



INPI
INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE
INDUSTRIAL
Assinado
Digitalmente

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DA ECONOMIA
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº PI 0916122-8

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 0916122-8

(22) Data do Depósito: 18/11/2009

(43) Data da Publicação do Pedido: 27/05/2010

(51) Classificação Internacional: C09J 179/08; C08G 73/02; C08L 79/02; C09J 179/02; D21H 21/14.

(30) Prioridade Unionista: US 12/273,217 de 18/11/2008.

(54) Título: "COMPOSIÇÃO DE ADESIVOS PARA CREPAGEM E MÉTODO DE CREPAGEM"

(73) Titular: NALCO COMPANY, Sociedade Norte Americana. Endereço: 1601 WEST DIEHL ROAD NAPERVILLE, IL 60563 1198, ESTADOS UNIDOS DA AMÉRICA(US)

(72) Inventor: CHRISTOPHER D. KALEY; BRYAN M. SCHERTZER; GARY S. FURMAN; MINGLI WEI; WINSTON SU; VLADIMIR A. GRIGORIEV.

Prazo de Validade: 20 (vinte) anos contados a partir de 18/11/2009, observadas as condições legais

Expedida em: 05/02/2019

Assinado digitalmente por:

Liane Elizabeth Caldeira Lage

Diretora de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

"COMPOSIÇÃO DE ADESIVOS PARA
CREPAGEM E MÉTODO DE CREPAGEM"

Referência Cruzada a Solicitações Relacionadas.

Nenhuma.

5 Declaração Relativa à Pesquisa ou Desenvolvimento
Patrocinados pelo Governo Federal.

Não Aplicável.

A presente pedido de patente
de invenção "Composição De Adesivos Para Crepagem E Método
10 De Crepagem", refere-se a composições de material e métodos
para utilizá-los para melhorar as propriedades físicas de
papel manufaturado, em particular fazendo um papel de seda
particularmente liso. Tipicamente, o papel de seda obtém suas
propriedades características, de lisura, volume, absorvência e
15 capacidade de esticar, por um processo envolvendo um dispositivo
Secador Yankee. Na fabricação normal, o papel é alimentado no
dispositivo Secador Yankee como uma rede de fibras úmidas. A rede
de fibras úmidas é dessecada em um cilindro de compressão
onde a folha é transferida para a superfície de um cilindro
20 do Secador Yankee. Nesse ponto, a rede de papel apresenta,
tipicamente, 35-40% de consistência (65-60% de água). A
folha é secada adicionalmente no cilindro quente da Secadora
Yankee a 90-97% de consistência e removido com uma lâmina
dosadora. A ação mecânica da lâmina resulta em uma ruptura
25 das ligações das fibras que forma uma estrutura de
microdobras que confere ao papel de seda suas propriedades
características. Esse processo é chamado de crepagem.

A fim de crepar adequadamente

uma rede de papel para fazer papel de seda flexível, a rede de papel tem que aderir à superfície do cilindro da secadora Yankee. Então, a lâmina dosadora forma raicodobras comprimindo ou encurtando a rede de papel na direção da máquina enquanto, ao mesmo tempo, o separa do cilindro da secadora. Essa adesão é facilitada pela aplicação de um adesivo na superfície do cilindro da secadora. Além disso, componentes que proporcionam acabamento úmido também podem contribuir com a adesão que ocorre. Adesivos Yankee comumente utilizados são polímeros sintéticos como resinas de poliamidoamina epicloridrina, resinas de poliamina-epicloridrina, álcoois polivinílicos, acetatos polivinílicos, poliacrilamidas, poliaminas, poliamidas, povinilpirrolidonas e poliéteres. Outros polímeros naturais e polímeros naturais derivados também podem ser empregados utilizando amido, goma de guar, carboximetilcelulose, hidroxietilcelulose, hidroxipropilcelulose e materiais semelhantes. Vários compostos com baixo peso molecular, óleos e surfactantes, são utilizados para modificar as propriedades desses adesivos.

A indústria de tecido tem um interesse contínuo na fabricação de tecidos de grau *premium*, que são tecidos com altos níveis de lisura. A melhora da lisura pode ser obtida modificando-se a fonte das fibras, implementando estratégias particulares de formação e secagem, crepagem das folhas de fibras e utilizando a aplicação de agentes amaciantes na seção úmida ou topicamente. Crepar a folha de papel quando ela apresenta um

nível muito baixo de umidade (<3%) é uma das formas mais eficazes de alcançar os níveis desejados de alta lisura. Em níveis muito baixos de umidade, a folha e os revestimentos tendem a aderir um ao outro mais fortemente, o que faz com
5 que a folha descole na direção Z mais eficientemente gerando, assim, maior volume e lisura.

Apesar dos benefícios para a lisura do tecido, a crepagem de baixa umidade não está sendo amplamente praticada devido a questões de executabilidade do
10 revestimento. Os adesivos para crepagem convencional normalmente desenvolvem um revestimento duro que é menos reumidecível depois de serem submetidos a secagem extensiva
~~que é necessária para crepagem de baixa umidade.~~ Esse
revestimento duro resulta em uma perda de adesão e também
15 resulta na vibração da lâmina (trepidação), que pode causar crepagem não-uniforme, desgaste da lâmina e, em casos extremos, danificar a superfície do cilindro da secadora Yankee. Dessa forma, existe uma demanda por um adesivo de crepagem que permaneça liso e reumidecível sob extremas
20 condições de secagem.

Pelo menos uma aplicação da invenção é dirigida a uma composição compreendendo uma resina de poliamidoamina epialoidrina (PAE) acidificada com pelo menos um ácido multifuncional. O ácido apresenta pelo
25 menos dois grupos funcionais, um sendo um primeiro grupo funcional e um sendo um segundo grupo funcional. O primeiro grupo funcional é selecionado de carboxil e sulfonil. O segundo grupo funcional é selecionado de carboxil, sulfonil,

hidroxil, lactona, fenol, amina e heterociclo.

Pelo menos uma aplicação da invenção é dirigida para uma composição apresentando uma resina de PAE que seja preparada reagindo a epicloridrina com uma poliamidoamina preparada reagindo um ou mais derivados do ácido dicarboxílico alifático ou aromático com uma ou mais poliaminas de polialquileno. Isso é feito em uma relação de mols de aproximadamente 0,8:1 a aproximadamente 1,4:1 com aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1,8 equivalentes molares de epialoidrina, com base em grupo amino secundários da poliamidoamina. Nessa composição, a resina de PAE pode ter um peso de peso médio molecular de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 5.000.000 Daltons. A epialoidrina pode ser a epicloridrina.

