °C y se extrajo una muestra alrededor de cada 15 min hasta que no hubo aumento de viscosidad después de tres muestras medidas de manera consecutiva. Después de que se detuvo el aumento de la viscosidad de la reacción, la reacción se enfrió nuevamente hasta alrededor de 30 °C, y se agregó la siguiente alícuota de MBA. Se agregó un total de alrededor de 17,03 g de MBA sólida para alcanzar una viscosidad de reacción final de alrededor de 109 cP a una temperatura de alrededor de 25 °C. El pH de la mezcla de reacción fue de alrededor de 9,58. La mezcla de reacción se enfrió hasta alrededor de 25 °C y se dividió en tres porciones iguales (Ejemplos 23-25). La porción del Ejemplo 23 se ajustó hasta alrededor de 15,03 % en peso de sólidos mediante la adición de agua, y proporcionó una viscosidad de alrededor de 63,6 cP con el viscosímetro Brookfield. La porción del Ejemplo 24 se ajustó a un pH de alrededor de 7,03 con 85 % en peso de ácido fosfórico, y luego con dilución con agua para obtener un adhesivo con una viscosidad de alrededor de 47 cP a alrededor de 14,76 % de sólidos finales. La porción del Ejemplo 25 se ajustó a un pH de alrededor de 7 con 37 % en peso de ácido clorhídrico, y luego con dilución con agua para obtener un adhesivo con una viscosidad de alrededor de 46 cP a alrededor de 14,35 % de sólidos finales. La viscosidad a 15 % en peso de sólidos, la viscosidad intrínseca, el M_w , el M_z , el T_g , el valor de resistencia al desprendimiento, y el valor de resistencia a la sonda cilíndrica de los productos elaborados en los Ejemplos 23-25 se determinaron como se enumera en la Tabla 4.

[00138] Ejemplos 26-31: Resina reticulada producida del prepolímero del Ejemplo

3 y PPG-DGE – Un reactor de vidrio de 1 l con una parte superior de 5 cuellos se equipó con una vara agitadora de vidrio y una paleta de TEFLON®, un manto calefactor de temperatura variable, una sonda de temperatura, serpentines de refrigeración de acero inoxidable y un tubo de muestreo al vacío. Al reactor se agregaron alrededor de 400 g del prepolímero del Ejemplo 3. A este prepolímero se agregaron alrededor de 692,3 g de agua. La mezcla de reacción se calentó hasta alrededor de 30 °C, y se agregó por goteo una cantidad inicial de alrededor de 12,35 g de poli(propilenglicol) diglicidil éter líquido (PPG-DGE, 100 %, disponible en el comercio de Cargill, Inc.) mediante una bomba de jeringa con agitación. Después de mantenerla a alrededor de 30 °C durante alrededor de 10 min, la mezcla de reacción se calentó hasta alrededor de 60 °C durante alrededor de 20 min. Se extrajo una muestra de la mezcla de reacción alrededor de cada 15 min durante alrededor de 1,5 h usando un viscosímetro Brookfield LV-DV II+ equipado con una punta adaptadora de muestras pequeña a una temperatura de alrededor de 25 °C. La viscosidad aumentó de alrededor de 7 cP a alrededor de 11 cP durante alrededor de 1,5 h. Durante las siguientes 10 h, un total de alrededor de 24,18 g de PPG-DGE se agregó en 6 alícuotas para proporcionar una mezcla de reacción con una viscosidad de alrededor de 65,6 cP a una temperatura de alrededor de 25 °C. Antes de agregar cada alícuota de PPG-DGE, la mezcla de reacción se enfrió de alrededor de 60 °C a alrededor de 30 °C. Después de agregar cada alícuota de PPG-DGE, la reacción se volvió a calentar hasta alrededor de 60 °C, y se extrajo una muestra alrededor de cada 15 min hasta que no hubo aumento de viscosidad después de tres muestras medidas de manera consecutiva. Después de que se detuvo el aumento de viscosidad de la reacción, la reacción se enfrió nuevamente hasta alrededor de 30 °C, y se agregó la siguiente alícuota de PPG-DGE. Se agregó un total de alrededor de 36,53 g de PPG-DGE para alcanzar una viscosidad de alrededor de 65,6 cP a una temperatura de alrededor de 25 °C. El pH de la mezcla de reacción fue de alrededor de 9,64. La mezcla de reacción se enfrió hasta alrededor de 25 °C. Se eliminaron alrededor de 300 g de la mezcla de reacción del reactor y se dividieron en tres porciones iguales (Ejemplos 26-28). La porción del Ejemplo 26 se diluyó con agua para obtener un adhesivo con una viscosidad de alrededor de 14,86 % en peso de sólidos, un pH de alrededor de 9,64, y una viscosidad de alrededor de 30,7 cP a una temperatura de alrededor de 25 °C. La porción del Ejemplo 27 se ajustó hasta un pH de alrededor de 7 con 85 % en peso de ácido fosfórico, luego se diluyó con agua para obtener un adhesivo con una viscosidad de alrededor de 30,2 cP a alrededor de 14,89 % en peso de sólidos a una temperatura de alrededor de 25 °C. La porción del Ejemplo 28 se ajustó hasta un pH de alrededor

de 7,07 con 37 % en peso de ácido fosfórico, luego se diluyó con agua para obtener un adhesivo con una viscosidad de alrededor de 27,7 cP a alrededor de 15 % en peso de sólidos a una temperatura de alrededor de 25 °C.

[00139] La mezcla de reacción restante, alrededor de 829 g a alrededor de 65,6 cP a una temperatura de alrededor de 25 °C, se trató con un total de alrededor de 1,52 g de PPG-DGE agregados en cuatro alícuotas durante alrededor de 10 h, después del ciclo de enfriamiento/calentamiento descrito previamente con cada adición de PPG-DGE. En este caso, la mezcla de reacción se calentó hasta alrededor de 50 °C (en lugar de alrededor de los 60 °C como se describió anteriormente). Después de que se agregó la cuarta alícuota de PPG-DGE y de que el aumento de viscosidad se detuvo, la mezcla de reacción tenía una viscosidad de alrededor de 114,3 cP a alrededor de 20,05 % en peso de sólidos y un pH de alrededor de 9,6. La mezcla de reacción se dividió en tres porciones iguales (Ejemplos 29-31). La porción del Ejemplo 29 se diluyó con agua para obtener un adhesivo con una viscosidad de alrededor de 14,86 % en peso de sólidos, un pH de alrededor de 9,7, y una viscosidad de alrededor de 47,3 cP. La porción del Ejemplo 30 se ajustó hasta un pH de alrededor de 7,05 con 85 % en peso de ácido fosfórico, luego se diluyó con agua para obtener un adhesivo con una viscosidad de alrededor de 46,4 cP a alrededor de 14,89 % en peso de sólidos. La porción del Ejemplo 31 se ajustó hasta un pH de alrededor de 7,2 con 37 % en peso de ácido clorhídrico, luego se diluyó con agua para obtener un adhesivo con una viscosidad de alrededor de 42,8 cP a alrededor de 15 % en peso de sólidos. La viscosidad a 15 % en peso de sólidos, la viscosidad intrínseca, el M_w , el M_z , el T_g , el valor de resistencia al desprendimiento, y el valor de resistencia a la sonda cilíndrica de los productos elaborados en los Ejemplos 26-31 se determinaron como se enumera en la Tabla 4.

