

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 865 733**

51 Int. Cl.:

D21H 27/40 (2006.01)

D21H 19/74 (2006.01)

D21H 27/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.10.2013 PCT/US2013/065706**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.05.2014 WO14066176**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.10.2013 E 13848296 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.03.2021 EP 2909374**

54 Título: **Nuevos adhesivos de crepado y métodos de seguimiento y control de su aplicación**

30 Prioridad:

22.10.2012 US 201213656793

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

15.10.2021

73 Titular/es:

**NALCO COMPANY (100.0%)
1601 West Diehl Road
Naperville, IL 60563, US**

72 Inventor/es:

**FURMAN, GARY S.;
WEI, MINGLI;
SU, WINSTON;
KALEY, CHRISTOPHER D.;
CASTRO, DAVID J. y
GRIGORIEV, VLADIMIR**

74 Agente/Representante:

SÁNCHEZ SILVA, Jesús Eladio

ES 2 865 733 T3

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

DESCRIPCIÓN

Nuevos adhesivos de crepado y métodos de seguimiento y control de su aplicación

5 Antecedentes de la invención

Esta invención se refiere en general a un método de crepado de productos de papel en donde se adhiere una banda de papel a un cilindro de crepado mediante el uso de composiciones de poli (vinilamina/vinilformamida) que tienen un pH de 6,5 a 8. Las propiedades convenientes de la tela, que incluyen suavidad, volumen, estiramiento y absorbencia, se logran típicamente por medio de un cilindro secador Yankee calentado con vapor y una cuchilla raspadora. Un tejido de fibra húmeda se deshidrata en gran medida en la línea de contacto del rodillo de presión. En este punto, la hoja se transfiere a la superficie Yankee y tiene una consistencia de 35–90 %. La hoja se seca más en el cilindro Yankee caliente hasta una consistencia típica de 90–98 % y se elimina con una cuchilla raspadora. La acción mecánica de la cuchilla resulta en una ruptura de las uniones fibra - fibra y la formación de una estructura de micro pliegues dentro de la hoja. Este proceso se conoce como crepado.

Para desarrollar el crepé, la banda de papel se debe adherir a la superficie del secador Yankee. La adherencia se proporciona mediante la aplicación de un adhesivo a la secadora. Los adhesivos Yankee más comunes son polímeros sintéticos como poliaminoamidas, poliamidas, poliaminas, alcoholes polivinílicos, acetatos de polivinilo, poliácridamidas y poliéteres. Se usan varios compuestos de bajo peso molecular para modificar las propiedades del revestimiento Yankee. Algunos ejemplos de composiciones de materia, aparatos y métodos útiles con papel crepado se describen en las Patentes de Estados Unidos 5,374,334, 5,994,449, 6,663,942, 5,660,687, 6,207,011, solicitudes de patentes internacionales 2006/048131 A1 y 2007/005577 A2, y solicitudes de publicaciones de patentes de Estados Unidos 2005/0028954, 2005/0245669, y 2005/0006040.

Un recubrimiento Yankee superior debe formar una película que proporcione una buena adherencia para un crepado eficiente, y que también sea uniforme, duradero y suave. La uniformidad del recubrimiento es fundamental no solo para un crepado consistente que afecta la calidad de la hoja producida, sino también para una cobertura uniforme de la superficie Yankee para evitar el desgaste prematuro del cilindro y la cuchilla. La durabilidad es una característica de la estabilidad del recubrimiento en la superficie Yankee, particularmente en la línea de contacto del rodillo de presión. Si el revestimiento se limpia fácilmente, no protege el cilindro Yankee y provoca un desgaste excesivo de la hoja de crepado. Un revestimiento duro provoca vibraciones de la hoja, lo que da como resultado un desgaste de la hoja y un crepado no uniforme. Se prefiere un revestimiento suave, pero duradero.

Las poliaminoamidas reticuladas con epíclorhidrina (PAE) son los adhesivos más utilizados en la práctica comercial por un amplio margen. Dependiendo del grado y las condiciones de crepado, la adherencia, durabilidad y suavidad del recubrimiento se pueden ajustar a un nivel apropiado mediante el uso de combinaciones de resinas PAE que tienen varios pesos moleculares y/o modificadores tales como aceites de liberación, tensioactivos, humectantes, fosfatos, etc. Sin embargo, la aplicabilidad de las resinas PAE no es universal y no siempre funcionan para todos los grados y condiciones de la tela. El problema más común al que se enfrentan los adhesivos PAE es su tendencia a acumularse en el secador Yankee, lo que a veces se denomina recubrimiento "duro". Esto da como resultado una vibración en la hoja que causa picos o agujeros en la hoja y resulta en roturas de la hoja y tiempo de inactividad de la máquina. Además, aunque las cantidades de epi y subproductos de epi son muy bajas en los adhesivos PAE modernos, la industria prefiere usar adhesivos que no sean epi si existiera una alternativa. Sin embargo, otras alternativas que no son epi, que incluyen alcoholes polivinílicos, acetatos de polivinilo, poliácridamidas y poli éteres, también tienen deficiencias con respecto a las propiedades de recubrimiento que proporcionan, ya que no existe una combinación óptima de durabilidad, suavidad, adhesión y uniformidad del recubrimiento. Por consiguiente, existe una necesidad continua de mejorar las composiciones adhesivas de crepado.

El documento US 2007/000631 A1 describe un método de crepado de una banda de papel que comprende a) la aplicación a un cilindro de crepado giratorio de una composición adhesiva que tiene un pH de 6,5 a 8 y que comprende uno o más polímeros de vinilamina/N-vinil formamida compuestos de 10 a 99 moles porcentaje de monómero de vinilamina y 90 a 1 por ciento en moles de monómero de N-vinilformamida; b) la presión de la banda de papel contra el cilindro de crepado para efectuar la adhesión de la banda de papel al cilindro de crepado; y c) eliminación de la banda de papel del cilindro de crepado con una cuchilla raspadora.

El documento US 7,902,312 B2 describe varios aductos de adición de Michael de vinilaminas con compuestos alfa, beta - insaturados de alquil carbonilo que incluyen amidas, ésteres y ácidos, particularmente acrilamida. Además, se describe un proceso para la producción de estos aductos de adición de Michael. Estos aductos son generalmente útiles en la fabricación de papel y son particularmente útiles como aditivos de resistencia en seco para la fabricación de productos de cartón mediante el uso de una máquina de fabricación de papel.

Resumen

Al menos una modalidad de la invención está dirigida a un método para crear una banda de papel. El método comprende: a) preparar una composición adhesiva que tenga un pH de entre 6,5 y 8 y que comprende uno o más

5 polímeros de vinilamina/N-vinil formamida que comprenden del 10 al 99 por ciento en moles de monómero de vinilamina y del 90 al 1 por ciento en moles de monómero de N-vinil formamida, poner en contacto del alcohol polivinílico en forma seca con el polímero a una temperatura inferior a 80 °C, mantener el alcohol polivinílico y el polímero a una temperatura de entre 90-95 °C hasta que el alcohol polivinílico se disuelva completamente en una solución, b) aplicar la composición del adhesivo a un cilindro de crepado, c) presionar la banda de papel contra el cilindro de crepado para efectuar la adhesión de la banda de papel al cilindro de crepado; y d) eliminar la banda de papel del cilindro de crepado con una cuchilla raspadora.