Pelo menos uma aplicação da invenção é dirigida para uma composição onde as resinas de PAE são preparadas reagindo a poliamidoamina com aproximadamente 0,05 a aproximadamente 0,08 equivalentes molares de epicloridrina, com base em grupos amino secundários da poliamidoamina. A poliamidoamina pode ser o produto de reação de dietilenotriamina e um derivado do ácido dicarboxílico selecionado de ácido adípico, ácido glutárico, ácido dibásico DBE-2, dimetil glutarato e dimetil adipato ou uma mistura deles. As resinas de PAE podem ser preparadas reagindo a poliamidoamina com aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,3 equivalentes molares de epicloridrina, com base nos grupos amino secundários da poliamidoamina. As resinas de PAE também podem ser um terpolímero de ácido

adípico, dietilenotriamina e epicloridrina.

Pelo menos uma aplicação da invenção é dirigida para uma composição na qual pelo menos um ácido multifuncional seja selecionado do ácido oxálico, malônico, succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, azeláico, sebácico, ftálico, isoftálico, tereftálico, cítrico, isocítrico, aconítico, carbalílico, glicólico, láctico, málico, tartárico, glicônico, maléico, fumárico, ascórbico, aspártico, glutâmico, 4-hidróxi-benzóico, 2,4-di-
10 hidróxi benzóico, sulfâmico, metanossulfônico, 4-tolueno sulfônico, xileno sulfônico, fenol sulfônico e qualquer combinação deles. O primeiro e o segundo grupos funcionais podem ser diferentes tipos de grupos. A relação molar do ácido multifuncional com as aminas secundárias do polímero
15 da PAE podem ser de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 5. Uma relação mais preferida é de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 2. A relação mais preferida é de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 1.

Além do ácido multifuncional,
20 uma resina de PAE pode compreender um ou mais ácidos minerais. O ácido mineral pode ser selecionado do ácido sulfúrico, clorídrico, nítrico, fosfórico, bórico ou fluorídrico, mais preferivelmente de ácido sulfúrico ou fosfórico e qualquer combinação deles. O ácido mineral mais
25 preferido é o ácido sulfúrico. A relação molar do ácido mineral com o ácido multifuncional pode ser de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 99. Uma relação mais preferida é de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1,0. A

relação mais preferida de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 0,5.

Pelo menos uma aplicação da invenção é dirigida para uma composição aquosa de adesivo de
5 crepagem compreendendo aproximadamente 0,01 a aproximadamente 50 por cento por peso de resina de PAE e aproximadamente 99,99 a aproximadamente 50 peso por cento de água. A resina de PAE é acidificada com pelo menos um ácido funcional apresentando um grupo funcional selecionado de
10 carboxil ou sulfonil e pelo menos um grupo funcional selecionado de carboxil, sulfonil, hidroxil, lactona, fenol, amina ou heterociclo.

~~O ácido multifuncional pode~~
ser um selecionado da lista que consiste de: ácido cítrico,
15 ~~glutâmico e sulfâmico e a composição adesiva apresenta um pH~~ de aproximadamente 2 a aproximadamente 9. A composição de crepagem aquosa pode compreender ainda um ou mais poliois selecionados de etilenoglicol, dietilenoglicol, trietilenoglicol, propilenoglicol, dipropilenoglicol,
20 polietilenoglicol, polipropilenoglicol, glicero, 1,4-butanodiol, dietanolamina, trietanolamina, trimetilolpropano, eritritol, pentaeritritol, dipentaeritritol, arabitól, xilitol, ribitol, manitol, sorbitol, galactitol, isomalte, maltitol, lactitol. A
25 composição de crepagem aquosa também pode compreender um ou mais sais de fosfato selecionados de monoamônio fosfato, diamônio fosfato, tripolifosfato de sódio e potássio e sais de fosfato formados *in situ* ajustando-se o pH da composição

de criagem com ácido fosfórico e misturas deles. Pelo menos uma aplicação da composição aquosa inclui os fosfatos orgânicos conforme descrito na Solicitação de Patente dos EUA publicada Número 2007/0208115.

Pelo menos uma aplicação da invenção está na direção de um método de crepagem de uma rede de papel compreendendo as etapas de:

a) aplicação, em um cilindro de crepagem rotativo, de uma composição adesiva compreendendo uma ou mais resinas de poliamidoamina epialoidrina acidificadas com pelo menos um ácido multifuncional;

b) prensagem da rede de papel contra o cilindro de crepagem para efetuar a adesão da rede de papel ao cilindro de crepagem; e

15 c) desalojamento da rede de papel do cilindro de crepagem.
com uma lâmina dosadora.

Uma descrição detalhada da invenção é descrita aqui com referência específica sendo feita aos desenhos nos quais:

20 a figura 1 é uma representação esquemática de um Dispositivo Secador Yankee utilizando o novo adesivo à base de resina de PAE;

a figura 2 é uma imagem transversal de uma rede de fibra de celulose ligada a uma superfície de um Cilindro da Secadora Yankee pelo novo adesivo à base de resina de PAE; e

a figura 3 é um gráfico representando a adesão com temperatura.

Com referência agora à figura 1, apresenta-se um dispositivo secador Yankee 1 sobre o qual a nova resina de poliamidoamina-epicloridrina PAE é utilizada. Os adesivos de crepagem da Técnica anterior
5 possuem base em resinas de PAE, que são fabricadas por ligação cruzada da estrutura da poliamidoamina com epicloridrina. Conforme declarado nas patentes estrangeiras EP 1109971 e JP 2688950 bem como nas Patentes dos EUA Nºs 7.291.695, 6.280.571 e 5.171.795 e nas Solicitações de
10 Publicadas dos EUA 2002/0096288 e 2006/0207736 (os conteúdos das quais são incorporados como referência em sua totalidade) as resinas da técnica anterior são feitas temperando-se a reação transversal do polímero com um ácido mineral, mais comumente o ácido clorídrico ou sulfúrico, bem
15 como o ácido fosfórico, fórmico e acético. No entanto, essas resinas da técnica anterior formam revestimentos adesivos que são muito solúveis em água ou não são suficientemente reumidificáveis, o que não é ideal para pelo menos um dos ambientes presentes no
20 dispositivo secador Yankee 1.

O dispositivo secador Yankee 1 compreende um cilindro de pressão 2 adjacente a um cilindro da secadora 3 que também é adjacente a uma bobina 4. Um feltro 5 alimenta uma rede de fibras úmida composta de
25 fibras de celulose 10 do cilindro de pressão 2 para o cilindro da secadora 3. O cilindro da secadora 3, então, gira a rede de fibras úmida por meio de uma cabine de secagem 6 onde a rede de fibras perde a maioria de sua

umidade. Uma lâmina de crepagem ou lâmina dosadora 7 remove a rede de fibras seca de forma a facilitar a absorvência e a lisura do papel. Uma lâmina de limpeza 8 remove materiais estranhos e amacia o revestimento restante. A resina de PAE
5 é adicionada por um aplicador 9. Em pelo menos uma aplicação, o aplicador é uma barra de pulverização.