Tabla 4: El prepolímero del Ejemplo 3 reticulado con MBA o PPE-DGE mediante reacción de una etapa en comparación con adhesivos de crepado Commercial Navigator®										
Ej.	Reti- culador	Relación molar de reticulador/ prepolímero	Visc. final a 15 % en peso de sólidos (cP)	Ácido	Visco- sidad intrínseca (cP)	Mw en GPC	Mz en GPC	Tg	Resistencia al desprendimiento (g/cm)	Resis- tencia a la sonda cilín- drica (g)
17	MBA	0,0553	13,3	-	0,3955	50.800	159.000	39	33,1	223
18	MBA	0,0706	22,7	-	0,5839	115.000	686.000	43	42,9	195
19	MBA	0,0758	29,8	-	0,7142	196.000	1.710.000	43	49,2	163
20	MBA	0,0843	73,4	-	1,1282	784.000	11.500.000	40	52,8	143
21 (del Ej. 20)	MBA	0,0843	-	HCl	1,1282	784.000	11.500.000	-	100,8	187
22	MBA	0,0750	30,7	-	0,7210	192.000	1.860.000	44	-	-
23	MBA	0,0811	63,6	-	1,1607	1.160.000	24.500.000	47	33,9	-
24	MBA	0,0811	47	H ₃ PO ₄	0,9019	1.330.000	28.200.000	84	101,6	-
25	MBA	0,0811	46	HCl	1,0555	1.380.000	29.900.000	59	76,4	-
26	PPG- DGE	0,1143	30,7	-	-	570.000	8.190.000	32	23,2	-
27	PPG- DGE	0,1143	30,2	H ₃ PO ₄	0,5471	630.000	10.500.000	67	82,7	-
28	PPG- DGE	0,1143	27,7	HCl	-	303.000	2.130.000	37	51,6	-
29	PPG- DGE	0,1329	47,3	-	-	1.190.000	25.300.000	25	26,4	-
30	PPG- DGE	0,1329	46,4	H ₃ PO ₄	0,7221	922.000	17.200.000	53	90,6	-
31	PPG- DGE	0,1329	42,8	HCl	-	1.420.000	32.000.000	14	53,9	-
CE1	epi								59,8	212
CE2	epi								80,3	154
CE3	epi								107,1	116

[00140] Ejemplo 32 – Un reactor de vidrio de 2 l con una parte superior de 5 cuellos se equipó con una vara agitadora de vidrio y una paleta de TEFLON®, un manto calefactor de temperatura variable, una sonda de temperatura, serpentines de refrigeración de acero inoxidable y un tubo de muestreo al vacío. Al reactor se agregaron alrededor de 550 g del prepolímero del Ejemplo 3. Se agregaron alrededor de 909 g de agua a la mezcla para ajustar la concentración de reacción total (sólidos de prepolímero + sólidos de MBA) a alrededor de 17,5 % en peso. La mezcla de reacción se calentó hasta alrededor de 35 °C, y se agregaron de una vez alrededor de 9,6 g de MBA sólida (disponible en el comercio de Pfaltz & Bauer, Inc.). La mezcla de reacción se calentó a alrededor de 60 °C durante alrededor de 2 h mientras se extraían muestras para medir la viscosidad alrededor de cada 15 min. Después de 2 h, la viscosidad fue de alrededor de 17,6 cP y no continuó aumentando, y la mezcla de reacción se enfrió hasta alrededor de 25 °C. A la mezcla de reacción luego se agregaron alrededor de 3,45 g de epiclorohidrina por goteo durante alrededor de 15 min. La mezcla de reacción se calentó hasta alrededor de 50 °C, y se extrajeron muestras para medir la viscosidad

alrededor de cada 15 min durante alrededor de 5 h hasta que la viscosidad fue de alrededor de 40 cP. La mezcla de reacción se enfrió hasta alrededor de 25 °C y se diluyó hasta alrededor de 15 % en peso de sólidos con agua.

[00141] Ejemplos 33-34 – Un reactor de vidrio de 1 l con una parte superior de 5 cuellos se equipó con una vara agitadora de vidrio y una paleta de TEFLON®, un manto calefactor de temperatura variable, una sonda de temperatura, serpentines de refrigeración de acero inoxidable y un tubo de muestreo al vacío. Al reactor se agregaron alrededor de 467,6 g del adhesivo del Ejemplo 22 (antes de la dilución a 17,7 % en peso de sólidos) y alrededor de 81,87 g de agua, y se calentó hasta alrededor de 25 °C. A esta mezcla en agitación se agregaron alrededor de 0,54 g de epiclorhidrina por goteo durante alrededor de 15 min. La mezcla de reacción se calentó hasta alrededor de 50°C. La reacción se mantuvo durante alrededor de 5 h a alrededor de 50 °C, en cuyo momento la viscosidad era de alrededor de 88,3 cP a una temperatura de alrededor de 25 °C, y no hubo más aumento de viscosidad. Luego, la mezcla de reacción se enfrió hasta alrededor de 25 °C, y se agregó agua para ajustar el contenido de sólidos a 14,9 % para obtener el Ejemplo 33, con un pH de alrededor de 9,6 y una viscosidad de 83,8 cP. Se agregó ácido clorhídrico concentrado (alrededor de 37 % en peso) a una porción del Ejemplo 33 para ajustar el pH a 7,02. Esta mezcla luego se diluyó con agua para obtener el Ejemplo 34, con un contenido de sólidos de alrededor de 15,1 % en peso, un pH de alrededor de 7,16 y una viscosidad de alrededor de 70,6 cP a una temperatura de alrededor de 25 °C.

[00142] Ejemplos 35-36 – Un reactor de vidrio de 1 l con una parte superior de 5 cuellos se equipó con una vara agitadora de vidrio y una paleta de TEFLON®, un manto calefactor de temperatura variable, una sonda de temperatura, serpentines de refrigeración de acero inoxidable y un tubo de muestreo al vacío. Al reactor se agregaron alrededor de 609,2 g del adhesivo del Ejemplo 22 (antes de la dilución a 17,7 % en peso de sólidos) y alrededor de 105,3 g de agua, y se calentó hasta alrededor de 25 °C. A esta mezcla en agitación se agregaron alrededor de 0,468 g de epiclorhidrina por goteo durante alrededor de 15 min. La mezcla de reacción se calentó hasta alrededor de 50°C. La reacción se mantuvo durante alrededor de 5 h a alrededor de 50 °C, en cuyo momento la viscosidad era de alrededor de 61,4 cP, y no hubo más aumento de viscosidad. Luego, la mezcla de reacción se enfrió hasta alrededor de 25 °C, y se agregó agua para ajustar el contenido de sólidos a alrededor de 14,8% para obtener el Ejemplo 35, con un pH de alrededor de 9,55 y una viscosidad de alrededor de 60,4 cP. Se agregó ácido clorhídrico concentrado (alrededor de 37 % en peso) a una porción del

Ejemplo 35 para ajustar el pH a 7,01. Esta mezcla luego se diluyó con agua para obtener el Ejemplo 36, con un contenido de sólidos de alrededor de 15 % en peso, un pH de alrededor de 7,17 y una viscosidad de alrededor de 49 cP.

[00143] Ejemplo 37 – Un matraz de fondo redondo y 3 cuellos de 250 ml se equipó con una vara agitadora de vidrio y una paleta de TEFLON®, un baño de agua fría y una sonda de temperatura. Al matraz se agregaron alrededor de 293,9 g del adhesivo del Ejemplo 33 (antes de la dilución a alrededor de 15,4 % en peso de sólidos). La temperatura se ajustó a alrededor de 20 °C, y se agregaron 2,15 g de epiclorohidrina por goteo durante alrededor de 15 min con agitación. La reacción se mantuvo durante alrededor de 12 h a alrededor de 20 °C, en cuyo momento la mezcla de reacción se convirtió en gel.

[00144] Ejemplo 38 – Un matraz de fondo redondo y 3 cuellos de 500 ml se equipó con una vara agitadora de vidrio y una paleta de TEFLON®, un baño de agua fría y una sonda de temperatura. Al matraz se agregaron alrededor de 216,7 g del adhesivo del Ejemplo 35, y la temperatura se ajustó a alrededor de 20 °C con un baño de agua fría. A la mezcla se agregaron alrededor de 4,87 g de epiclorohidrina por goteo durante alrededor de 15 min. La mezcla se mantuvo a alrededor de 20 °C durante alrededor de 6 h, en cuyo momento la viscosidad era de alrededor de 64,5 cP. La mezcla se trató con ácido clorhídrico concentrado (alrededor de 37 % en peso) para ajustar el pH a alrededor de 4,25 y la viscosidad a alrededor de 63,2 cP. La mezcla luego se diluyó con agua a alrededor de 15,1 % en peso de sólidos, un pH de alrededor de 4,54 y una viscosidad de alrededor de 48,5 cP a una temperatura de alrededor de 25 °C.