10 La banda de papel puede ser secada previamente y movida sobre una correa TAD antes de su presión contra el cilindro. El pH de la composición puede estar entre 7 y 7,5. La fuerza de adherencia al pelado del polímero puede ser al menos un 20 % mayor que la del mismo polímero que no ha reaccionado con un ácido halogenado. La composición que comprende además al menos un agente adicional seleccionado de la lista que consta de: plastificantes, humectantes, estabilizadores oxidativos, fosfatos inorgánicos, fosfatos orgánicos, agentes de liberación, lubricantes, agentes de control de la corrosión, y cualquier combinación de los mismos. El método puede comprender además las etapas de añadir un trazador fluorescente inerte a la composición y detectar la fluorescencia en el cilindro de crepado para determinar la cantidad de polímero, y/o uno o más agentes adicionales que se unen realmente al cilindro.

20 El polímero puede estar reticulado con otro polímero seleccionado de la lista que consta de: alcohol polivinílico, acetato de polivinilo, polímeros que contienen alcohol vinílico, polímeros que contienen acetato de vinilo, poliaminoamidas, poliamidas, poliaminas, poliaminoamidas reticuladas, polietileniminas, poliacrilamida, poliacrilamida glioxilada, poliacrilatos, polimetilmetacrilatos, almidones, carboximetilcelulosa, poliéteres, copolímeros de vinilamina/acrilamida, copolímeros de vinilamina/acrilato, polivinilpirrolidonas, proteínas sintéticas, proteínas naturales, y cualquier combinación de los mismos. La reticulación puede ser lograda con un agente de reticulación seleccionado de la lista que consiste en epihalohidrinadas, dialdehídos diglicidil éteres, y cualquier combinación de los mismos.

25 El polímero puede ser un copolímero que también contiene las unidades sustituyentes de otro polímero seleccionado de la lista que consta de: alcohol polivinílico, acetato de polivinilo, polímeros que contienen alcohol vinílico, polímeros que contienen acetato de vinilo, poliaminoamidas, poliamidas, poliaminas, poliaminoamidas reticuladas, polietileniminas, poliacrilamida, poliacrilamida glioxilada, poliacrilatos, polimetilmetacrilatos, almidones, carboximetilcelulosa, poliéteres, copolímeros de vinilamina/acrilamida, copolímeros de vinilamina/acrilato, polivinilpirrolidonas, proteínas sintéticas, proteínas naturales, y cualquier combinación de los mismos.

35 La composición puede comprender una mezcla de dos o más polímeros de vinilamina/N-vinil formamida, donde sea al menos uno de los polímeros un polímero de bajo peso molecular y al menos uno de los polímeros un polímero de alto peso molecular o puede comprender una mezcla de dos o más polímeros de vinilamina/N-vinil formamida, donde al menos uno de los polímeros tenga un P_M de 2000 a 2 000 000 y al menos uno de los polímeros tenga un P_M de 1000 a 200 000.

40 Al menos una modalidad de la invención está dirigida a un método de preparación de una composición de materia, el método que comprende las etapas de: proporcionar alcohol polivinílico en forma seca, proporcionar un polímero acuoso de vinilamina/N-vinil formamida como se define en la presente, puesta en contacto el alcohol polivinílico con el polímero a una temperatura de menos de 80 °C, mantener el alcohol polivinílico y el polímero a una temperatura de entre 90-95 °C hasta que el alcohol polivinílico se disuelva completamente en una solución, y permitir que la solución se enfríe por debajo de 80 °C. El método puede comprender además la etapa de adición, después de que la solución se haya enfriado al menos un elemento seleccionado de la lista que consta de: polioles solubles en agua, modificadores, poliglicerol, conservantes, aditivos funcionales, agua y cualquier combinación de los mismos.

Descripción detallada de la invención

50 Las siguientes definiciones se proporcionan para determinar cómo se deben interpretar los términos usados en esta solicitud y, en particular, cómo se deben interpretar las reivindicaciones. La organización de las definiciones es solo por conveniencia y no se pretende limitar ninguna de las definiciones a ninguna categoría en particular.

55 "*A granel*" significa la inversa de la densidad de una banda de papel de tela y se expresa comúnmente en unidades de cm^3/g . Es otra parte importante del rendimiento real y percibido de las bandas de papel de tela. Las mejoras en el volumen generalmente se suman a la percepción absorbente, similar a una tela. Una parte del volumen de una banda de papel de tela se imparte mediante crepado.

60 "*Copolimerizado*" significa la formación de una cadena polimérica distinta que tiene al menos dos tipos distintos de unidades sustituyentes e incluye, pero no se limitan a copolímeros alternos, copolímeros periódicos, copolímeros estadísticos, copolímeros aleatorios, copolímeros de bloque, terpolímeros, copolímeros de estéreo bloque, y copolímeros de injerto.

"*Reticulado*" significa al menos una cadena polimérica distinta de unidades sustituyentes que está unida químicamente a otra cadena polimérica distinta de unidades sustituyentes.

65 "*Estructura de crepé*" significa los pliegues y costuras presentes en un producto de papel que se ha sometido a un proceso de crepado.

"*Cuchilla raspadora*" significa una cuchilla que está dispuesta adyacente a otra pieza de equipo de manera que la

cuchilla raspadora puede ayudar a eliminar de esa pieza de equipo un material que está dispuesto sobre ella. Las cuchillas raspadoras se usan comúnmente en muchas industrias diferentes para muchos propósitos diferentes, como, por ejemplo, su uso para ayudar a eliminar el material de una pieza de equipo durante un proceso. Los ejemplos de materiales incluyen, pero no se limitan a, bandas de papel de tela, bandas de papel, pegamento, acumulación residual, brea, y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de equipos incluyen, pero no se limitan a, tambores, platos, secadores Yankee, y rollos. Las cuchillas raspadoras se utilizan comúnmente en la fabricación de papel, la fabricación de telas no tejidas, la industria del tabaco, y en los procesos de impresión, revestimiento y adhesivos. En ciertos casos, se hace referencia a las cuchillas raspadoras por nombres que reflejan al menos uno de los propósitos para los que se utiliza la cuchilla.

"Fibra" significa una partícula alargada que tiene una longitud aparente que excede en gran medida su ancho aparente. Más específicamente, y como se usa en la presente, fibra se refiere a tales fibras adecuadas para un proceso de fabricación de papel.

"Polímero de alto peso molecular" significa un polímero con un peso molecular promedio en peso superior a 200 000.

"Humectante" significa una sustancia que tiene afinidad por el agua con acción estabilizadora sobre el contenido de agua de un material, un humectante mantiene el contenido de humedad causado por las fluctuaciones de humedad dentro de un rango estrecho, los humectantes incluyen, pero no se limitan a polioles solubles en agua de bajo peso molecular tales como polietilenglicol, propilenglicol, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, glicerol, y poliglicerol tales como los descritos en la patente de Estados Unidos 8,101,045.

"Polímero de bajo peso molecular" significa un polímero con un peso molecular promedio de 1000 a 200 000.

"Modificado por reacción" significa estar tan afectado por una reacción química que dos o más elementos se unen covalentemente entre sí.

"Producto de papel u hoja de papel" significa cualquier estructura fibrosa formada en un producto final de un proceso de fabricación de papel tradicional, pero no necesariamente, que comprenda fibras de celulosa. Los ejemplos de dichos productos finales incluyen, pero no se limitan a, telas faciales, papel de tela para baño, servilletas de mesa, papel de copia, papel de impresora, papel de escribir, papel de cuaderno, periódico, cartulina, papel para carteles, papel bond, cartón y similares.

"Proceso de fabricación de papel" significa uno o más procesos para convertir materias primas en productos de papel y que incluye, pero no se limitan a uno o más pasos tales como pulpa, digestión, refinado, secado, calandrado, prensado, crepado, deshidratación, y blanqueo.