As exigências físicas de um dispositivo secador Yankee 1 impõem propriedades antagonísticas sobre qualquer adesivo utilizado no processo
10 de crepagem. Conforme ilustra a Figura 2, o adesivo 11 se liga a uma camada da rede de fibras 10 na superfície do cilindro da secadora Yankee 3. Além disso, contaminantes inorgânicos 12, carbonato de cálcio 13, hemicelulose 15 e fragmentos de celulose 14 estão presentes. Quando a rede de
15 fibras 10 é alimentada primeiramente no cilindro da secadora 3, o adesivo deve ser forte o suficiente para resistir à lavagem do cilindro da secadora 3 com grandes quantidades de umidade presentes na rede de fibras. No entanto, uma vez que a rede de fibras é seca, o adesivo deve ser liso o
20 suficiente para permitir que a lâmina de crepagem penetre facilmente no adesivo para crepar adequadamente a rede de fibras. Um adesivo criado utilizando uma resina de PAE com um ácido multifuncional processa essas propriedades antagonísticas.

25 Em pelo menos uma aplicação, o adesivo de crepagem é formado a partir de uma resina de PAE que é acidificada com pelo menos um ácido funcional apresentando um grupo funcional selecionado de carboxil e

sulfonil e pelo menos mais um grupo funcional selecionado de carboxil, sulfonil, hidroxil, lactona, fenol, amina e heterociclo. Exemplos de ácidos multifuncionais incluem, mas não se limitam a, ácido oxálico, malônico, succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, azeláico, sebácico, ftálico, isoftálico, tereftálico, cítrico, isocítrico, aconítico, carbalílico, glicólico, lático, málico, tartárico, glicônico, maléico, fumárico, ascórbico, aspártico, glutâmico, 4-hidróxi-benzóico, 2,4-di-hidróxi benzóico, sulfâmico, metanossulfônico, 4-tolueno sulfônico, xileno sulfônico, fenol sulfônico e substâncias semelhantes, e qualquer combinação deles.

Em pelo menos uma aplicação, além dos ácidos multifuncionais, a resina de PAE também é formada a partir de um ou mais ácidos minerais. Ácidos minerais apropriados incluem, mas não se limitam a, ácido sulfúrico, clorídrico, nítrico, fosfórico, bórico, fluorídrico e ácidos semelhantes, e qualquer combinação deles. Em pelo menos uma aplicação, o ácido mineral é o sulfúrico ou o fosfórico. Em pelo menos uma aplicação, a relação molar do ácido mineral com o ácido multifuncional se estende de aproximadamente 0,01 a 99. Em outra aplicação, a relação é de aproximadamente 0,1-1,0. Em outra aplicação, a relação é de 0,2-0,5.

O pH pode ser ajustado ou com um ou mais ácidos multifuncionais com um ou mais ácidos multifuncionais e um ou mais ácidos minerais ou uma mistura deles. Em pelo menos uma aplicação, o pH é ajustado com

ácidos cítrico ou sulfâmico. Em outra aplicação, o pH é ajustado com ácido sulfúrico primeiro, seguido por ácido cítrico. O ajuste do pH pode ser utilizado para modificar a resina. A mudança do pH pode temperar a reação cruzada, ou
5 pode estabilizar o produto na armazenagem, ou pode afetar o desempenho. Em pelo menos uma aplicação, o pH é ajustado para aproximadamente 2-8. Em outra aplicação, o pH é ajustado para 3-5.

Em pelo menos uma aplicação,
10 as resinas de PAE são solúveis em água, resinas termoconsolidantes catiônicas tipicamente preparadas reagindo-se uma ou mais poliaminas de polialquileno contendo ~~grupos amina secundários e um ou mais derivados do ácido~~ dicarboxílico para formar uma poliamidoamina e, então,
15 reagindo a poliamidoamina com epialoidrina para formar a resina de PAE. A preparação de resinas de PAE é descrita, por exemplo, na Patente dos EUA Nº 6.277.242 e nas Solicitações de Patente Publicadas dos EUA 2005/0217817 e 2007/0151684, e na Patente Japonesa número JP 2688950B2, o
20 conteúdo das quais são incorporados aqui, em sua totalidade, a título de referência.

As poliamidas podem ser feitas a partir da polimerização por condensação de um ou mais derivados do ácido dicarboxílico orgânico e um ou mais
25 poliaminas de polialquileno sob condições adequadas para formar poliamidas de cadeia longa, por exemplo, a temperaturas maiores do que aproximadamente 130° C por diversas horas com a remoção de água ou de subprodutos do

álcool. Tipicamente, a poliamida resultante apresenta peso molecular médio de aproximadamente 500 a aproximadamente 500.000 Daltons determinado por cromatografia de permeação em gel/dispersão multiangular de luz laser (GPC/MALLS) e um
5 polímero com viscosidade Brookfield maior do que aproximadamente 100 cps para uma solução a 50% a 25° C. É possível adicionar água no final da polimerização para fazer uma solução polimérica aquosa.

Geralmente, utiliza-se uma
10 quantidade suficiente de derivado de ácido dicarboxílico orgânico que seja capaz de reagir com substancialmente todos os grupos amino primários, mas que seja insuficiente para ~~reagir em qualquer grau significativo com os grupos amino~~ secundários da poliamina de polialquileno. Em pelo menos uma
15 aplicação, o derivado do ácido dicarboxílico orgânico e a poliamina de polialquileno são reagidos em uma relação molar de aproximadamente 0,8:1 a aproximadamente 1,4:1. Em outra aplicação, o derivado do ácido dicarboxílico orgânico e a poliamina de polialquileno são reagidos em uma relação molar
20 de aproximadamente 0,9:1 a aproximadamente 1,0:0,9.

Para os propósitos dessa solicitação, a definição de "Derivados de ácido dicarboxílico orgânico" envolve ácidos dicarboxílicos alifáticos e aromáticos e seus cloretos ácidos, anidridos e
25 ésteres correspondentes, e misturas deles. Os ésteres são, preferivelmente, ésteres alifáticos C₁-C₃. Os derivados do ácido dicarboxílico orgânico são selecionados de forma que a poliamida resultante seja solúvel em água ou dispersível em

água.

Apropriados

ácidos

dicarboxílicos orgânicos e seus derivados incluem, mas não se limitam a, ácido maléico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azeláico, ácido sebásico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido naftalenodicarboxílico, dimetil maleato, dimetil malonato, dietil malonato, dimetil succinato, di-isopropil succinato, dimetil glutarato, dietil glutarato, dimetil adipato, etil adipato de metila, dimetil sebacato, dimetil ftalato, dimetil isoftalato, dimetil tereftalato, dimetil naftalenodicarboxilato, ésteres dibásicos (DBE), ~~poli(etilenoglicol)-bis(carboximetil)-éter~~, cloreto de succinil, dicloreto de glutaril, cloreto de adipoil, cloreto de sebacoil, sebacato, cloreto de ftaloil, cloreto de isoftaloil, cloreto de tereftaloil, naftalenodicarboxilato, anidrido maléico, anidrido succínico, anidrido glutárico, anidrido ftálico, 1,8-anidrido naftálico e substâncias semelhantes.