Tabla 5: El prepolímero del Ejemplo 3 reticulado con MBA, reticulado también con epiclorhidrina; reacción de dos etapas

Ej.	Polímero de origen	Relación molar de MBA/prepolímero	Relación molar de Epi/MBA-poli	Visc. final a 15 % en peso de sólidos (cP)	Ácido	Viscosidad intrínseca	Mw en GPC	Resistencia al desprendimiento (g/cm)	Tg
32	MBA <i>in situ</i>	0,0500	0,0300	26	-	0,7233	174.000	45,7	42
33	22	0,0750	0,0150	83,8	-	1,3293	883.000		44
34	33			70,6	HCl		876.000	98,4	56
35	22	0,0750	0,0100	60,4	-	1,4145	-		-
36	35				HCl	1,1062	854.000	94,9	52
37	33	0,0750	0,0150	gel					
38	35	0,0750	0,0100	48,5	-	0,9321	1.060.000	97,6	67

[00145] Ejemplo 39 – Un reactor de vidrio de 1 l con una parte superior de 5 cuellos se equipó con una vara agitadora de vidrio y una paleta de TEFLON®, un manto

calefactor de temperatura variable, una sonda de temperatura, serpentines de refrigeración de acero inoxidable y un tubo de muestreo al vacío. Al reactor se agregaron alrededor de 400 g del prepolímero del Ejemplo 3 y alrededor de 663,3 g de agua. La mezcla de reacción se calentó hasta alrededor de 25 °C, y se agregaron alrededor de 6,52 g de epiclorhidrina por goteo durante alrededor de 10 min. La mezcla de reacción se mantuvo a una temperatura de alrededor de 25 °C durante alrededor de 30 min, luego se calentó a alrededor de 50 °C durante alrededor de 6 h. El aumento de viscosidad de la reacción se detuvo a alrededor de 17,5 cP después de alrededor de 6 h, en cuyo momento la mezcla de reacción se enfrió hasta alrededor de 25 °C. La mezcla resultante tenía un contenido de sólidos de alrededor de 17,6 % en peso, un pH de alrededor de 9,18 y una viscosidad de alrededor de 17,5 cP. La mezcla se trató con ácido clorhídrico concentrado (alrededor de 37 % en peso) para ajustar el pH a alrededor de 7. La mezcla luego se diluyó con agua a alrededor de 15,1 % en peso de sólidos, un pH de alrededor de 7,01 y una viscosidad de alrededor de 15 cP a una temperatura de alrededor de 25 °C.

[00146] Ejemplo 40 – Un reactor de vidrio de 1 l con una parte superior de 5 cuellos se equipó con una vara agitadora de vidrio y una paleta de TEFLON®, un manto calefactor de temperatura variable, una sonda de temperatura, serpentines de refrigeración de acero inoxidable y un tubo de muestreo al vacío. Al reactor se agregaron alrededor de 297,8 g del prepolímero del Ejemplo 39 y alrededor de 51,83 g de agua. La mezcla se calentó hasta alrededor de 35 °C, y se agregaron alrededor de 0,389 g de MBA sólida (disponible en el comercio de Pfaltz & Bauer, Inc.) a la mezcla. La mezcla se calentó hasta alrededor de 60 °C y se mantuvo durante alrededor de 5 h, y la viscosidad aumentó hasta alrededor de 17,3 cP. La mezcla se enfrió hasta alrededor de 25 °C para obtener un adhesivo con alrededor de 15,3 % en peso de sólidos, un pH de alrededor de 9,19 y una viscosidad de alrededor de 15,9 cP. La mezcla se trató con ácido clorhídrico concentrado (alrededor de 37 % en peso) para ajustar el pH a alrededor de 7. La mezcla luego se diluyó con agua a alrededor de 15,15 % en peso de sólidos, un pH de alrededor de 7,01 y una viscosidad de alrededor de 14,1 cP a una temperatura de alrededor de 25 °C.

Tabla 6: Prepolímero del Ejemplo 3 reticulado con epiclorhidrina, luego reticulado con MBA; reacción de dos etapas									
Ej.	Polímero de origen	Relación molar de epi/ prepoli	Relación molar de MBA/ epipoli	Visc. final a 15 % en peso de sólidos (cP)	Ácido	Viscosidad intrínseca	Mw en GPC	Resistencia al desprendimiento (g/cm)	Tg
39		0,0750	-	15	HCl	0,3974	92.300	62,2	43
40	39	0,0750	0,0100	15,9	HCl	0,4635	146.000	69,7	39

[00147] Ejemplo 41 – Un reactor de vidrio de 1 l con una parte superior de 5 cuellos se equipó con una vara agitadora de vidrio y una paleta de TEFLON®, un manto calefactor de temperatura variable, una sonda de temperatura, serpentines de refrigeración de acero inoxidable y un tubo de muestreo al vacío. Al reactor se agregaron alrededor de 700 g del prepolímero del Ejemplo 3 y alrededor de 1190,68 g de agua. La mezcla de reacción se calentó hasta alrededor de 30 °C, y se agregaron 17,63 g de metilen-bis-acrilamida sólida (MBA, Pfaltz & Bauer Inc.). La mezcla de reacción se calentó hasta alrededor de 50°C y se mantuvo durante alrededor de 9 h, y la viscosidad aumentó hasta alrededor de 80,4 cP. La mezcla de reacción se enfrió hasta alrededor de 25 °C para obtener un adhesivo con alrededor de 17,7 % en peso de sólidos, un pH de alrededor de 9,55 y una viscosidad de alrededor de 80,4 cP. Se agregó agua para diluir este adhesivo no acidificado hasta una concentración final de alrededor de 14,94 % en peso de sólidos, un pH de alrededor de 9,57 y una viscosidad de alrededor de 48,8 cP a una temperatura de alrededor de 25 °C usando un viscosímetro con adaptador de muestras pequeño Brookfield.

[00148] Ejemplo 42 – Un reactor de vidrio de 1 l con una parte superior de 5 cuellos se equipó con una vara agitadora de vidrio y una paleta de TEFLON®, un manto calefactor de temperatura variable, una sonda de temperatura, serpentines de refrigeración de acero inoxidable y un tubo de muestreo al vacío. Al reactor se agregaron alrededor de 511,48 g del prepolímero del Ejemplo 41 a alrededor de 14,94 % en peso de sólidos. Esta mezcla polimérica se calentó hasta alrededor de 30 °C, y se agregaron 5,77 g de epiclorhidrina por goteo durante alrededor de 5 min. Se dejó que la mezcla de reacción alcanzara la exotermia hasta alrededor de 43 °C durante alrededor de 25 min, en cuyo momento la viscosidad era de alrededor de 49,3 cP (probada a una temperatura de alrededor de 25 °C). Después de alrededor de 15 min, la viscosidad fue de 57,4 cP (probada a una temperatura de alrededor de 25 °C), y la mezcla de reacción se enfrió hasta una temperatura de alrededor de 35 °C. Después de

alrededor de 15 min adicionales, la mezcla de reacción se enfrió hasta alrededor de 25 °C, y la viscosidad fue de 77,4 cP (probada a una temperatura of alrededor de 25°C). Después de alrededor de 6 min adicionales, a una temperatura de alrededor de 25 °C, la viscosidad fue de alrededor de 87 cP, y el pH fue de alrededor de 9,40, en cuyo momento se agregaron alrededor de 28,49 g de 85 % de ácido fosfórico durante un período de alrededor de 45 min para ajustar el pH de la mezcla de reacción a alrededor de 5,16. La viscosidad de la mezcla de reacción estabilizada resultante fue de alrededor de 116 cP a una temperatura de alrededor de 25 °C usando un viscosímetro con adaptador de muestras pequeño Brookfield. Se agregó agua a la mezcla de reacción estabilizada para ajustar la concentración a alrededor de 14,91 % en peso de sólidos. La viscosidad de la solución adhesiva fue de alrededor de 60,5 cP a una temperatura de alrededor de 25 °C, y el pH fue de alrededor de 5,42. El contenido de cloruro total y el contenido de cloruro iónico de la solución adhesiva se determinaron mediante titulación del nitrato de plata. El contenido de cloruro total fue de alrededor de 0,2909 % en peso, y el contenido de cloruro iónico fue de alrededor de 0,0694 % en peso, en función del peso total de la solución adhesiva. Sustrayendo el contenido de cloruro iónico del contenido de cloruro total, se calculó que el contenido de cloruro covalente, que es igual al contenido de clorhidrina pendiente, de la solución adhesiva era de alrededor de 0,2215 % en peso en función del peso total de la solución adhesiva.