"Polialquilenpoliamina" son compuestos orgánicos que tienen dos grupos amina primaria (-NH₂) y al menos un grupo amina secundaria donde los átomos de nitrógeno amino están unidos por grupos alquilenos, siempre que no haya dos átomos de nitrógeno unidos a los mismos átomos de carbono. Las polialquilen poliaminas incluyen dietilentriamina (DETA), trietilentetraamina (TETA), tetraetilenpentaamina (TEPA), dipropilentiamina, y similares.

"Plastificante" significa una sustancia que cuando se agrega a un material provoca un aumento en la flexibilidad y trabajabilidad de ese material, a menudo como resultado de la disminución de la temperatura de transición vítrea de ese material.

"PVA" significa poli (vinilamina/vinilformamida).

"PVOH" significa alcohol polivinílico.

"Auxiliar de liberación" significa una composición de materia, que reduce las propiedades adhesivas de otra composición con la que entra en contacto, a menudo incluye un tensioactivo y puede ser de base aceitosa o no aceitosa.

"Control de la hoja", como se usa en la presente, se refiere a la falta de vibraciones, turbulencia, volteo de los bordes, aleteo o tejido de la banda que dan como resultado una pérdida de control a velocidades más altas.

"Suavidad" significa la sensación táctil que percibe el consumidor cuando sostiene un producto en particular, lo frota sobre su piel o lo arruga en su mano. Esta sensación táctil es proporcionada por una combinación de varias propiedades físicas. Una de las propiedades físicas más importantes relacionadas con la suavidad, se considera que es, por los expertos en la técnica, la rigidez de la banda de papel a partir de la cual se fabrica el producto. La rigidez, a su vez, generalmente se considera que depende directamente de la resistencia de la banda.

"Resistencia" significa la capacidad del producto, y sus redes constituyentes, para mantener la integridad física y resistir el desgarro, estallado y triturado bajo las condiciones de uso.

"STP" significa temperatura y presión estándar, se aproxima a la temperatura de congelación del agua y la presión atmosférica al nivel del mar, STP es 0 °C (32 °F o 273 Kelvin) y 1 atm (101 335 kPa, 14,7 PSI, 760 mmHg, 760 Torr, o de otro modo denominado 1 bar para el etiquetado de manómetros).

"Banda de papel de tela, banda de papel, banda, hoja de papel, hoja y producto de papel" todas significan hojas de papel fabricadas mediante un proceso que comprende las etapas de formación de una materia prima acuosa para la fabricación de papel; depósito de esta materia prima sobre una superficie foraminosa, tal como un alambre Fourdrinier, y eliminación del agua de la materia prima por gravedad, por drenaje asistido por vacío o por medios de evaporación (por ejemplo, TAD). En la etapa final del proceso, las características de textura convenientes se imparten al papel mediante un proceso de crepado que comprende: a) aplicación de una composición adhesiva a la superficie de un cilindro de crepado; b) adhesión de una banda celulósica al cilindro de crepado y; c) eliminación de la banda adherida del cilindro de crepado con una cuchilla raspadora.

La banda de papel de tela puede estar compuesta de varios tipos de fibras naturales y sintéticas que incluyen pulpas de madera de tipos químicos y mecánicos, fibras vegetales, fibras recicladas y fibras sintéticas tales como polipropileno. La banda de papel de tela también puede estar compuesta de cargas particuladas, tales como arcilla de

caolín, dióxido de titanio y/o carbonato de calcio.

"TAD" significa a través del proceso de secado al aire, un proceso en el que una hoja de papel moldeada se transporta junto con una tela u otro material a través de la cinta a través del cual puede pasar aire caliente para efectuar el secado. Este proceso permite secar la hoja mientras se conserva su volumen y suavidad.

En el caso de que las definiciones anteriores o una descripción indicada en otra parte de esta solicitud sea inconsistente con un significado (explícito o implícito) que se usa comúnmente, en un diccionario, o indicado en una fuente incorporada por referencia en esta solicitud, se entiende que la solicitud y los términos de las reivindicaciones, en particular, se interpretan de acuerdo con la definición o descripción en esta solicitud, y no de acuerdo con la definición común, la definición del diccionario o la definición incorporada por referencia. A la luz de lo anterior, en el caso de que un término solo se pueda entender si es interpretado por un diccionario, si el término está definido por la Enciclopedia Kirk-Othmer de Tecnología Química, 5ta Edición, (2005), (Publicado por Wiley, John & Sons, Inc.) esta definición controlará cómo se definirá el término en las reivindicaciones.

Al menos en una modalidad de la invención está dirigida a un método de crepado de productos de papel en donde una banda de papel se adhiere a un cilindro de crepado mediante el uso de una composición como se describe en este documento.

En al menos una modalidad, antes de la aplicación al cilindro de crepado, la banda se seca previamente en una cinta TAD para mejorar aún más el volumen y la suavidad del papel de tela. Los sistemas TAD se describen en las Patentes de Estados Unidos 3 994 771, 4 102 737, 4 529 480, 5 048 589, 3 301 746 y 3 905 863. Debido a que el TAD seca previamente la banda, la composición es aún más efectiva. Los métodos y composiciones descritos en esta invención se pueden usar para el aumento de la adhesión de la hoja de papel de tela al Yankee en el proceso TAD. El menor contenido de humedad de la hoja presecada TAD y las temperaturas más altas de la superficie Yankee crean condiciones más difíciles para que el adhesivo Yankee funcione bien. Estas condiciones cálidas y secas provocan una pérdida de propiedades adhesivas. Como resultado las composiciones de la técnica anterior son ineficaces cuando se usan en tales condiciones. Sin embargo, las composiciones de esta invención muestran un comportamiento mejorado en estas difíciles condiciones.

En al menos una modalidad, los polímeros de vinilamina/N-vinilformamida se preparan mediante polimerización de N-vinilformamida en condiciones de formación de radicales libres seguida de hidrólisis ácida o básica de una parte de los grupos amida a grupos amina. Mediante el control de la estequiometría del agente hidrolizante, es posible la preparación de polímeros de vinilamina/N-vinilformamida que contienen la relación conveniente de vinilamina/vinilformamida. En al menos una modalidad, la preparación de polímeros de vinilamina/N-vinil formamida se realiza de acuerdo con el método que se describe en la Patente de Estados Unidos 5 374 334 y las referencias citadas en la presente. Al menos una manera de preparación de las dispersiones estables de polímeros de vinilamina/N-vinil formamida en solución salina acuosa se describen en las Patentes de Estados Unidos 6,426,383 y 6,894,110. Los polímeros de vinilamina/N-vinilformamida también están disponibles comercialmente de BASF, Mount Olive, NJ bajo el nombre comercial Lupamin.

El pH de los polímeros de vinilamina/N-vinil formamida se puede ajustar al intervalo conveniente de 6,5 a 8 mediante la adición de ácido. Los ácidos representativos incluyen sulfúrico, clorhídrico, fosfórico, fórmico, acético, y similares. En una modalidad, el ácido se selecciona entre ácido sulfúrico y ácido fórmico.

En una modalidad, los polímeros de vinilamina/N-vinil formamida tienen un peso molecular promedio de 100 000 a 500 000 Dalton.

En una modalidad, los polímeros de vinilamina/N-vinilformamida están compuestos de 20 a 80 por ciento en moles de monómero de vinilamina y 20 a 80 por ciento en moles de monómero de N-vinilformamida.

