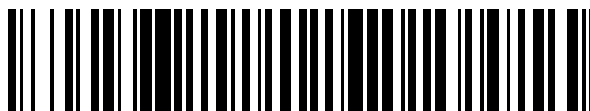


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 412 009**

51 Int. Cl.:

B31F 1/12 (2006.01)

C09J 201/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.03.2007 E 07752332 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.05.2013 EP 1991412**

54 Título: **Uso de compuestos organofosfóricos como adyuvantes de crespado**

30 Prioridad:

06.03.2006 US 369133

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.07.2013

73 Titular/es:

**NALCO COMPANY (100.0%)
1601 WEST DIEHL ROAD
NAPERVILLE, IL 60563-1198, US**

72 Inventor/es:

**GRIGORIEV, VLADIMIR A.;
FURMAN, GARY S. y
ARCHER, SAMMY L.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 412 009 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

Uso de compuestos organofosfóricos como adyuvantes de crespado

Campo de la invención

- 5 Esta invención se refiere a una composición y a un método para crespado una hoja continua de papel aplicando una composición de un adhesivo que contiene uno o más compuestos organofosfóricos.

Antecedentes de la invención

- 10 Durante el proceso de fabricación de papel se consiguen propiedades de papel tisú, incluidas suavidad, densidad, alargamiento y capacidad de absorción, sometiendo una hoja continua de papel a un cilindro de crespado, por ejemplo, un secador Yankee calentado por vapor de agua, y a una cuchilla. Antes de esta etapa, la hoja continua fibrosa húmeda ha sido muy desgastada en la zona de presión de unos rodillos o mediante un proceso de secado por circulación de aire caliente a través del papel (TAD). La acción mecánica de la cuchilla origina una rotura de los enlaces fibra-fibra y la formación de una estructura de micropliegues en la hoja.

- 15 Para desarrollar el crespado, se tiene que adherir la hoja continua de papel a la superficie del cilindro de crespado. Aplicando un adhesivo al secador se proporciona la adherencia. Los adhesivos más comunes del cilindro de crespado son polímeros sintéticos, como poliaminoamidas, poliamidas, poliaminas, polivinilaminas, poli(alcoholes vinílicos), poli(acetatos de vinilo), poliacrilamidas, polivinilpirrolidonas y poliéteres. También se pueden emplear otros polímeros naturales y naturales derivatizados, incluidos almidón, goma guar, carboximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, etc. Para modificar las propiedades de revestimiento del cilindro de crespado se usan diversos compuestos de peso molecular bajo.

- 20 Un revestimiento superior del cilindro de crespado debe formar una película que proporcione buena adherencia para conseguir un crespado eficiente y también debe ser uniforme, duradero y blando. La uniformidad del revestimiento es crítica no sólo para un crespado consistente que afecta a la calidad de la hoja producida sino también para un recubrimiento uniforme de la superficie del cilindro de crespado para evitar desgaste prematuro del cilindro y de la cuchilla. La duración es una característica de lo estable que es el revestimiento sobre la superficie del cilindro de crespado, particularmente en la zona de presión de los rodillos. Si el revestimiento se despegue fácilmente, no protege al cilindro de crespado y se produce desgaste excesivo de la cuchilla de crespado. Un revestimiento duro origina vibración de la cuchilla de crespado, que origina desgaste de la cuchilla y crespado no uniforme. Se prefiere un revestimiento blando pero duradero.

- 30 Los fabricantes de papel tisú se esfuerzan constantemente en mejorar la eficiencia operativa y calidad del producto. Las operaciones continúan afrontando problemas tales como formación de revestimientos duros, vibración, pérdida de adherencia y revestimientos no uniformes cuando se incrementa la temperatura de la superficie del cilindro de crespado y/o se disminuye el contenido de humedad de la hoja para obtener mejores propiedades de ésta por el proceso de crespado. Así, hay necesidad de agentes modificadores adicionales que mejoren la ventana de aplicación de productos con respecto a la temperatura del cilindro de crespado y las condiciones de humedad.

- 35 La patente de Estados Unidos 5.370.773 describe un método para producir un hoja celulósica crespada absorbente que tiene un nivel alto de suavidad superficial percibida y que comprende formar en continuo una hoja continua de fibras celulósicas papeleras, adherir la citada hoja continua a un secador térmico por medio de una composición de un adhesivo que incluye un polímero no autorreticulable, un agente metálico de reticulación que tiene una valencia de cuatro o más y un tensioactivo fosfato y crespado la citada hoja continua tratada por el citado secador térmico.