[00149] Ejemplo 43 – Un reactor de vidrio de 1 l con una parte superior de 5 cuellos se equipó con una vara agitadora de vidrio y una paleta de TEFLON®, un manto calefactor de temperatura variable, una sonda de temperatura, serpentines de refrigeración de acero inoxidable y un tubo de muestreo al vacío. Al reactor se agregaron alrededor de 530,13 g del adhesivo del Ejemplo 41 y alrededor de 14,94 % en peso de sólidos. Esta mezcla polimérica se calentó hasta alrededor de 30 °C, y se agregaron alrededor de 10,48 g de epiclorohidrina por goteo durante alrededor de 5 min. Se dejó que la mezcla de reacción alcanzara la exotermia hasta alrededor de 35°C durante alrededor de 25 min, en cuyo momento la viscosidad era de alrededor de 46,3 cP (probada a una temperatura de alrededor de 25 °C). Después de alrededor de 15 min, la viscosidad no cambió, y la mezcla de reacción se calentó hasta una temperatura de alrededor de 40°C. Después de alrededor de 30 min adicionales, la mezcla de reacción se enfrió hasta alrededor de 25 °C, y la viscosidad fue de alrededor de 80,9 cP (probada a una temperatura of alrededor de 25°C). Después de alrededor de 40 min adicionales, a una temperatura de alrededor de 25 °C, la viscosidad fue de alrededor de 130 cP, y el pH fue de alrededor de 9,11, en cuyo momento se agregaron alrededor de

59 g de agua de una vez, y luego alrededor de 35,98 g de 85 % de ácido fosfórico durante un período de alrededor de 15 min para ajustar el pH de la mezcla de reacción a alrededor de 5,09. La viscosidad de la mezcla de reacción estabilizada resultante fue de alrededor de 140 cP a una temperatura de alrededor de 25 °C usando un viscosímetro con adaptador de muestras pequeño Brookfield. Se agregó agua para ajustar la concentración a alrededor de 15,01 % en peso de sólidos. La viscosidad de la solución adhesiva fue de alrededor de 78,7 cP, y el pH fue de alrededor de 5,19 a una temperatura de alrededor de 25 °C. El contenido de cloruro total y el contenido de cloruro iónico de la solución adhesiva se determinaron mediante titulación del nitrato de plata. El contenido de cloruro total fue de alrededor de 0,4870 % en peso, y el contenido de cloruro iónico fue de alrededor de 0,0118 % en peso, en función del peso total de la solución adhesiva. Sustrayendo el contenido de cloruro iónico del contenido de cloruro total, se calculó que el contenido de cloruro covalente, que es igual al contenido de clorhidrina colgante, de la solución adhesiva era de alrededor de 0,4752 % en peso en función del peso total de la solución adhesiva.

Tabla 7: Prepolímero del Ejemplo 3 reticulado con MBA, luego reticulado con epiclorhidrina; reacción de dos etapas; Reactividad - inactivación con ácido

Ej.	Polímero de origen	Relación molar de MBA/prepoli	Relación molar de epi/MBA-epi-poli	Visc. final a 15 % en peso de sólidos (cP)	Ácido	contenido de clorhidrina colgante (% en peso)	Relación de azet	Resistencia al desprendimiento (g/cm)	Tg
41		0,0720	-	49	-	0	0	89	43
42	41	0,0720	0,2000	61	H ₃ PO ₄	0,2215	0,02	330	39
43	41	0,0720	0,3500	79	H ₃ PO ₄	0,4752	0,01	318	80

[00150] Las formas de realización de la presente divulgación también se refieren a uno o más de los siguientes párrafos:

[00151] 1. Un método para preparar un adhesivo de crepado, que comprende hacer reaccionar una poliamidoamina y un reticulante funcionalmente simétrico para producir una resina parcialmente reticulada, en donde la resina parcialmente reticulada comprende aminas secundarias dispuestas en estructuras de poliamidoamina reticuladas por restos reticulantes primarios derivados del reticulantes funcionalmente simétricos; mezcla de la resina parcialmente reticulada y una primera epihalohidrina para producir una primera mezcla que comprende aproximadamente 0,005 moles a aproximadamente 0,5 moles de la primera epihalohidrina por mol de las aminas secundarias; calentamiento de la primera mezcla hasta una primera temperatura para

producir una resina reticulada, en donde la resina reticulada comprende las estructuras de poliamidoamina reticuladas por los restos reticulantes primarios y reticuladas por restos reticulantes de propanodifilo derivados de la primera epihalohidrina; enfriamiento de la resina reticulada hasta una segunda temperatura, en donde la segunda temperatura es inferior a la primera temperatura; mezcla de la resina reticulada a la segunda temperatura con una segunda epihalohidrina para producir una segunda mezcla que comprende aproximadamente 0,005 moles a aproximadamente 0,4 moles de la segunda epihalohidrina por mol de las aminas secundarias de la resina reticulada; y hacer reaccionar la resina reticulada con la segunda epihalohidrina para producir una resina reticulada funcionalizada, en donde la resina reticulada funcionalizada comprende restos de azetidinio y restos de halohidrina pendientes dispuestos sobre las estructuras de poliamidoamina reticuladas por los restos reticulantes primarios y los restos reticulantes de propanodifilo.

[00152] 2. El método de acuerdo con el párrafo 1, en donde la resina reticulada tiene una relación de azetidinio de menos de 0,1.

[00153] 3. El método de acuerdo con el párrafo 1 o 2, en donde la resina reticulada tiene una relación de halohidrina pendiente de menos de 0,1.

[00154] 4. El método de acuerdo con cualquiera de los párrafos 1-3, en donde la resina reticulada funcionalizada tiene una relación de azetidinio de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 0,12.

[00155] 5. El método de acuerdo con cualquiera de los párrafos 1-4, en donde la resina reticulada funcionalizada tiene una relación de halohidrina pendiente de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,15.

[00156] 6. El método de acuerdo con cualquiera de los párrafos 1-5, en donde la resina reticulada funcionalizada tiene una relación de halohidrina pendiente a azetidinio de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 10:1.

[00157] 7. El método de acuerdo con cualquiera de los párrafos 1-6, en donde la primera mezcla incluye aproximadamente 0,01 moles a aproximadamente 0,4 moles de la primera epihalohidrina por mol de las aminas secundarias.

[00158] 8. El método de acuerdo con cualquiera de los párrafos 1-7, en donde la segunda mezcla incluye aproximadamente 0,01 moles a aproximadamente 0,3 moles de la segunda epihalohidrina por mol de las aminas secundarias de la resina reticulada.

[00159] 9. El método de acuerdo con cualquiera de los párrafos 1-8, en donde la primera epihalohidrina y la segunda epihalohidrina comprende, de modo independiente, epiclorhidrina, epibromhidrina, epiyodhidrina o cualquiera de sus mezclas.