En una modalidad, la composición de polímero de vinilamina/N-vinil formamida tiene un pH de 7 a 7,5.

En una modalidad, los polímeros de vinilamina/N-vinil formamida tienen un peso molecular promedio de 300 000 a 400 000 Dalton.

En al menos una modalidad esta invención es una composición polimérica que tiene un pH de 6,5 a 8 que comprende uno o más polímeros de vinilamina/N-vinilformamida compuestos de 10 a 99 por ciento en moles de monómero de vinilamina y 90 a 1 por ciento en moles de monómero de N-vinilformamida en donde los polímeros de vinilamina/N-vinil formamida se hacen reaccionar con 1 a 10 por ciento, en base a los activos poliméricos, de uno o más reticulantes en donde los reticulantes contienen al menos un grupo epóxido y no halógenos.

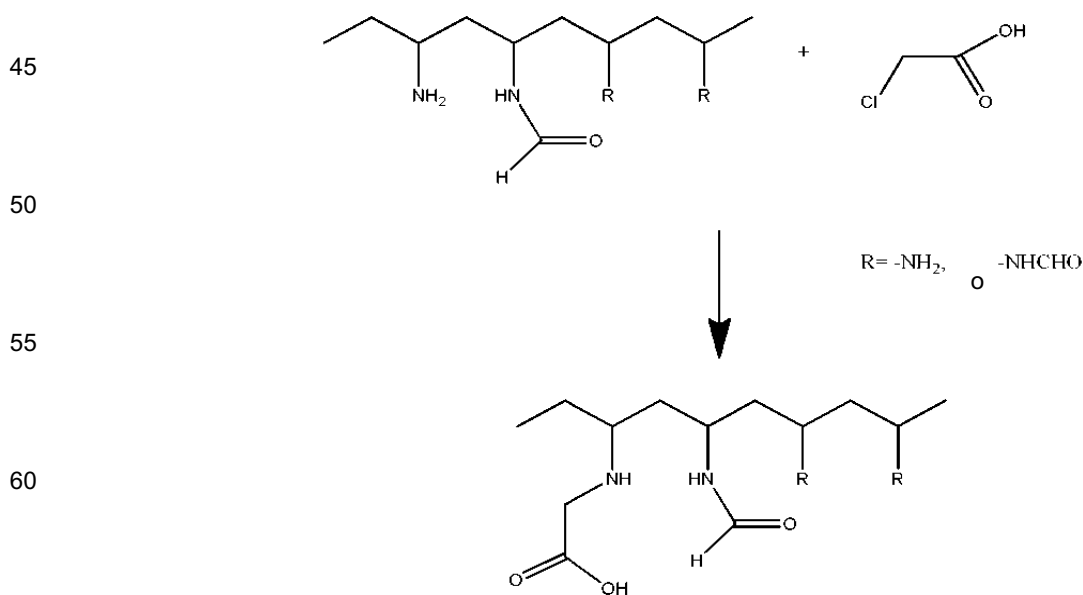
La composición comprende una mezcla de un polímero PVA con alcohol polivinílico en forma seca. En al menos una modalidad la mezcla comprende uno o más de: PVA en forma líquida mezclado con PVOH en forma seca, PVA en forma seca mezclado con PVOH seco, y cualquier combinación de los mismos.

- 5 En al menos una modalidad, la composición comprende polímero de PVA que está reticulado con otro polímero seleccionado de la lista que consta de: alcohol polivinílico, acetato de polivinilo, polímeros que llevan alcohol vinílico, polímeros que llevan acetato de vinilo, poliaminoamidas, poliamidas, poliaminas, poliaminoamidas reticuladas, polietileniminas, poliacrilamida, poliacrilamida glioxilada, poliacrilatos, polimetilmetacrilatos, almidones, carboximetilcelulosa, poliéteres, copolímeros de vinilamina/acrilamida, copolímeros de vinilamina/acrilato, polivinilpirrolidonas, proteínas sintéticas, proteínas naturales, y cualquier combinación de los mismos.
- 10 En al menos una modalidad, la reticulación se consigue con un agente de reticulación seleccionado de la lista que consiste en epihalohidrinan, dialdehídos diglicidil éteres, polietilenglicol diglicidil éter, trimetilolpropano triglicidil éter, glicerol propoxilato triglicidil éter, glicerol triglicidil éter, *N, N* - diglicidililanilina, tris (2,3 - epoxipropil) isocianurato y similares, y cualquier combinación de los mismos.
- 15 En al menos una modalidad, la reacción con reticulantes se logra mediante el calentado de una solución acuosa de los polímeros de vinilamina/*N*-vinil formamida y la cantidad conveniente de reticulante a una temperatura de 20 °C a 100 °C.
- 20 En al menos una modalidad, los polímeros de vinilamina/*N*-vinilformamida que reaccionan con los reticulantes se componen de 30 a 99 por ciento en moles de monómero de vinilamina y 70 a 1 por ciento en moles de monómero de *N*-vinilformamida.
- 25 En al menos una modalidad, los polímeros de vinilamina/*N*-vinilformamida que reaccionan con los reticulantes están compuestos de 85 a 95 por ciento en moles de monómero de vinilamina y 15 a 5 por ciento en moles de monómero de *N*-vinilformamida.
- 30 En al menos una modalidad, los polímeros de vinilamina/*N*-vinil formamida que reaccionan con los reticulantes tienen un peso molecular promedio de 10 000 a 100 000 Dalton.
- 35 En al menos una modalidad, los polímeros de vinilamina/*N*-vinil formamida que reaccionan con los reticulantes tienen un peso molecular de 30 000 a 60 000 Dalton.
- 40 En al menos una modalidad, los reticulantes se seleccionan de polietilenglicol diglicidil éter (PEGDGE) y trimetilolpropano triglicidil éter (TMPTE).
- 45 En al menos una modalidad, la composición comprende polímero PVA que es un copolímero que también contiene las unidades sustituyentes de otro polímero seleccionado de la lista que consiste en: alcohol polivinílico, acetato de polivinilo, polímeros que llevan alcohol vinílico, polímeros que llevan acetato de vinilo, poliaminoamidas, poliamidas, poliaminas, poliaminoamidas reticuladas, polietileniminas, poliacrilamida, poliacrilamida glioxilada, poliacrilatos, polimetilmetacrilatos, almidones, carboximetilcelulosa, poliéteres, copolímeros de vinilamina/acrilamida, copolímeros de vinilamina/acrilato, polivinilpirrolidonas, proteínas sintéticas, proteínas naturales, y cualquier combinación de los mismos.
- 50 En al menos una modalidad, la composición comprende un agente adicional seleccionado de la lista que consta de: plastificantes, humectantes, estabilizadores oxidativos, fosfatos inorgánicos, fosfatos orgánicos, agentes de liberación, lubricantes, agentes de control de la corrosión, y cualquier combinación de los mismos.
- 55 En al menos una modalidad, la composición comprende un agente de rastreo fluorescente. Esto permite la determinación de si el agente adicional que se añade a la composición acaba en el cilindro de crepado y en qué cantidad. El uso del agente trazador fluorescente comprende las etapas de: a) adición de una cantidad conocida de trazador fluorescente inerte a una cantidad conocida de PVA y/o agente adicional, b) aplicación del agente a un cilindro de crepado; c) uso de un fluorómetro para medir la señal fluorescente de dicho trazador fluorescente inerte en dicho cilindro de crepado; d) uso de la señal fluorescente de dicho trazador fluorescente inerte para determinar la cantidad de trazador fluorescente inerte presente en dicho cilindro de crepado; e) correlación de la cantidad de trazador fluorescente inerte presente en dicho cilindro de crepado con la cantidad de PVA y/o agente en el cilindro de crepado; f) comparación de la cantidad de PVA y/o agente en el cilindro de crepado con la cantidad conveniente de agente que se supone que está presente en dicho cilindro de crepado; y opcionalmente g) ajuste de la cantidad de agente presente en dicho cilindro de crepado, en base a la señal fluorescente medida de dicho trazador fluorescente inerte. En al menos una modalidad, el agente de rastreo fluorescente es del tipo descrito y/o se usa de acuerdo con los métodos descritos en la Patente de Estados Unidos 7,048,826.
- 60 El significado del término "inerte", como se usa en la presente, es que un trazador fluorescente inerte no se ve afectado apreciable o significativamente por ninguna otra química en el material de crepado o la superficie metálica de dicho cilindro de crepado. Para cuantificar lo que se entiende por "no afectado apreciable o significativamente", esta afirmación significa que un compuesto fluorescente inerte no tiene más de un 10 % de cambio en su señal fluorescente, en condiciones que normalmente se encuentran en cilindros de crepado con una o más composiciones de crepado presentes en la superficie.
- 65