Para os propósitos dessa solicitação, a definição de "Poliaminas de polialquileno" compreende compostos orgânicos com dois grupos amina (-NH₂) primários e pelo menos um grupo amina secundário onde os átomos de nitrogênio amino são ligados por grupos alquileno, desde que não haja dois átomos de nitrogênio ligados aos mesmos átomos de carbono. As poliaminas de polialquileno incluem a dietilenotriamina (DETA), trietilenotetramina (TETA), tetraetilenopentamina (TEPA), dipropilenotriamina, e

substâncias semelhantes.

Em pelo menos uma aplicação, a resina de PAE é formada reagindo a poliamidoamina com epicloridrina sob condições controladas. Em pelo menos uma aplicação, a poliamidoamina é diluída com água a uma concentração de aproximadamente 10 a aproximadamente 50 peso por cento, e a solução é resfriada abaixo de aproximadamente 25° C. Uma quantidade de epicloridrina suficiente para reagir com a quantidade desejada dos grupos amino secundários na poliamidoamina é, então, lentamente adicionada à solução. Então, a mistura é aquecida a uma temperatura de aproximadamente 40° C a aproximadamente 100° C até que a viscosidade desejada seja atingida, normalmente de aproximadamente 2 a aproximadamente 8 horas. A preparação de resinas de poliamidoamina-epicloridrina adequadas é descrita na Patente dos EUA N° 6.277.242, incorporada aqui em sua totalidade como referência.

Em pelo menos uma aplicação, a epialoidrina é epicloridrina. Em pelo menos uma aplicação, a relação molar da epicloridrina com os átomos secundários de nitrogênio na poliamidoamina é de menos de aproximadamente 0,5. Em pelo menos uma aplicação, a poliamidoamina o produto de reação de dietilenotriamina e um derivado do ácido dicarboxílico selecionado de ácido adípico, ácido glutárico, ácido dibásico DBE-2, dimetil glutarato e dimetil adipato ou uma mistura deles.

Em pelo menos uma aplicação, o adesivo é aplicado à superfície de um cilindro de crepagem

como solução aquosa diluída. Em pelo menos uma aplicação, a solução aquosa compreende aproximadamente 0,01 a aproximadamente 50 por cento de uma resina de poliamidoamina-epicloridrina por acidificada de acordo com pelo menos um dos procedimentos mencionados acima e aproximadamente 99,99 para aproximadamente 50 por cento em peso de água. Aqueles com habilidade na técnica de adesivos de crepagem apreciarão que o motivo para esse percentual maior de água na mistura seja, em parte, com base na necessidade de depositar apenas uma camada muito fina de adesivo sobre o cilindro de crepagem. Em pelo menos uma aplicação, a camada fina é depositada como uma barra de pulverização.

Em pelo menos uma aplicação, a composição do adesivo dessa invenção compreende, ainda, um ou mais poliois, um ou mais sais de fosfato ou uma mistura deles. Para os propósitos dessa solicitação, a definição do termo "poliol" compreende composições simples solúveis em água de material composto de grupos alquilenos e até aproximadamente seis grupos hidroxil nos quais os grupos alquilenos sejam opcionalmente interrompidos por um ou mais grupos O ou NH. Os poliois incluem, mas não se limitam a, etilenoglicol, dietilenoglicol, trietilenoglicol, propilenoglicol, dipropilenoglicol, polietilenoglicol, polipropilenoglicol, glicero, 1,4-butanodiol, dietanolamina, trietanolamina, trimetilolpropano, eritritol, pentaeritritol, dipentaeritritol, arabitol, xilitol, ribitol, manitol, sorbitol, galactitol, isomalte, maltitol,

lactitol e substâncias semelhantes.

Em pelo menos uma aplicação, os poliois são selecionados de glicerol, etilenoglicol, sorbitol, dietilenoglicol, propilenoglicol, 5 trimetilolpropano, polietilenoglicol, dietanolamina e qualquer combinação deles.

Os sais de fosfato incluem, mas não se limitam a, sódio, potássio e sais de amônio de ortofosfato, pirofosfato, metafosfato, polifosfato, fosfito 10 e hipofosfito. Os sais de fosfato também incluem sais de fosfato formados *in situ* pelo ajuste do pH da composição de crepagem com ácido fosfórico. Em uma aplicação, os sais de fosfato são selecionados de monoamônio-fosfato, diamônio-fosfato, sais de fosfato formados *in situ* ajustando-se o pH 15 da composição de crepagem com ácido fosfórico e misturas deles. Em pelo menos uma aplicação, os sais incluem os fosfatos orgânicos descritos na Solicitação de Patente Publicada dos EUA 2007/0208115.

A quantidade de poliois e/ou 20 sais de fosfato em relação à composição da resina com base no polímero seco normalmente varia de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 100 por cento em peso. Em pelo menos uma aplicação, entre 0,5 a aproximadamente 20 por cento em peso dos poliois e/ou sais de fosfato são utilizados. Deve-se 25 compreender que nem todos os poliois produzem resultados semelhantes. Em determinadas circunstâncias, dependendo da temperatura empregada, a composição da resina particular utilizada e de outras variáveis, na experimentação de rotina

incluindo sais quaternários de dialquil imidazolínio, sais quaternários de dialquil diamidoamina, sais quaternários de monoalquil trimetilamônio, sais quaternários de dimetilamônio, sais quaternários de trialquil monometilamônio, sais quaternários etoxilados, sais quaternários de dialquil e trialquil éster, e substâncias semelhantes. Aditivos funcionais adequados adicionais incluem os polisiloxanos, silicones quaternários, polisiloxanos organorreagentes, polidimetilsiloxanos aminofuncionais e substâncias semelhantes.

As aplicações de pulverizações descritas acima podem ser melhoradas adicionalmente por meio de diversos meios, por exemplo, utilizando barras de pulverização desenhadas para dobrar ou triplicar a cobertura, oscilando a barra de pulverização e recirculando a composição de crepagem diluída da saída da barra de pulverização para melhorar a mistura e reduzir a possibilidade de separação. Em pelo menos uma aplicação, a composição de resina é aplicada de acordo com um, alguns, ou todos os métodos e dispositivos descritos na PCT 2004031475 e na Patente dos EUA Número 7.048.826, o conteúdo integral das quais está incorporado aqui a título de referência. Em pelo menos uma aplicação, a composição, os aditivos funcionais e/ou a substância liberadora são aplicados ao cilindro de crepagem com o uso atomização de ar (ou gás), além ou ao invés de soluções aquosas.