[00160] 10. El método de acuerdo con cualquiera de los párrafos 1-9, en donde: la poliamidoamina comprende un producto de reacción de un diácido orgánico y una poliamina, el diácido orgánico comprende ácido adípico, dimetiladipato, dietiladipato, ácido glutárico, dimetilglutarato, dietilglutarato, sus sales, sus ésteres, sus hidratos o cualquiera de sus mezclas y la poliamina comprende dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, dimetilentriamina, trimetilentetramina, tetrametilenpentamina, sus sales o cualquiera de sus mezclas.

[00161] 11. El método de acuerdo con cualquiera de los párrafos 1-10, en donde la poliamidoamina comprende restos adípicos o restos glutáricos dispuestos entre restos de poliamina.

[00162] 12. El método de acuerdo con cualquiera de los párrafos 1-11, en donde el reticulante funcionalmente simétrico comprende *N,N'*-metilenbisacrilamida, *N,N'*-metilenbismetacrilamida, poli(etilenglicol)diglicidiléter, poli(propilenglicol)diglicidiléter, diacrilato de poli(etilenglicol), diacrilato de poli(propilenglicol), compuestos de poliazetidinio, sus isómeros, sus sales o cualquiera de sus mezclas.

[00163] 13. El método de acuerdo con cualquiera de los párrafos 1-12, en donde el resto reticulante primario comprende restos de *N,N'*-metilenbisacrilamida o restos glutáricos o restos de poli(propilenglicol)diglicidiléter.

[00164] 14. El método de acuerdo con cualquiera de los párrafos 1-13, en donde la primera temperatura es igual o mayor que 30 °C a aproximadamente 100 °C y en donde la segunda temperatura es de aproximadamente 0 °C a menos de 30 °C.

[00165] 15. El método de acuerdo con cualquiera de los párrafos 1-14, en donde la primera temperatura es de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 90 °C y en donde la segunda temperatura es de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 70 °C.

[00166] 16. Un método para preparar un adhesivo de crepado, que comprende hacer reaccionar una poliamidoamina y un reticulante funcionalmente simétrico para producir una resina parcialmente reticulada, en donde la resina parcialmente reticulada comprende aminas secundarias dispuestas en estructuras de poliamidoamina reticuladas por restos reticulantes primarios derivados del reticulante funcionalmente simétrico; hacer reaccionar la resina parcialmente reticulada y una primera epihalohidrina para producir una resina reticulada que comprende las estructuras de poliamidoamina reticuladas por los restos reticulantes primarios y reticuladas por restos reticulantes de propanodifilo derivados de la primera epihalohidrina, en donde la resina reticulada tiene una relación de azetidinio de menos de 0,1 y en donde la resina

reticulada tiene una relación de halohidrina pendiente de menos de 0,1; y hacer reaccionar la resina reticulada y una segunda epihalohidrina para producir una resina reticulada funcionalizada que comprende restos de azetidinio y restos de halohidrina pendientes dispuestos sobre las estructuras de poliamidoamina reticuladas por los restos reticulantes primarios y los restos reticulantes de propanodiílo, en donde la resina reticulada funcionalizada tiene una relación de azetidinio de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 0,12 y en donde la resina reticulada funcionalizada tiene una relación de halohidrina pendiente de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,15.

[00167] 17. El método de acuerdo con el párrafo 16, en donde la resina reticulada funcionalizada tiene una relación de halohidrina pendiente a azetidinio de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 10:1.

[00168] 18. El método de acuerdo con el párrafo 16 o 17, en donde la poliamidoamina comprende un producto de reacción de un diácido orgánico y una poliamina, en donde el diácido orgánico comprende ácido adípico, dimetiladipato, dietiladipato, ácido glutárico, dimetilglutarato, dietilglutarato, sus sales, sus ésteres, sus hidratos o cualquiera de sus mezclas y en donde la poliamina comprende dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, dimetilentriamina, trimetilentetramina, tetrametilenpentamina, sus sales o cualquiera de sus mezclas.

[00169] 19. El método de acuerdo con cualquiera de los párrafos 16-18, en donde el reticulante funcionalmente simétrico comprende *N,N'*-metilenbisacrilamida (MBA), *N,N'*-metilenbismetacrilamida, poli(etilenglicol)diglicidiléter, poli(propilenglicol)diglicidiléter, diacrilato de poli(etilenglicol), diacrilato de poli(propilenglicol), compuestos de poliazetidinio, sus isómeros, sus sales o cualquiera de sus mezclas.

[00170] 20. Una resina reticulada funcionalizada producida por el método de acuerdo con cualquiera de los párrafos 1-19.

[00171] 21. Una resina reticulada funcionalizada, que comprende estructuras de poliamidoamina reticuladas por restos reticulantes primarios y restos reticulantes de propanodiílo, en donde los restos reticulantes primarios se derivan de un reticulante funcionalmente simétrico; y restos de azetidinio y restos de halohidrina pendientes dispuestos sobre las estructuras de poliamidoamina; en donde la resina reticulada funcionalizada tiene una relación de azetidinio de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 0,12 y en donde la resina reticulada funcionalizada tiene una relación de halohidrina pendiente de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,15.

[00172] 22. Un adhesivo de crepado que comprende una o más de las resinas

reticuladas funcionalizadas producidas por el método de acuerdo con cualquiera de los párrafos 1-21.

[00173] 23. Un adhesivo de crepado, que comprende una resina reticulada que tiene la fórmula química (O), (P) o (Q), en donde R^X es un resto reticulante, cada R^Y es, de modo independiente, un resto de diílo orgánico sustituido o no sustituido y cada A^- es, de modo independiente, un anión.

[00174] 24. Un adhesivo de crepado, que comprende una resina reticulada que tiene la fórmula química (O), (P) o (Q), en donde: R^X es un resto reticulante, cada R^Y es, de modo independiente, un resto de diílo orgánico sustituido o no sustituido, el adhesivo de crepado tiene una adhesión de sonda de cilindro de aproximadamente 100 gramos-fuerza a aproximadamente 300 gramos-fuerza y el adhesivo de crepado tiene una adhesión de pelado de aproximadamente 20 g/cm a aproximadamente 110 g/cm.

[00175] 25. Un adhesivo de crepado, que comprende: una resina reticulada funcionalizada que comprende restos de azetidinio y restos de halohidrina pendientes dispuestos sobre estructuras de poliamidoamina, en donde: las estructuras de poliamidoamina se reticulan por restos reticulantes primarios y restos reticulantes de propanodiílo, los restos reticulantes primarios se derivan de un reticulante funcionalmente simétrico.

[00176] 26. Un adhesivo de crepado, que comprende: una resina reticulada funcionalizada que comprende restos de azetidinio y restos de halohidrina pendientes dispuestos sobre estructuras de poliamidoamina, en donde: las estructuras de poliamidoamina se reticulan por restos reticulantes primarios y restos reticulantes de propanodiílo, los restos reticulantes primarios se derivan de un reticulante funcionalmente simétrico y el adhesivo de crepado tiene una adhesión de sonda de cilindro de aproximadamente 100 gramos-fuerza a aproximadamente 300 gramos-fuerza.

[00177] 27. Un adhesivo de crepado, que comprende una resina reticulada funcionalizada que comprende restos de azetidinio y restos de halohidrina pendientes dispuestos sobre estructuras de poliamidoamina, en donde: las estructuras de poliamidoamina se reticulan por restos reticulantes primarios y restos reticulantes de propanodiílo, los restos reticulantes primarios se derivan de un reticulante funcionalmente simétrico que comprende un compuesto de diacrilato, un compuesto de bis(acrilamida), un compuesto de diepóxido, un compuesto de poliazetidinio, *N,N'*-metilenbismetacrilamida, un poli(alquilenglicol)diglicidiléter, un diisocianato, una 1,3-dialquildiazetidín-2,4-diona, un dianhídrido, un haluro de diacilo, una dienona, un haluro

de dialquilo o cualquiera de sus mezclas y el adhesivo de crepado con un 15% en peso de sólidos tiene una viscosidad de aproximadamente 10 cP a aproximadamente 300 cP a una temperatura de aproximadamente 25 °C.