El trazador fluorescente inerte adecuado incluye, pero no se limita a, sal disódica del ácido 1,5-naftalenodisulfónico (1,5-NDSA), ácido 2-amino-1-naftalenosulfónico, ácido 5-amino-2-naftalenosulfónico, 4-amino- Ácido 3-hidroxil-1-naftalenosulfónico, ácido 6-amino-4-hidroxil-2-naftalenosulfónico, ácido 7-amino-1,3-naftalenodisulfónico, sal de potasio, ácido 4-amino-5-hidroxi-2,7-naftalenodisulfónico, ácido 5-dimetilamino-1-naftalenosulfónico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, sal dipotásica, ácido 2-antracenosulfónico, sal sódica, quinolina (número de registro CAS 91-22-5), yoduro de 1-etilquinaldino, ácido dibenzofuransulfónico, Ácido Brilliant Amarillo 8G (número de registro CAS 2391-30-2, es decir, amarillo lisamina FF, amarillo ácido 7), acetato de violeta de cresilo (número de registro CAS 10510-54-0), safranina O (número de registro CAS 477-73-6), sal disódica del ácido batofenantrolindisulfónico (número de registro CAS 52746-49-3), amarillo titán (número de registro CAS 1829-00-1, es decir, amarillo tiazol G), azul celestina (número de registro CAS 1562-90-9), Sandoz CW (número de registro CAS 56509-06-9, es decir, Flu. Bright, 235), Sandoz CD (número de registro CAS 16470-24-9, es decir, Flu. Bright. 220), Sandoz TH-40 (número de registro CAS 32694-95-4), Tinopal 5BM-GX (número de registro CAS 169762-28-1), Keyfluor White ST (número de registro CAS 144470-48-4, es decir, Flu. Bright. 28), Phorwite CL (número de registro CAS 12270-53-0, es decir, Flu. Bright. 191), Phorwite BKL (número de registro CAS 61968-72-7, es decir, Flu. Bright. 200), Leucophor BSB (número de registro CAS 68444-86-0, es decir, Leucophor AP, Flu. Bright. 230), Leucophor BMB (número de registro CAS 16470-24-9, es decir, Leucophor U, Flu. Bright. 290), Keyfluor White CN (número de registro CAS 16470-24-9), Tinopol DCS (número de registro CAS 205265-33-4), ácido 1-amino-4-naftalensulfónico, ácido 1-amino-7-naftalensulfónico, aminoácido 2,5-benceno disulfónico, ácido 1,3,6,8-pirenetetrasulfónico, sal tetrasódica, ácido 8-hidroxi-1,3,6-pirenotrisulfónico, sal trisódica (es decir, piranina), ácido 3,4,9,10-perilentetracarboxílico, bis-N-metilacridinio (i.e., lucigenina), 2-(4-aminofenil)-6-metilbenzotiazol, fluoresceína (número de registro CAS 2321-07-5, es decir, amarillo ácido 73, uranino), sulforrodamina B (Registro CAS No. 3520 - 42 - 1, i.e. ácido rojo 52), Rodamina WT (número de registro CAS 37299-86-8), Resazurina (número de registro CAS 550-82-3), Rhodalux (número de registro CAS 550-82-3), Anthrasol Green IB (número de registro CAS 2538-84-3, es decir, colorante de tina solubilizado), naranja de acridina (número de registro CAS 65-61-2), Phorwite BHC 766 (número de registro CAS 52237-03-3), Tinopal CBS-X (número de registro CAS 27344-41-8), Tinopal RBS 200, Pylaklor White S-15A (número de registro CAS 6416-68-8) y su amonio, sales de potasio y sales de sodio.

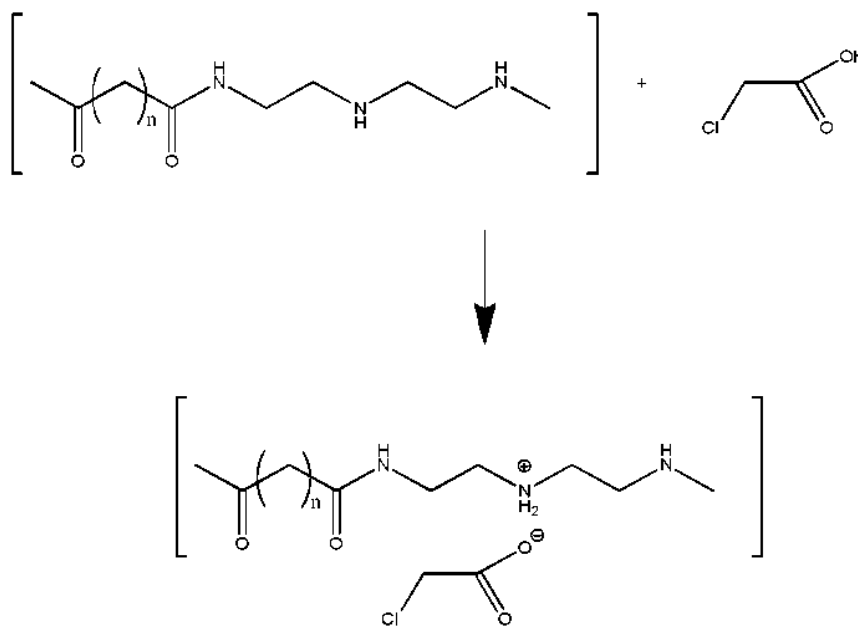
La selección de qué trazador fluorescente inerte se usa es en base a hacer coincidir el trazador fluorescente con el PVA o el agente. El método que se usa para la selección del trazador fluorescente inerte óptimo es usar un fluorómetro para la detección de cualquier señal fluorescente que esté presente en un cilindro de crepado recubierto con un PVA o un agente específico. Luego se agrega un trazador fluorescente inerte al PVA o agente y el fluorómetro se usa para detectar su señal fluorescente en el cilindro de crepado en el que se coloca el PVA o el agente. Si no es posible la detección de la señal fluorescente del trazador fluorescente inerte, debido a la fluorescencia de fondo, o la interferencia de la señal fluorescente del PVA o del propio agente, entonces se puede usar más trazador fluorescente inerte, o se puede seleccionar un trazador fluorescente inerte alternativo para usar con ese agente o PVA. El trazador fluorescente inerte alternativo se selecciona de modo que sus longitudes de onda de excitación y emisión sean diferentes a las de la señal o señales fluorescentes de fondo y la señal fluorescente del agente. En al menos una modalidad, los fluorómetros adecuados para su uso en la presente invención reivindicada son capaces de la detección y la medición de la señal fluorescente (luz de emisión) del trazador fluorescente inerte usado.