O exposto anteriormente pode ser melhor compreendido por meio da referência aos exemplos

a seguir, que são apresentados para propósitos de ilustração e não pretendem limitar o escopo da invenção.

Exemplo 1

Preparação de uma composição de adesivo representativa com
5 ácido multifuncional.

Um reator de caldeira de resina de 1,5 L foi carregado com 326,04 g de uma solução aquosa a 50% de poliamidoamina e 815,79 g de água DI. A solução foi misturada a 400 rpm utilizando um agitador
10 superior (rotor de 6 lâminas de 2,5" com 45° de arfada. O recipiente teve o oxigênio eliminado introduzindo-se nitrogênio no *headspace* a 0,3 L/min. A temperatura da solução foi elevada para 50° C e 12,81 g de epícloridrina foram dispensados no reator como um bolo único sob pressão
15 de nitrogênio positiva. A temperatura de reação foi mantida a 50° C. Depois de 2 horas, uma amostra da reação foi retirada e transferida para um pequeno recipiente de amostra de um reômetro Brookfield. O pequeno adaptador de amostra foi mantido a 25° C por meio de um banho à temperatura. A
20 viscosidade da amostra foi medida uma vez que a temperatura da amostra havia se estabilizado a 25° C (eixo nº 18 a 30 rpm). A viscosidade da solução foi medida em intervalos de uma hora até que a viscosidade havia excedido a 12 cPs. Então, a viscosidade foi medida em intervalos de 15 min.
25 (entre as amostragens) até que a viscosidade alvo de 30 cPs fosse alcançada. Quando a viscosidade da solução havia atingido (ou passado) 30 cPs, a reação foi imediatamente temperada com ácido cítrico até que o pH da solução

alcançasse aproximadamente 3,7 a 50° C (52,65 g). A solução foi resfriada a 30° C e o pH final foi medido como 3,6.

Exemplo 2

Preparação de uma composição de adesivo representativa com
5 ácidos mineral e multifuncional.

Um reator de caldeira de resina de 1,5 L foi carregado com 361 g de uma solução aquosa a 50% de poliamidoamina e 901,27 g de água DI. A solução foi misturada a 400 rpm utilizando um agitador
10 superior (rotor de 6 lâminas de 2,5" com 90° de arfada. O recipiente teve o oxigênio eliminado introduzindo-se nitrogênio no *headspace* a 0,3L/min. A temperatura da solução foi elevada para 50°C e 12,62 g de epicloridrina foram dispensados no reator como um bolo único sob pressão de
15 nitrogênio positiva. A temperatura de reação foi mantida a 50° C. Depois de 2 horas, uma amostra da reação foi retirada. A amostra foi transferida para um pequeno recipiente de amostra de um reômetro Brookfield. O pequeno adaptador de amostra foi mantido a 25° C por meio de um
20 banho à temperatura. A viscosidade da amostra foi medida uma vez que a temperatura da amostra havia se estabilizado a 25° C (eixo nº 18 a 30 rpm). A viscosidade da solução foi medida em intervalos de uma hora até que a viscosidade havia excedido a 20 cPs. Então, a viscosidade foi medida em
25 intervalos de 15 min. (entre as amostragens) até que a viscosidade alvo de ~30 cPs fosse alcançada. Quando a viscosidade da solução havia atingido ~30 cPs, a reação foi imediatamente temperada com 123,57g de uma solução de ácido

sulfúrico a 15% até que o pH da solução alcançasse aproximadamente 7,0 a 50° C. A solução foi resfriada a 30° C e o pH final da solução foi reduzido para 4,0 com a adição de 51,70 g de ácido cítrico, que foi carregada como um sólido.

Exemplo 3

Módulo de cisalhamento e adesividade.

O módulo de cisalhamento de armazenagem, G' , e o módulo de cisalhamento de perda, G'' , foram determinados utilizando um reômetro AR2000 (TA Instruments, New Castle, DE). O módulo de cisalhamento complexo, $|G^*|$, foi calculado como $\sqrt{(G')^2 + (G'')^2}$. Amostras foram preparadas moldando-se um filme a partir de uma solução de polímeros a 5% (p/p). As amostras foram secadas em uma estufa a 95° C durante a noite. O filme resultante foi perfurado com um molde (8 mm de diâmetro) para fazer um disco de amostra. Os discos foram secados em uma estufa a vácuo a 110° C por duas horas e armazenados em um dessecador antes de serem utilizados. Alguns discos de filme que apresentaram uma tendência de reter mais água não puderam ser secados a vácuo devido à formação de bolhas. Esses filmes foram secados a 120° C por 2 horas sem vácuo. A geometria utilizada para a análise foi de placas de aço inoxidável de 8 mm paralelas. O módulo de armazenagem de corte foi determinado a 100° C, 1 Hz e 0,1% de tensão no modo de oscilação.

A adesão proporcionada pelas composições dessa invenção foi medida por meio de um teste

de adesividade. Esse teste mede a força necessária para remover uma tira de algodão de uma placa de metal aquecida. Primeiro, uma composição adesiva foi neutralizada com substância cáustica a pH 7 para acelerar a reação cruzada.

5 Então, ela foi aplicada ao painel de metal por meio de uma haste de revestimento nº 40. O adesivo foi aplicado ao painel em aproximadamente 13% de ativos de polímeros. A placa de metal foi aquecida a 60° C (essa temperatura é chamada de temperatura de cura do filme) e, nesse ponto, uma
10 tira de algodão úmida foi pressionada no filme por meio de um cilindro de 1,9 kg. O teor de umidade na tira úmida é de aproximadamente 60%. Depois que a tira foi aplicada, a placa metálica foi colocada em uma estufa a 105° C por 15 minutos para secar a tira. A placa metálica foi, então, fixada em um
15 dispositivo de teste resistente à tensão.

Uma extremidade do tecido de algodão foi fixada no suporte pneumático do testador e o tecido foi removido do painel a um ângulo de 180° a uma velocidade constante. Durante o estágio de remoção, a placa
20 metálica foi controlada a uma temperatura de 100° C.

Nas amostras a seguir, as amostras (PAE-1, PAE-2, PAE-3, PAE-4 e PAE-5) são terpolímeros de ácido adípico, dietilenotriamina e epicloridrina apresentando uma relação molar de
25 epicloridrina e amina secundária de aproximadamente 0,20 e um peso molecular médio de aproximadamente 300.000 a 800.000, que são acidificadas com vários ácidos.