[00178] 28. Un adhesivo de crepado, que comprende una resina reticulada funcionalizada que comprende restos de azetidinio y restos de halohidrina pendientes dispuestos sobre estructuras de poliamidoamina, en donde: las estructuras de poliamidoamina se reticulan por restos reticulantes primarios y restos reticulantes de propanodiílo, los restos reticulantes primarios se derivan de un reticulante funcionalmente simétrico que comprende un compuesto de diacrilato, un compuesto de bis(acrilamida), un compuesto de diepóxido, un compuesto de poliazetidinio, *N,N'*-metilenbismetacrilamida, un poli(alquilenglicol)diglicidiléter, un diisocianato, una 1,3-dialquildiazetidín-2,4-diona, un dianhídrido, un haluro de diacilo, una dienona, un haluro de dialquilo o cualquiera de sus mezclas, el adhesivo de crepado tiene una adhesión de sonda de cilindro de aproximadamente 100 gramos-fuerza a aproximadamente 300 gramos-fuerza, el adhesivo de crepado tiene una adhesión de pelado de aproximadamente 20 g/cm a aproximadamente 110 g/cm y el adhesivo de crepado con un 15% en peso de sólidos tiene una viscosidad de aproximadamente 10 cP a aproximadamente 300 cP a una temperatura de aproximadamente 25 °C.

[00179] 29. El adhesivo de crepado de acuerdo con cualquiera de los párrafos 22-28, en donde el resto reticulante R^X se deriva de *N,N'*-metilenbisacrilamida (MBA), *N,N'*-metilenbismetacrilamida (MBMA), poli(etilenglicol)diglicidiléter (PEG-DGE), poli(propilenglicol)diglicidiléter (PPG-DGE), diacrilato de poli(etilenglicol) (PEG-DA), diacrilato de poli(propilenglicol) (PPG-DA), compuestos de poliazetidinio, sus isómeros, sus sales o cualquiera de sus mezclas.

[00180] 30. El adhesivo de crepado de acuerdo con cualquiera de los párrafos 22-29, en donde cada uno de los restos de diílo orgánicos sustituidos o no sustituidos R^Y es, de modo independiente, metanodiílo ($-\text{CH}_2-$), etanodiílo ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$), propanodiílo ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), butanodiílo ($-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2-$), pentanodiílo ($-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2-$), sus isómeros, sus derivados sustituidos con haluro o sus derivados sustituidos con alquilo.

[00181] 31. El adhesivo de crepado de acuerdo con cualquiera de los párrafos 22-30, en donde el resto reticulante R^X se deriva de *N,N'*-metilenbisacrilamida (MBA) o poli(propilenglicol)diglicidiléter (PPG-DGE).

[00182] 32. El adhesivo de crepado de acuerdo con cualquiera de los párrafos 22-31, en donde el resto reticulante R^X es un grupo $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{NHC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2)-$ o un

grupo $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2)-$.

[00183] 33. El adhesivo de crepado de acuerdo con cualquiera de los párrafos 22-32, en donde cada uno de los restos de diílo orgánicos sustituidos o no sustituidos R^Y es, de modo independiente, propanodiílo $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-)$ o butanodiílo $(-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2-)$.

[00184] 34. El adhesivo de crepado de acuerdo con cualquiera de los párrafos 22-33, en donde cada uno de los restos de diílo orgánicos sustituidos o no sustituidos R^Y es, de modo independiente, un resto de butanodiílo derivado de ácido adípico.

[00185] 35. El adhesivo de crepado de acuerdo con cualquiera de los párrafos 22-34, en donde el adhesivo de crepado tiene una adhesión de sonda de cilindro de aproximadamente 200 gramos-fuerza a aproximadamente 300 gramos-fuerza.

[00186] 36. El adhesivo de crepado de acuerdo con cualquiera de los párrafos 22-35, en donde el adhesivo de crepado tiene una adhesión de pelado de aproximadamente 50 g/cm a aproximadamente 100 g/cm.

[00187] 37. El adhesivo de crepado de acuerdo con cualquiera de los párrafos 22-36, en donde el adhesivo de crepado con un 15% en peso de sólidos tiene una viscosidad de aproximadamente 10 cP a aproximadamente 300 cP a una temperatura de aproximadamente 25 °C.

[00188] 38. El adhesivo de crepado de acuerdo con cualquiera de los párrafos 22-37, en donde la resina reticulada es una resina reticulada funcionalizada con una relación de azetidinio de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 0,12.

[00189] 39. El adhesivo de crepado de acuerdo con cualquiera de los párrafos 22-38, en donde la resina reticulada funcionalizada tiene una relación de halohidrina pendiente de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,15.

[00190] 40. El adhesivo de crepado de acuerdo con cualquiera de los párrafos 22-39, en donde la resina reticulada funcionalizada tiene una relación de halohidrina pendiente a azetidinio de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 10:1.

[00191] 41. El adhesivo de crepado de acuerdo con cualquiera de los párrafos 22-40, en donde la resina reticulada funcionalizada tiene la fórmula química (Q), en donde: R^X es un resto reticulante y R^Y es un resto de diílo orgánico sustituido o no sustituido.

[00192] 42. El adhesivo de crepado de acuerdo con cualquiera de los párrafos 22-41, en donde la resina reticulada acidificada tiene la fórmula química (O) y en donde cada anión A^- es, de modo independiente, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, bisulfato, sulfato, bisulfito, sulfito, hidrógeno-fosfito, fosfito, fosfato, acetato, formiato, citrato, ascorbato, oxalato, borato, sus sales o sus isómeros.

[00193] 43. El adhesivo de crepado de acuerdo con cualquiera de los párrafos 22-42, en donde el adhesivo de crepado tiene una adhesión de pelado de aproximadamente 50 g/cm a aproximadamente 150 g/cm.

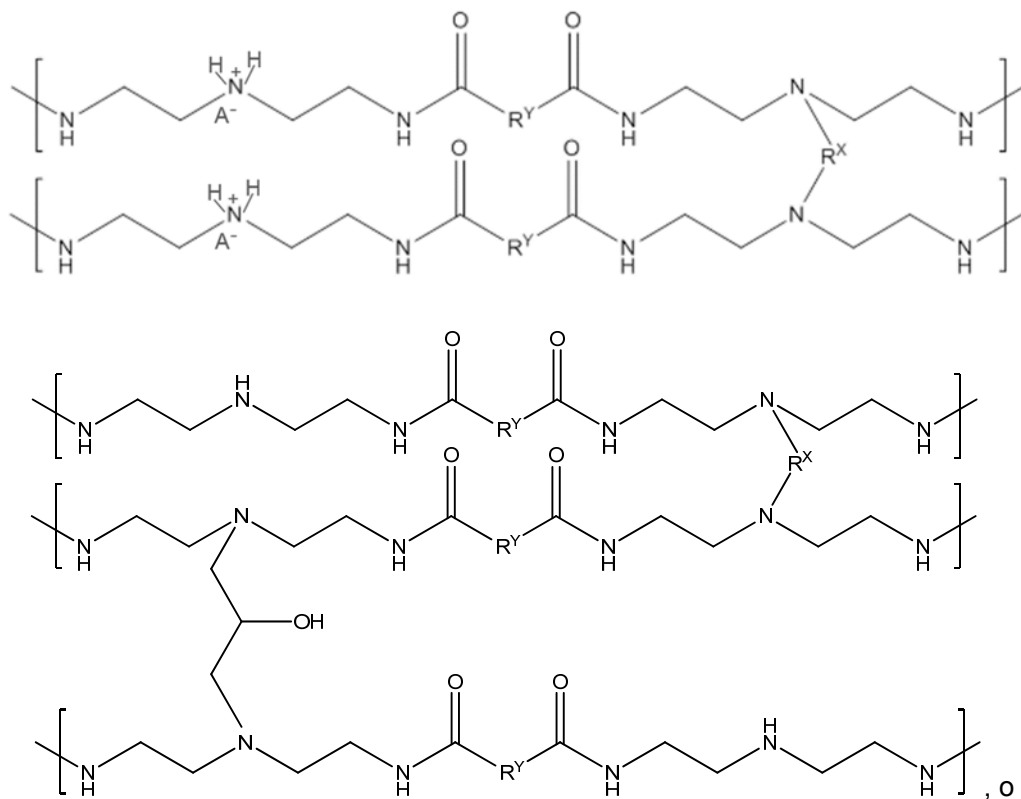
[00194] 44. El adhesivo de crepado de acuerdo con cualquiera de los párrafos 22-43, en donde la resina reticulada acidificada tiene la fórmula química (O) y tiene un pH de aproximadamente 2 a aproximadamente 8.