En al menos una modalidad (no según la invención) el PVA se modifica por reacción de acuerdo con el siguiente esquema:



Un ácido orgánico halogenado modifica el polímero por reacción para unir covalentemente el carbono carbonilo del ácido a un componente de nitrógeno amínico del polímero. En al menos una modalidad, el polímero tiene al menos una de las estructuras descritas en la patente de Estados Unidos 7 902 312. En al menos una modalidad, el polímero tiene la estructura anterior y se forma mediante una reacción distinta de una adición de Michael o una modificación de

Si bien los ácidos orgánicos halogenados se han utilizado en el pasado con polímeros que contienen aminas (como, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos 3 640 841), como demuestra el siguiente esquema de reacción, solo involucran la adición de un protón a un grupo amina secundario con la creación de un catión, lo que resulta en una reacción de complejo iónico. Como resultado la técnica anterior solo describe una reacción iónica, no la covalente de la invención.



En una modalidad, uno o más polímeros de vinilamina/N-vinil formamida de acuerdo con esta invención y uno o más polímeros seleccionados del grupo que consiste en poliaminoamidas, polialquilenpoliaminas, poli (alcohol vinílico/acetato de vinilo), polietileniminas y copolímeros de polivinilamina en una proporción de 5/95 a 95/5 en peso se hacen reaccionar con 1 a 10 por ciento, en base a los activos poliméricos, de uno o más reticulantes como se describe en la presente.

Las poliaminoamidas se fabrican generalmente a partir de la polimerización por condensación de uno o más derivados orgánicos de ácido dicarboxílico y una o más polialquilen poliaminas bajo condiciones adecuadas para formar poliamidas de cadena larga, preferiblemente a temperaturas superiores a 130 °C durante varias horas con eliminación de agua o subproductos alcohólicos. La poliaminoamida resultante tiene típicamente un peso molecular promedio de 500 a 500 000 Dalton y una viscosidad Brookfield del polímero superior a 100 cps para una solución al 50 % a 25 °C. Se agrega agua al final de la polimerización para la preparación de una solución acuosa de polímero.

En al menos una modalidad (no de acuerdo con la invención), una cantidad suficiente de derivado de ácido orgánico para reaccionar con sustancialmente todos los grupos amino primarios pero insuficiente para reaccionar en un grado significativo (o en absoluto con) con los grupos amino secundarios se utiliza la polialquilen poliamina. La relación molar de derivado de ácido dicarboxílico orgánico/polialquilen poliamina está preferiblemente entre 0,9/1,0 y 1,0/0,9.

"Derivados de ácidos dicarboxílicos orgánicos" incluye ácidos dicarboxílicos alifáticos y aromáticos y sus correspondientes ácidos clorhídricos, anhídridos y ésteres, y mezclas de los mismos. Los ésteres son preferiblemente ésteres alifáticos C₁ - C₃. Los derivados de ácidos dicarboxílicos orgánicos se seleccionan de manera que la poliaminoamida resultante sea soluble en agua o dispersable en agua.

Los ácidos dicarboxílicos orgánicos representativos y sus derivados incluyen ácido maleico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebásico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido naftalenodicarboxílico, maleato de dimetilo, malonato de dimetilo, malonato de dietilo, succinato de dimetilo, succinato de diisopropilo, glutarato de dimetilo, glutarato de dietilo, adipato de dimetilo, metilo, adipato de etilo, sebacato de dimetilo, ftalato de dimetilo, isoftalato de dimetilo, tereftalato de dimetilo, naftalenodicarboxilato de dimetilo, poliésteres dibásicos (DBE)), poli (etileno glicol) bis (carboximetil) éter, cloruro de succinilo, dicloruro de glutarilo, cloruro de adipoilo, cloruro de sebacoilo, cloruro de ftaloilo, cloruro de isoftaloilo, cloruro de tereftaloilo,

naftalenodicarboxilato, anhídrido maleico, anhídrido succínico, anhídrido glutárico, anhídrido ftálico, anhídrido 1,8-ftálico, y similares. Se prefieren el éster dibásico de DBE-2, el ácido adípico, el glutarato de dimetilo y el adipato de dimetilo.

5 El poli (alcohol vinílico/acetato de vinilo) puede ser preparada mediante polimerización radical de monómeros de acetato de vinilo como se describe en el documento EP 0942008 y las referencias citadas a continuación pueden ser hidrólisis ácida o básica como se describe en "Alcohol polivinílico", edición por CA Finch, John Wiley & Sons, Nueva York, 1973, págs. 91-120. El poli (alcohol vinílico/acetato de vinilo) también está disponible comercialmente, por ejemplo, en Sekisui Specialty Chemicals, Dallas, TX con el nombre comercial Celvol y en El DuPont de Nemours & Company, Wilmington, DE con el nombre comercial Elvanol.

10 En una modalidad, el poli (alcohol vinílico/acetato de vinilo) tiene un peso molecular promedio de 13 000 a 186 000 Dalton y está compuesto por 87-99,5 por ciento en moles de unidades de alcohol vinílico y de 13 a 0,5 por ciento en moles de unidades de acetato de vinilo.

15 En una modalidad, el poli (alcohol vinílico/acetato de vinilo) tiene un peso molecular promedio de 30 000 a 60 000 Dalton y está compuesto por 87-89 por ciento en moles de unidades de alcohol vinílico y de 13 a 11 por ciento en moles de unidades de acetato de vinilo.

20 La polivinilamina puede ser preparada mediante hidrólisis de poli (N-vinil formamida) como se describe en la Patente de Estados Unidos Número 5,374,334 y las referencias citadas en la presente. Las polivinilaminas útiles para el método y las composiciones de esta invención tienen típicamente un peso molecular de 5000 a 500 000 Dalton. En una modalidad, la polivinilamina tiene un peso molecular promedio de 10 000 a 100 000 Dalton.

25 Las polietileniminas pueden ser preparadas mediante la polimerización de etilenimina como se describe en las Patentes de Estados Unidos Números 2,182,306 y 3,251,778. Las polietileniminas también están disponibles comercialmente, por ejemplo, de BASF, Mount Olive, NJ con el nombre comercial Lupasol. Las polietileniminas típicamente útiles para el método y las composiciones de esta invención tienen un peso molecular promedio de 1000 a 1 000 000.

30 En una modalidad (no según la invención), los polímeros de vinilamina/N-vinil formamida y/o los polímeros de vinilamina/N-vinilformamida reticulados se modifican mediante reacción con uno o más ácidos orgánicos halogenados de fórmula X-R-CO₂M donde X es flúor, cloro, bromo o yodo, R es alquilo o alquilarilo y M es H o un alcalino o un metal alcalinotérreo o contraión de amonio que incluye litio, sodio, potasio, calcio, amonio y similares. Los grupos alquilo pueden ser lineales o ramificados y normalmente contienen de 1 a 6 átomos de carbono. Los grupos arilo son típicamente fenilo, opcionalmente sustituidos con uno o más grupos halógeno, alquilo, alcoxi o hidroxilo. Los ácidos orgánicos halogenados representativos incluyen ácido cloroacético, ácido 4-(clorometil) benzoico, ácido 2-cloropropiónico, ácido 3-cloropropiónico, ácido bromoacético, ácido 2-bromobutírico, ácido 3-bromobutírico, ácido 4-bromobutírico, ácido α-bromoisobutírico, y similares y sus sales

35 40 En una modalidad (no según la invención), el ácido halogenado es ácido cloroacético o una sal del mismo.