Tabela 1

Nº da Amostra	Polímero	Ácido	pH	IG*1 (KPa)	Força de adesão (g/pol.)
1A	PAE-1	Sulfúrico	3,7	970	599
1B	PAE-1	Clorídrico	4,0	5500	322
1C	PAE-1	Fosfórico	3,6	79	579
1D	PAE-1	Acético	3,8	21	117
1E	PAE-1	Fórmico	3,4	54	368
1F	PAE-1	Cítrico	3,1	11	652

*Os discos de filme foram secados sem vácuo a 120° C por 2 horas.

A Tabela 1 mostra que a PAE feita com ácidos minerais comuns, sulfúrico ou clorídrico forma filmes com um módulo de cisalhamento muito elevado. O módulo de cisalhamento é menor quando o ácido fosfórico é utilizado, mas ácidos carboxílico, acético, fórmico e cítrico produzem filmes com módulo de cisalhamento significativamente menor. O módulo de cisalhamento está correlacionado com a lisura do filme de polímero. Quanto mais baixo o módulo de cisalhamento, mais liso é o filme.

Assim, o uso de um ácido carboxílico para fabricação de adesivo de PAE resulta em filmes adesivos muito mais flexíveis, o que pode ser benéfico para o processo de crepagem com baixa umidade. No entanto, quando os dados da adesividade são comparados, somente o ácido cítrico parece ser superior aos ácidos minerais, sugerindo que apresentar múltiplas funções carboxil e hidroxil é benéfico para a lisura do filme adesivo.

Exemplo 4

Temperatura de transição vítrea (Tg), módulo de cisalhamento e adesividade.

Um calorímetro exploratório

diferencial (DSC) TA 2920 (TA Instruments, New Castle, DE) é utilizado para medir a temperatura de transição vítrea de composições poliméricas representativas.

Amostras de polímero foram preparadas moldando-se filmes a 105° C. O instrumento DSC é calibrado com um padrão de índio. O tamanho da amostra para análise de DSC é de aproximadamente 10-15 mg. A amostra foi aquecida a uma taxa de 10° C/min. A temperatura de transição vítrea do polímero foi determinada a partir da segunda varredura utilizando um método de meia-altura.

Tabela 2

Nº da Amostra	Polímero	Ácido	Ativos do polímero (p%)	PH	T _g (°C)	IG*1 (KPa)	Força de adesão (g/pol.)
2A	PAE-2	sulfúrico	12.84	3,9	68	23	321
2B	PAE-2	lático	14.10	4,1	26		304
2C	PAE-2	málico	14.27	3,9	32	2,8	242
2D	PAE-2	cítrico	14.14	3,8	53	12	440
2E	PAE-2	adípico	13.34	4,4	18		131
2F	PAE-2	glutâmico	12.19	4,8	38	3,8	617
2G	PAE-2	sulfâmico	13.92	3,4	41		360

*Todos os filmes foram secados sem vácuo.

A tabela 2 demonstra que os ácidos multifuncionais resultaram em filmes apresentando uma temperatura de transição vítrea (T_g) e em um módulo de cisalhamento menor em comparação com o ácido sulfúrico. Uma temperatura de transição vítrea menor indica interações atrativas interiores de ácidos com as cadeias poliméricas e está correlacionada com a lisura do filme, o que é benéfico para o processo de crepagem sob condições de baixa umidade. O uso de ácidos multifuncionais como o ácido glutâmico, cítrico e sulfâmico também resultou em maior adesividade.

Exemplo 5

Retenção de umidade.

30 mL da solução da composição adesiva a 5% foram preparados em água deionizada e colocados em um recipiente plástico pré-pesado. O recipiente com a solução foi colocado em uma estufa de convecção e secado por 4 horas a 95° C. O recipiente com o filme seco foi removido da estufa e colocado em um dessecador para resfriar por ~15 min. O recipiente com o filme seco foi pesado e o peso do filme (W1) é calculado subtraindo o peso do recipiente vazio. Então, o recipiente foi colocado em uma estufa de convecção novamente e secado a 105° C por pelo menos 15 horas para remover a água restante do filme. O filme totalmente seco foi colocado em um dessecador para ser pesado. O peso do filme totalmente seco (W2) foi calculado subtraindo-se o peso do recipiente vazio. O percentual de umidade retida depois de 4 horas a 95° C foi calculado como a diferença entre W2 e W1.

Tabela 3

Nº da Amostra	Polímero	Ácido	PH	% de umidade depois da secagem por 4 horas a 105° C
3A	PAE-3	sulfúrico	4,1	3,4
3B	PAE-3	fosfórico	4,0	5,4
3C	PAE-3	lático	4,0	10,9
3D	PAE-3	málico	4,0	9,8
3E	PAE-3	tartárico	4,1	7,2
3F	PAE-3	cítrico	4,0	12,7
3G	PAE-3	glucônico	4,0	16,9
3H	PAE-3	isoascórbico	4,1	15,3

20

A Tabela 2 mostra o uso de ácidos multifuncionais para acidificar soluções de PAE produzem filmes adesivos que tendem a reter mais umidade do

que os filmes de adesivos preparados com ácidos minerais, sulfúrico ou fosfórico. A umidade é um plastificante muito eficiente para materiais de PAE. Um nível mais elevado de umidade no filme normalmente resulta em um filme mais liso e

5 está correlacionado com um módulo de cisalhamento menor no Exemplo 4.

Exemplo 6

Efeito da mistura ácida.

O ácido mineral pode ser

10 utilizado em uma combinação com um ácido multifuncional para produzir filmes de módulo baixo. Os ácidos minerais tendem a ser mais fortes do que os ácidos multifuncionais e, portanto, uma quantidade menor é necessária para alcançar o mesmo pH do produto. Isso pode ser útil quando se deseja um

15 tempero rápido da reação cruzada para obter um controle mais eficiente da produção. Além do mais, os ácidos minerais tendem a ser menos caros e uma substituição parcial do ácido multifuncional por ácido mineral pode proporcionar economia no custo do produto. Os dois ou mais ácidos podem ser

20 carregados consecutivamente em qualquer ordem ou como uma mistura.

Tabela 4

Nº da Amostra	Polímero	Mw (Da)	Ácido	Ativos do polímero (p%)	Ácido sulfúrico (p%)	Ácido multifuncional (p%)	% de ácido total/ativos de polímero	PH	IG*1 (KPa)
4A	PAE-4	370.000	cítrico	14,87	0,0	6,8	45,7	4,0	29
4B	PAE-4	370.000	sulfúrico/ cítrico	14,02	1,3	3,6	34,5	3,9	17
4C	PAE-5	540.000	sulfâmico	15,30	0,0	5,1	33,2	3,9	6,2
4D	PAE-5	540.000	sulfúrico/ sulfâmico	14,37	1,2	2,7	27,0	3,9	5,8

A Tabela 4 mostra que, em comparação com o uso de um ácido multifuncional sozinho,

cítrico ou sulfâmico, carregar o ácido sulfúrico primeiro seguido por um ácido multifuncional requer uma quantidade menor do ácido total para temperar a reação cruzada e ajustar o pH para aproximadamente 4. Conforme demonstrado

5 pelo módulo de cisalhamento complexo, $|G^*|$, os dados, o uso de dois ácidos produziu filmes que foram tão flexíveis ou até mesmo mais flexíveis em comparação com os ácidos cítrico ou sulfâmico sozinhos. Isso pode ser benéfico para o processo de crepagem sob condições de baixa umidade.