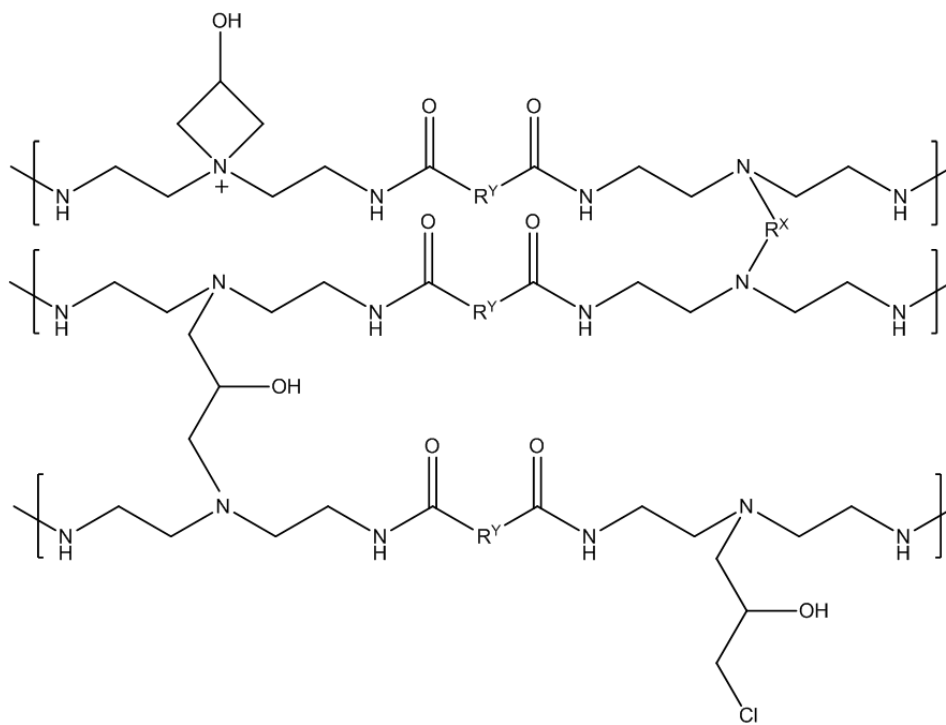
[00195] 45. El adhesivo de crepado de acuerdo con cualquiera de los párrafos 22-43, en donde la resina reticulada acidificada tiene la fórmula química (O) y tiene un pH de aproximadamente 2 a menos de 8.

[00196] 46. El adhesivo de crepado de acuerdo con cualquiera de los párrafos 22-43, en donde la resina reticulada acidificada tiene la fórmula química (O) y tiene un pH de aproximadamente 2 a menos de 7.

[00197] 47. El adhesivo de crepado de acuerdo con cualquiera de los párrafos 22-43, en donde la resina reticulada acidificada tiene la fórmula química (O) y tiene un pH de aproximadamente 2 a aproximadamente 5.

[00198] 48. Un adhesivo de crepado, que comprende una resina reticulada que tiene la fórmula química:





en donde: R^X es un resto reticulante, cada R^Y es, de modo independiente, un resto de diílo orgánico sustituido o no sustituido y cada A^- es, de modo independiente, un anión.

[00199] 49. El adhesivo de crepado de acuerdo con el párrafo 48, en donde el adhesivo de crepado tiene una adhesión de sonda de cilindro de aproximadamente 100 gramos-fuerza a aproximadamente 300 gramos-fuerza.

[00200] 50. El adhesivo de crepado de acuerdo con el párrafo 48 o 49, en donde el adhesivo de crepado tiene una adhesión de pelado de aproximadamente 20 g/cm a aproximadamente 110 g/cm.

[00201] 51. El adhesivo de crepado de acuerdo con cualquiera de los párrafos 48 a 50, en donde el adhesivo de crepado tiene una adhesión de sonda de cilindro de aproximadamente 200 gramos-fuerza a aproximadamente 300 gramos-fuerza.

[00202] 52. El adhesivo de crepado de acuerdo con cualquiera de los párrafos 48 a 51, en donde el adhesivo de crepado tiene una adhesión de pelado de aproximadamente 50 g/cm a aproximadamente 100 g/cm.

[00203] 53. El adhesivo de crepado de acuerdo con cualquiera de los párrafos 48 a 52, en donde el resto reticulante R^X se deriva de un compuesto seleccionado del grupo que consiste en: un diacrilato, una bis(acrilamida), una bis(metacrilamida), un diepóxido, un compuesto de poliazetidinio, un diisocianato, una 1,3-dialquildiazetidín-2,4-diona, un dianhídrido, un haluro de diacilo, una dienona, un haluro de dialquilo y un dialdehído y en donde cada resto de diílo orgánico sustituido o no sustituido R^Y se selecciona, de

modo independiente, del grupo que consiste en: metanodifilo, etanodifilo, propanodifilo, butanodifilo, pentanodifilo, sus isómeros, sus derivados sustituidos con haluro y sus derivados sustituidos con alquilo.

[00204] 54. El adhesivo de crepado de acuerdo con cualquiera de los párrafos 48 a 53, en donde el resto reticulante R^X se deriva de *N,N'*-metilenbisacrilamida, *N,N'*-metilenbismetacrilamida, poli(etilenglicol)diglicidiléter, poli(propilenglicol)diglicidiléter, diacrilato de poli(etilenglicol), diacrilato de poli(propilenglicol), un compuesto de poliazetidinio, sus isómeros, sus sales o cualquiera de sus mezclas y en donde cada resto de difilo orgánico sustituido o no sustituido R^Y es, de modo independiente, metanodifilo, etanodifilo, propanodifilo, butanodifilo, pentanodifilo, sus isómeros, sus derivados sustituidos con haluro o sus derivados sustituidos con alquilo.

[00205] 55. El adhesivo de crepado de acuerdo con cualquiera de los párrafos 48 a 54, en donde el resto reticulante R^X se deriva de *N,N'*-metilenbisacrilamida o poli(propilenglicol)diglicidiléter y en donde cada resto de difilo orgánico sustituido o no sustituido R^Y es, de modo independiente, propanodifilo o butanodifilo.

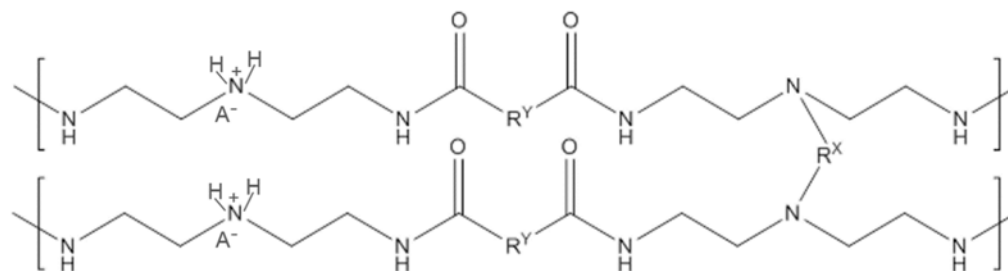
[00206] 56. El adhesivo de crepado de acuerdo con cualquiera de los párrafos 48 a 55, en donde el adhesivo de crepado con un 15 % en peso de sólidos tiene una viscosidad de aproximadamente 10 cP a aproximadamente 300 cP a una temperatura de aproximadamente 25 °C.