En una modalidad, la composición adhesiva de esta invención comprende además uno o más polioles solubles en agua.

45 Como se usa en el presente, "polioles" se refiere a polioles solubles en agua simples compuestos de grupos alquileo y hasta seis grupos hidroxilo en los que los grupos alquileo están opcionalmente interrumpidos por uno o más grupos O o NH. Los polioles solubles en agua representativos incluyen glicerol, etilenglicol, 1,4-butanodiol, dietanolamina, trietanolamina, sorbitol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, polietilenglicol, poligliceroles, y similares.

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

55 En al menos una modalidad, el poliol es glicerol. En al menos una modalidad, al menos uno de los polioles es uno o más seleccionados de los polioles descritos en la solicitud de patente estadounidense 12/652 059 y/o en la patente estadounidense 8,101,045, y cualquier combinación de los mismos.

60 La cantidad de polioles solubles en agua en relación con los polímeros de vinilamina/N-vinil formamida sobre una base de polímero seco varía típicamente del 5 al 95 por ciento en peso. En una modalidad, es conveniente utilizar entre el 10 y el 75 por ciento en peso del poliol soluble en agua. Debe entenderse que no todos los polioles solubles en agua producen resultados similares. En ciertos casos, dependiendo de la temperatura empleada, los polímeros particulares de vinilamina/N-vinil formamida usados y otras variables, será necesaria una experimentación de rutina para la determinación del poliol soluble en agua óptimo a usar, así como la cantidad particular a usar junto con los polímeros de vinilamina/N-vinil formamida.

65 Las composiciones adhesivas de la presente invención se aplican típicamente a la superficie de un cilindro de crepado

como una solución acuosa diluida. En una modalidad, la solución acuosa incluye de 0,01 a 10,0 por ciento en peso de los polímeros de la invención. En otra modalidad, los polímeros de la invención se incluyen en la solución acuosa en una concentración del 0,05 al 5,0 por ciento en peso. En otra modalidad, los polímeros de la invención se incluyen en la solución acuosa en una concentración de 0,1 a 1,0 por ciento en peso. Los expertos en la técnica de los adhesivos de crepado aprecian que la razón de un porcentaje tan mayor de agua en la mezcla en base a la necesidad de depositar solo una capa muy fina de adhesivo sobre el cilindro de crepado, que, en una modalidad, se logra más fácilmente con una barra de pulverización.

Las aplicaciones de pulverización descritas anteriormente pueden ser mejoradas aún más mediante una variedad de medios, por ejemplo, mediante el uso de barras de pulverización diseñadas para una cobertura doble o triple, mediante el hecho de oscilar la barra de pulverización y mediante la recirculación la composición de crepado diluida desde la salida de la barra de pulverización para mejorar la mezcla y reducir la posibilidad de separación.

En una modalidad, se aplica un coadyuvante de liberación que también está en forma acuosa al secador Yankee junto con el adhesivo polimérico. El coadyuvante de liberación proporciona lubricación entre la superficie del secador Yankee y la cuchilla raspadora que se usa para crear el papel de tela del secador Yankee. La ayuda de liberación también permite que el papel de tela se desprenda del adhesivo durante el proceso de crepado. Los auxiliares de liberación representativos incluyen aceites de liberación compuestos de aceite nafténico, parafínico, vegetal, mineral o sintético y tensioactivos emulsionantes. Para formar dispersiones acuosas estables, el coadyuvante de liberación se formula típicamente con uno o más tensioactivos tales como ácidos grasos, alcoholes alcoxilados, ácidos grasos alcoxilados, y similares. El coadyuvante de liberación puede ser aplicado al cilindro de crepado antes o después de la composición adhesiva, o puede ser formulado con el adhesivo para su aplicación al cilindro de crepado.

Las composiciones adhesivas de esta invención también pueden ser usado en combinación con aditivos funcionales usados en la técnica para mejorar la suavidad de la tela o toalla. Entre los aditivos funcionales representativos se incluyen sales cuaternarias orgánicas que tienen cadenas grasas de 12 a 22 átomos de carbono, que incluyen sales cuaternarias de dialquil imidazolinio, sales cuaternarias de dialquil diamidoamina, sales cuaternarias de monoalquil trimetilamonio, sales cuaternarias de dialquil dimetilamonio, sales cuaternarias de trialquil, sales cuaternarias de dialquil etoxilado, sales cuaternarias de dialquil y trialquil ésteres, y similares. Los aditivos funcionales adecuados adicionales incluyen polisiloxanos, siliconas cuaternarias, polisiloxanos organorreactivos, polidimetilsiloxanos aminofuncionales, y similares.

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

En una modalidad, los aditivos funcionales se seleccionan de sales cuaternarias de dialquilimidazolinio y siliconas cuaternarias.

Ejemplos

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

Se llevaron a cabo experimentos para mezclar alcohol polivinílico con polímeros de vinilamina/N-vinil formamida para la producción de productos estables y útiles para la aplicación de crepado de la tela. Como ejemplo representativo, se preparó una solución que contenía 136,36 g de Polímero B (como se identifica en la Tabla I de la publicación de solicitud de patente de Estados Unidos 2007/0000631) y 98,64 g de agua desionizada mientras se mezcló a 800-1000 rpm. Con mezcla continua, se añadió a la mezcla 15 g de alcohol polivinílico Celvol 523 seco (en polvo) (disponible de Sekisui Specialty Chemicals). La mezcla se calentó a 90–95 °C y se mantuvo a esa temperatura hasta que el Celvol 523 se disolvió por completo. La solución se enfrió a temperatura ambiente, momento en el que, se pueden añadir componentes adicionales a la formulación de crepado. Los componentes adicionales pueden incluir los polioles solubles en agua descritos en las reivindicaciones 12–14 (publicación de solicitud de patente de Estados Unidos 2007/0000631) otros modificadores como el poliglicerol se describen en la patente de Estados Unidos 8,101,045, conservantes, aditivos funcionales como se describe en [0049] de (publicación de solicitud de patente de Estados Unidos 2007/0000631), y agua adicional para dilución.

Las mezclas preparadas de esta manera han demostrado ser extremadamente estables a los problemas de separación. Por ejemplo, una mezcla de una solución acuosa de polímero de vinilamina/N-vinil formamida combinada con una fase líquida y ya disuelta de PVOH (Celvol 523) se separó en 2 días. Cuando la mezcla se prepara de acuerdo con las enseñanzas de esta invención disolviendo el PVOH seco en la solución acuosa de polímeros de vinilamina/N-vinil formamida, la mezcla permanece estable durante más de 9 meses.

Además, las mezclas de polímeros de vinilamina/N-vinil formamida con PVOH preparadas según esta invención muestran características de adhesión mejoradas para la aplicación de crepado. La adhesión al pelado se ensayó de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo 6 de la publicación de solicitud de patente de Estados Unidos 2007/0000631 con el contenido de humedad de la tela de algodón controlado para simular diferentes humedades de

la hoja del proceso TAD. Los valores de adhesión al desprendimiento normalizados más altos representan una adhesión mejorada. Se puede ver en la Tabla I que las mezclas de esta invención proporcionan valores de adherencia al pelado consistentemente más altos en comparación con la combinación de las dos soluciones poliméricas separadas. Además, la adhesión se mantiene para reducir el contenido de humedad de la tela, lo que es una ventaja para el proceso TAD, donde la humedad de la hoja cuando entra en contacto con el Yankee es menor que en los procesos de crepado convencionales.