10 Exemplo 7

Efeito da temperatura de cura.

Esse exemplo demonstra como a adesividade de várias composições adesivas é afetada pela temperatura de cura do filme. O método de teste de

15 adesividade é o mesmo do exemplo 3, exceto que a temperatura de cura do filme variou de 60 a 100° C. A temperatura de cura do filme mais elevada resulta em um filme adesivo mais seco antes da folha ser aplicada. Uma temperatura de cura do filme mais elevada e um filme mais seco representam

20 condições encontradas durante a crepagem com baixa umidade. Se o filme estiver muito seco ou se não for facilmente reumidecível, ele pode não ser liso o suficiente para interagir com a folha de celulose úmida, o que é desfavorável para o desenvolvimento da adesão.

25

Os dados da Tabela 5 e da FIG. 3 mostram que o adesivo de PAE acidificado com ácido sulfúrico perde sua adesão rapidamente à medida que a temperatura aumenta de 60 a 80 e para 100° C. Ao contrário,

o adesivo de PAE acidificado com ácido cítrico ou com uma mistura de ácidos sulfúrico e cítrico, ganha adesão à medida que a temperatura aumenta de 60 para 80° C e, então diminui na temperatura de cura de 100° C, mas o nível de adesão a 100° C é ainda maior do que a 60° C.

5 Esse comportamento demonstra que os adesivos de PAE preparados com ácido cítrico devem ser toleráveis a condições de pouca umidade e podem exibir uma janela operacional mais ampla com relação à umidade e às variações de temperatura em comparação com os adesivos convencionais preparados com ácido sulfúrico.

10 A adesão da PAE acidificada com ácido cítrico pode ser melhorada adicionalmente adicionando-se um modificador de poliol exemplificado pelo glicerol.

Tabela 5

Nº da Amostra	Polímero	Ácido	Modificador	Temp. de cura do filme (°C)	Força de Adesão (g/in)	
					Média	Desvio
5A	PAE-4	Sulfúrico	Nenhum	60	220	28
				70	114	23
				80	67	9
				100	28	6
5B	PAE-4	Cítrico	Nenhum	60	75	6
				80	574	53
				100	396	38
5C	PAE-4	Sulfúrico + Cítrico	Nenhum	60	165	26
				80	373	32
				100	270	48
5D	PAE-4	Sulfúrico + Cítrico	Glicerol a 1%	60	206	25
				70	493	39
				80	806	53
				100	274	32

Mudanças podem ser feitas na
15 composição, operação e organização do método da invenção descrito aqui sem fugir do conceito e do escopo da invenção conforme definidos nas reivindicações.

Enquanto essa invenção pode
ser aplicada de muitas formas diferentes, são apresentadas
20 nos desenhos e descritas detalhadamente aqui aplicações

preferidas específicas da invenção. A presente revelação é uma exemplificação dos princípios da invenção e não pretende limitar a invenção às aplicações particulares ilustradas. Além do mais, a invenção abrange qualquer combinação
5 possível de algumas ou de todas as diversas aplicações descritas aqui. Todas as patentes, solicitações de patente e referências mencionadas aqui são incorporadas aqui como referência, na íntegra.

A revelação acima pretende ser
10 ilustrativa e não exaustiva. Essa descrição sugerirá muitas variações e alternativas para alguém com habilidade comum dessa técnica. Todas essas alternativas e variações pretendem ser incluídas dentro do escopo das reivindicações onde o termo "compreendendo" signifique "incluindo, mas não
15 se limitando a". Aqueles familiarizados com a técnica podem reconhecer outros equivalentes às aplicações específicas descritas aqui, cujos equivalentes também pretendem ser abrangidos pelas reivindicações.

Isso completa a descrição das
20 aplicações preferidas e alternativas da invenção. Aqueles com habilidade na técnica podem reconhecer outros equivalentes à aplicação específica descrita aqui, cujos equivalentes também pretendem ser abrangidos pelas reivindicações anexas.

REIVINDICAÇÕES

1. "COMPOSIÇÃO DE ADESIVOS PARA
CREPAGEM", compreendendo uma resina de poliaminoamida
epihaloidrina acidificada com um ácido multifuncional tendo
5 dois grupos funcionais, o primeiro grupo funcional
selecionado de carboxila e sulfonila e o segundo grupo
funcional selecionado de carboxila, sulfonila, hidroxila,
lactona, fenol, amina ou heterociclo; caracterizada por as
resinas de poliaminoamida epihaloidrina serem preparadas
10 reagindo uma poliaminoamida preparada reagindo um ou mais
derivados de ácido dicarboxílico alifático ou aromático com
uma ou mais poliaminas polialquilenas em uma razão molar de
0.8:1 a 1.4:1 com 0.01 a 1.8 equivalentes molares de
epihaloidrina, com base nos grupos aminos secundários da
15 poliaminoamida; em que as resinas de poliaminoamida
epihaloidrina têm um peso molecular ponderal médio de 10.000
a 5.000.000 daltons; em que a epihaloidrina é opcionalmente
epicloridrina; em que a poliaminoamida é o produto da reação
de dietilenotriamina e um derivado do ácido dicarboxílico
20 selecionado de ácido adípico, ácido glutárico, mistura de
glutarado de dimetila com adipato de dimetila éster dibásico,
glutarato de dimetila e adipato de dimetila ou uma mistura
dos mesmos; e em que as resinas de poliaminoamida
epihaloidrina são preparadas reagindo a poliaminoamida com
25 0.1 a 0.3 equivalentes molares de epicloridrina, com base nos
grupos de aminos secundários da poliaminoamida.

2. "COMPOSIÇÃO DE ADESIVOS PARA
CREPAGEM", de acordo com a reivindicação número 1,

caracterizada por a resina de poliaminoamida epihaloidrina ser um terpolímero de ácido adípico, dietilenotriamina e epicloridrina.

3. "COMPOSIÇÃO DE ADESIVOS PARA
5 CREPAGEM", de acordo com a reivindicação número 1, caracterizada por um ácido multifuncional é selecionado de oxálico, malônico, succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, azelaico, sebácico, ftálico, isoftálico, tereftálico, cítrico, isocítrico, aconítico, carbalílico,
10 glicólico, láctico, málico, tartárico, glucônico, maleico, fumárico, ascórbico, aspártico glutâmico, 4-hidroxibenzoico, 2,4-dihidroxibenzóico, sulfâmico, metanossulfônico, 4-toluenossulfônico, xilenossulfônico, fenolsulfônico.