[00207] 57. El adhesivo de crepado de acuerdo con cualquiera de los párrafos 48 a 56, en donde la resina reticulada es una resina reticulada funcionalizada con una relación de azetidinio de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 0,12.

[00208] 58. El adhesivo de crepado de acuerdo con cualquiera de los párrafos 48 a 57, en donde la resina reticulada funcionalizada tiene una relación de halohidrina pendiente de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,15.

[00209] 59. El adhesivo de crepado de acuerdo con cualquiera de los párrafos 48 a 58, en donde la resina reticulada funcionalizada tiene una relación de halohidrina pendiente a azetidinio de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 10:1.

[00210] 60. El adhesivo de crepado de acuerdo con el párrafo 48, en donde la resina reticulada tiene la fórmula química:



y en donde cada A^- es, de modo independiente, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, bisulfato, sulfato, bisulfito, sulfito, hidrógeno-fosfito, fosfito, fosfato, acetato, formiato, citrato, ascorbato, oxalato, borato, sus sales o sus isómeros.

[00211] 61. El adhesivo de crepado de acuerdo con el párrafo 48 o 60, en donde el adhesivo de crepado tiene una adhesión de pelado de aproximadamente 50 g/cm a aproximadamente 150 g/cm.

[00212] 62. El adhesivo de crepado de acuerdo con el párrafo 60 o 61, en donde el resto reticulante R^X se deriva de un compuesto seleccionado del grupo que consiste en: un diacrilato, una bis(acrilamida), una bis(metacrilamida), un diepóxido, un compuesto de poliazetidinio, un diisocianato, una 1,3-dialquildiazetidín-2,4-diona, un dianhídrido, un haluro de diacilo, una dienona, un haluro de dialquilo y un dialdehído y en donde cada resto de diílo orgánico sustituido o no sustituido R^Y se selecciona, de modo independiente, del grupo que consiste en: metanodiílo, etanodiílo, propanodiílo, butanodiílo, pentanodiílo, sus isómeros, sus derivados sustituidos con haluro y sus derivados sustituidos con alquilo.

[00213] 63. Un adhesivo de crepado, que comprende: una resina reticulada funcionalizada que comprende restos de azetidinio y restos de halohidrina pendientes dispuestos sobre estructuras de poliamidoamina, en donde: las estructuras de poliamidoamina se reticulan por restos reticulantes primarios y restos reticulantes de propanodiílo y los restos reticulantes primarios se derivan de un reticulante funcionalmente simétrico.

[00214] 64. El adhesivo de crepado de acuerdo con el párrafo 63, en donde el adhesivo de crepado tiene una adhesión de sonda de cilindro de aproximadamente 100 gramos-fuerza a aproximadamente 300 gramos-fuerza.

[00215] 65. El adhesivo de crepado de acuerdo con el párrafo 63 o 64, en donde el adhesivo de crepado tiene una adhesión de pelado de aproximadamente 50 g/cm a aproximadamente 100 g/cm.

[00216] 66. El adhesivo de crepado de acuerdo con cualquiera de los párrafos 63 a 65, en donde el reticulante funcionalmente simétrico comprende N,N' -

metilenbisacrilamida, *N,N'*-metilenbismetacrilamida, poli(etilenglicol)diglicidiléter, poli(propilenglicol)diglicidiléter, diacrilato de poli(etilenglicol), diacrilato de poli(propilenglicol), compuestos de poliazetidinio, sus isómeros, sus sales o cualquiera de sus mezclas.

[00217] 67. El adhesivo de crepado de acuerdo con cualquiera de los párrafos 63 a 66, en donde la resina reticulada funcionalizada tiene una relación de azetidinio de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 0,12.

[00218] 68. El adhesivo de crepado de acuerdo con cualquiera de los párrafos 63 a 67, en donde la resina reticulada funcionalizada tiene una relación de halohidrina pendiente de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,15.

[00219] 69. El adhesivo de crepado de acuerdo con cualquiera de los párrafos 63 a 68, en donde la resina reticulada funcionalizada tiene una relación de halohidrina pendiente a azetidinio de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 10:1.

[00220] 70. Un adhesivo de crepado, que comprende: una resina reticulada funcionalizada que comprende restos de azetidinio y restos de halohidrina pendientes dispuestos sobre estructuras de poliamidoamina, en donde: las estructuras de poliamidoamina se reticulan por restos reticulantes primarios y restos reticulantes de propanodifilo, los restos reticulantes primarios se derivan de un reticulante funcionalmente simétrico que comprende un compuesto de diacrilato, un compuesto de bis(acrilamida), un compuesto de bis(metacrilamida), un compuesto de diepóxido, un compuesto de poliazetidinio, un compuesto de diisocianato, un compuesto de 1,3-dialquildiazetidino-2,4-diona, un compuesto de dianhídrido, un compuesto de haluro de diacilo, un compuesto de dienona, un compuesto de haluro de dialquilo, un compuesto de dialdehído o cualquiera de sus mezclas, los restos reticulantes de propanodifilo se derivan de epiclorhidrina, epibromhidrina, epiyodhidrina o cualquiera de sus mezclas, el adhesivo de crepado tiene una adhesión de sonda de cilindro de aproximadamente 100 gramos-fuerza a aproximadamente 300 gramos-fuerza, el adhesivo de crepado tiene una adhesión de pelado de aproximadamente 20 g/cm a aproximadamente 110 g/cm y el adhesivo de crepado con un 15 % en peso de sólidos tiene una viscosidad de aproximadamente 10 cP a aproximadamente 300 cP a una temperatura de aproximadamente 25 °C.

[00221] 71. El adhesivo de crepado de acuerdo con el párrafo 70, en donde los restos reticulantes primarios se derivan de *N,N'*-metilenbisacrilamida, *N,N'*-metilenbismetacrilamida, poli(etilenglicol)diglicidiléter, poli(propilenglicol)diglicidiléter, diacrilato de poli(etilenglicol), diacrilato de poli(propilenglicol), compuestos de

poliazetidinio, sus isómeros, sus sales o cualquiera de sus mezclas y en donde los restos reticulantes de propanodifilo se derivan de epiclorhidrina.

[00222] Ciertas formas de realización y características se han descrito usando un grupo de límites superiores numéricos y un grupo de límites inferiores numéricos. Se ha de apreciar que los rangos que incluyen la combinación de dos valores cualesquiera, por ejemplo, la combinación de cualquier valor inferior con cualquier valor superior, la combinación de dos valores inferiores cualesquiera y/o la combinación de dos valores superiores cualesquiera están contemplados, a menos que se indique otra cosa. Ciertos límites inferiores, límites superiores y rangos aparecen en una o varias de las reivindicaciones de abajo. Todos los valores numéricos son de "alrededor de" o "aproximadamente" el valor indicado y tienen en cuenta el error experimental y las variaciones que se esperarán por una persona experta en la técnica.

[00223] Varios términos fueron definidos con anterioridad. En la medida en que un término usado en una reivindicación no se defina con anterioridad, se debe dar la definición más amplia que las personas en el arte pertinente han expresado, como se refleja en al menos una publicación impresa o una patente emitida. Y de ser aplicable, todas las patentes, procedimientos de ensayo y otros documentos citados en esta solicitud se incorporan por completo por referencia en la medida en que tal revelación no sea inconsistente con esta solicitud y para todas las jurisdicciones en las que se permita tal incorporación.

[00224] Si bien lo anterior se refiere para ilustrar ciertas formas de realización ilustrativas, se pueden concebir otras y ulteriores formas de realización de la invención sin apartarse de su alcance básico y su alcance se determina por las reivindicaciones que siguen.