Tabla I

Humedad del paño (%)	Adhesión normalizada al peeling	
	Esta invención	Celvol 523 preparado por separado
14	11	
24	17	4
31	23	2
47	26	4
59	55	41

Se realizaron experimentos adicionales para evaluar mezclas de polímeros de vinilamina/N-vinil formamida que tienen diferentes pesos moleculares y grados de hidrólisis. De nuevo, las mezclas se evaluaron para la determinación de su eficacia en las condiciones de baja humedad que prevalecen en el proceso TAD crepado. Como se identifica en la Tabla II, PVAm A tiene un peso molecular promedio en peso (M_w) de 300 kD, como se determina por SEC/MALLS, mientras que PVAm B tiene un M_w de 73 kD. Además, el PVAm A tiene un grado de hidrólisis del 30 %, mientras que el PVAm B tiene un grado de hidrólisis del 70 %. Se nota que el grado de hidrólisis indica el número de grupos vinilformamida en el polímero convertidos en grupos vinilamina por hidrólisis.

Los datos de adhesión al pelado proporcionados en la Tabla II muestran cómo se pueden usar mezclas de polímeros de vinilamina/N-vinil formamida que tienen diferentes M_w y grados de hidrólisis que se pueden usar para maximizar la adhesión para diferentes procesos de crepado. Por ejemplo, en los procesos TAD donde la humedad de la hoja que llega al Yankee es baja (ver contenido de humedad del 14 % en la Tabla II), la combinación de un PM más bajo y un grado más alto de hidrólisis de PVAm B con PVAm A aumenta la adhesión.

Tabla II

Humedad (%)	PVAm A (%)	PVAm B (%)	Adhesión (g/pulg)
14	100	0	51
14	75	25	117
14	50	50	182
14	0	100	296
31	100	0	520
31	75	25	461
31	50	50	475
31	0	100	428
59	100	0	309
59	75	25	200
59	50	50	308
59	0	100	160

Todos los porcentajes, relaciones y proporciones en la presente son en peso a menos que se especifique lo contrario.

REIVINDICACIONES

1. Un método de crepado de una banda de papel que comprende:
 - 5 preparar una composición adhesiva que tenga un pH de entre 6,5 y 8 y que comprenda uno o más polímeros de vinilamina/N-vinil formamida que comprenden del 10 al 99 por ciento en moles de monómero de vinilamina y del 90 al 1 por ciento en moles de monómero de N-vinilformamida, poner en contacto el alcohol polivinílico en forma seca con el polímero a una temperatura inferior a 80 °C, mantener el alcohol polivinílico y el polímero a una temperatura de entre 90–95 °C hasta que el alcohol polivinílico se disuelva completamente en una solución, aplicar la composición adhesiva a un cilindro de crepado, presionar la banda de papel contra el cilindro de crepado para efectuar la adhesión de la banda de papel al cilindro de crepado; y
 - 10 eliminar la banda de papel del cilindro de crepado con una cuchilla raspadora.
- 15 2. El método de la reivindicación 1, en el que el pH de la composición está entre 7 y 7,5.
3. El método de la reivindicación 1, en el que la composición comprende además al menos un agente adicional seleccionado de la lista que consiste en: plastificantes, humectantes, estabilizadores oxidativos, fosfatos inorgánicos, fosfatos orgánicos, agentes de liberación, lubricantes, agentes de control de la corrosión, y cualquier combinación de los mismos.
- 20 4. El método de la reivindicación 3 que comprende además las etapas de añadir un trazador fluorescente inerte a la composición y detectar la fluorescencia en el cilindro de crepado para determinar la cantidad de polímero y/o uno o más agentes adicionales que realmente se adhieren al cilindro.
- 25 5. El método de la reivindicación 1 en el que el polímero se reticula con otro polímero seleccionado de la lista que consiste en: alcohol polivinílico, acetato de polivinilo, polímeros que contienen alcohol vinílico, polímeros que contienen acetato de vinilo, poliaminoamidas, poliamidas, poliaminas, poliaminoamidas reticuladas, polietileniminas, poliacrilamida, poliacrilamida glioxilada, poliacrilatos, polimetilmetacrilatos, almidones, carboximetilcelulosa, poliéteres, copolímeros de vinil amina/acrilamida, copolímeros de vinilamina/acrilato, polivinilpirrolidonas, proteínas sintéticas, proteínas naturales y cualquier combinación de los mismos.
- 30 6. El método de la reivindicación 5, en el que la reticulación se logra con un agente de reticulación seleccionado de la lista que consiste en epihalohidrinás, dialdehídos, diglicidil éteres y cualquier combinación de los mismos.
- 35 7. El método de la reivindicación 1 en el que el polímero es un copolímero que también contiene las unidades sustituyentes de otro polímero seleccionado de la lista que consiste en: alcohol polivinílico, acetato de polivinilo, polímeros que contienen alcohol vinílico, polímeros que contienen acetato de vinilo, poliaminoamidas, poliamidas, poliaminas, poliaminoamidas reticuladas, polietileniminas, poliacrilamida, poliacrilamida glioxilada, poliacrilatos, polimetilmetacrilatos, almidones, carboximetilcelulosa, poliéteres, copolímeros de vinil amina/acrilamida, copolímeros de vinilamina/acrilato, polivinilpirrolidonas, proteínas sintéticas, proteínas naturales y cualquier combinación de los mismos.
- 40 8. El método de la reivindicación 1 en el que la banda de papel se seca previamente y se pasa a lo largo de una cinta TAD antes de presionarla contra el cilindro.
- 45 9. El método de la reivindicación 1, en el que la composición comprende una mezcla de dos o más polímeros de vinilamina/N-vinil formamida, donde al menos uno de los polímeros es un polímero de bajo peso molecular, y al menos uno de los polímeros es un polímero de alto peso molecular.
- 50 10. El método de la reivindicación 1 en el que la composición comprende una mezcla de dos o más polímeros de vinilamina/N-vinil formamida, donde al menos uno de los polímeros es un primer polímero y tiene un M_w de 2000 a 2 000 000 y al menos uno de los polímeros es un segundo polímero y tiene un M_w de 1000 a 200 000 y el M_w del primer polímero es mayor que el M_w del segundo polímero, en donde el M_w se determina mediante SEC/MALLS.
- 55 11. El método de la reivindicación 10 en el que la forma del primer polímero es un polímero en forma líquida o un polímero en forma sólida y la forma del segundo polímero es un polímero en forma líquida o un polímero en forma sólida y es una forma diferente a la del primer polímero.
- 60 12. Un método para preparar una composición de materia, el método comprende las etapas de:
 - 65 proporcionar alcohol polivinílico en forma seca, proporcionar un polímero acuoso de vinilamina/N-vinil formamida que comprende de 10 a 99 por ciento en moles de monómero de vinilamina y 90 a 1 por ciento en moles de monómero de N-vinil formamida, poner en contacto el alcohol polivinílico con el polímero a una temperatura de menos de 80 °C, mantener el alcohol polivinílico y el polímero a una temperatura de

entre 90-95 °C hasta que el alcohol polivinílico se disuelva completamente en una solución, permitir que la solución se enfríe por debajo de 80 °C.

- 5 13. El método de la reivindicación 12, que comprende además la etapa de añadir, después de que la solución se haya enfriado, al menos un elemento seleccionado de la lista que consiste en: polioles solubles en agua, modificadores, poliglicerol, conservantes, aditivos funcionales, agua y cualquier combinación de los mismos.

10