4. "COMPOSIÇÃO DE ADESIVOS PARA
15 CREPAGEM", de acordo com a reivindicação número 1, caracterizada por o primeiro e o segundo grupo funcional não serem o mesmo tipo de grupo.

5. "COMPOSIÇÃO DE ADESIVOS PARA
CREPAGEM", de acordo com a reivindicação número 1,
20 caracterizada por compreender ainda um ou mais ácidos minerais selecionados de sulfúrico, hidrocloreico, nítrico, fosfórico, bórico, hidrofluórico, preferivelmente de sulfúrico ou fosfórico, mais preferivelmente ácido sulfúrico e em que uma razão molar de ácido mineral para ácido multifuncional é
25 opcionalmente de 0.01 a 99, preferivelmente de 0.1 a 1.0, mais preferivelmente a razão de 0.2 a 0.5.

6. "COMPOSIÇÃO DE ADESIVOS PARA
CREPAGEM", de acordo com a reivindicação número 1,

5 7. "MÉTODO DE CREPAGEM", um
método de crepar uma teia de papel caracterizado por
compreender os passos de: a) aplicar a um cilindro de crepagem
rotativo uma composição de acordo com qualquer uma das
reivindicações de 1 a 6; b) pressionar a teia de papel contra
10 o cilindro de crepagem para efetuar adesão da teia de papel
ao cilindro de crepagem; c) desalojar a teia de papel do
cilindro de crepagem com uma lâmina raspadora.

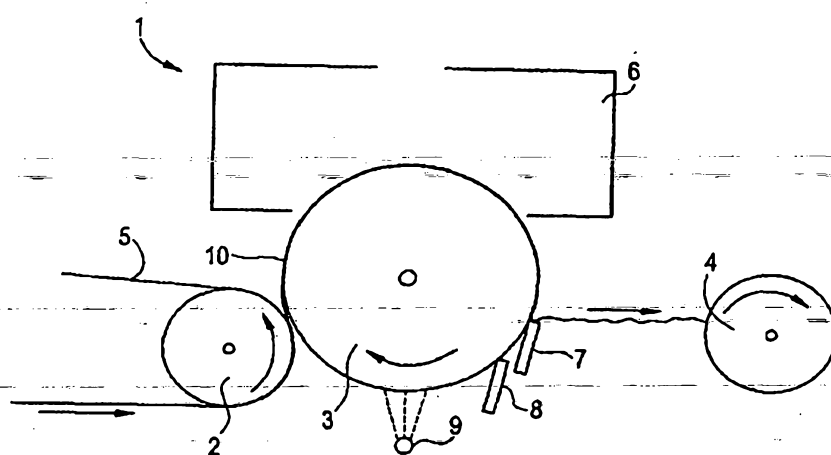


FIG.1

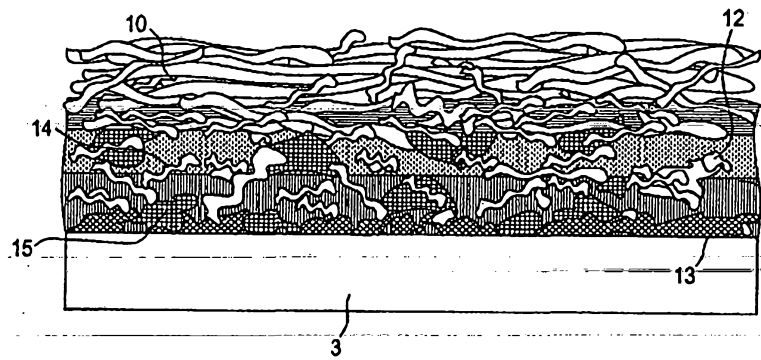


FIG.2

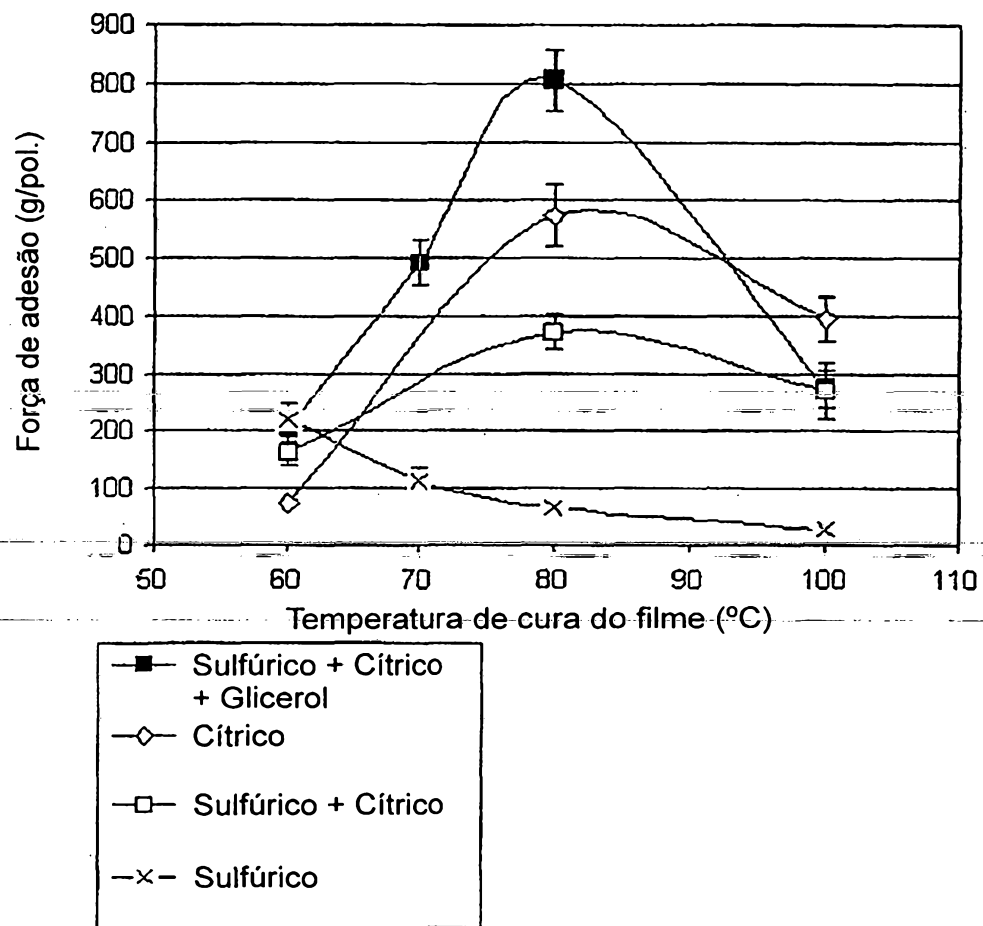


FIG.3