- 40 La patente de Estados Unidos 3.925.289 describe composiciones de adhesivos que comprenden una emulsión de poli(acetato de vinilo), un persulfato y N-metilolacrilamida, útiles para unir chapas de madera, papel, tejidos, cuero, etc. y que exhiben excelente resistencia al agua. Estas composiciones no contienen formaldehído y son inocuas al cuerpo humano.

- 45 La solicitud de patente WO 00/09806 describe una composición que comprende por lo menos un polímero soluble en agua, como resina de poliaminoamida-epiclorhidrina, resina de poliamina-epiclorhidrina, poli(alcohol vinílico), etc., y por lo menos un estabilizador, como ácido hipofosforoso, ácido hipodifosfórico, etc. y sales de los mismos, adecuada como adhesivo de crespado del papel.

Resumen de la invención

- 50 La presente invención proporciona una composición modificada de un adhesivo de crespado de acuerdo con la reivindicación 1.

La presente invención proporciona también un método de crespado una hoja continua de papel de acuerdo con la reivindicación 7.

Descripción detallada de la invención

Definiciones:

“Compuestos organofosfóricos” significa uno de una serie de derivados de fósforo que tienen por lo menos un grupo orgánico unido al átomo de fósforo enlazado directamente a un átomo de carbono o indirectamente por medio de otro elemento.

Ejemplos de compuestos organofosfóricos incluyen, pero sin carácter limitativo, el siguiente conjunto de compuestos: glicerofosfato, ésteres fosfatos de trietanolamina, ésteres fosfatos de sorbitol, ésteres fosfatos de alcoholes y polioles que contienen hasta seis grupos hidroxilo, oligómero fosfosuccínico, ésteres de ácidos fosfínicos y fosfónicos y ésteres fosfatos de glicerol, glicol y sorbitol.

“PAE” significa poliaminoamida-epiclorhidrina. Las resinas de poliaminoamida-epiclorhidrina útiles en la composición de esta invención son resinas catiónicas solubles en agua, termoendurecibles o no termoendurecibles, preparadas típicamente por reacción de una o más polialquilenpoliaminas que contienen grupos amino secundarios y uno o más derivados de ácidos dicarboxílicos para formar una poliaminoamida, y reacción posterior de la poliaminoamida con epiclorhidrina para formar la resina de poliaminoamida-epiclorhidrina.

“PVOH” significa poli(alcohol vinílico).

“DAP” significa fosfato diamónico.

“MAP” significa fosfato monoamónico.

“DI” significa agua desionizada.

“GPh” significa glicerofosfato.

“α-GPh” significa α-glicerofosfato.

“PSO” significa oligómero fosfosuccínico. Se describe PSO en la patente de Estados Unidos número 6.572.789.

“Hoja continua de papel” se refiere a una o más hojas de papel fabricadas por un proceso que comprende las etapas de formar una suspensión acuosa de fibras papeleras, depositar esta suspensión sobre una superficie perforada, como una tela Fourdrinier, y eliminar el agua de la citada suspensión por gravedad, por drenaje ayudado por vacío, por prensado mecánico o por evaporación (por ejemplo, secado por circulación de aire caliente a través de la hoja continua de papel). En la etapa final del proceso, se imparten al papel las características funcionales y características de textura deseables, como suavidad, capacidad de absorción y densidad, por un proceso de crespado que comprende: (a) aplicar a la superficie de un cilindro de crespado una composición de un adhesivo, en el caso presente una composición modificada de un adhesivo de crespado, (b) adherir una hoja continua celulósica al cilindro de crespado y (c) separar del cilindro de crespado con una cuchilla la hoja continua adherida.

La hoja continua de papel puede estar compuesta de diversos tipos de fibras naturales y sintéticas, incluidas pastas de madera químicas y mecánicas, fibras vegetales, fibras recicladas y fibras sintéticas, como polipropileno. La hoja continua de papel también puede comprender cargas en partículas, como caolín, dióxido de titanio y/o carbonato cálcico.

Como se ha indicado anteriormente, la presente invención proporciona una composición modificada de un adhesivo de crespado, que comprende un componente adhesivo y por lo menos un componente modificador, comprendiendo el componente modificador un compuesto organofosfórico. La composición modificada del adhesivo de crespado está en forma líquida. Por ejemplo, la composición modificada del adhesivo de crespado puede estar en forma de solución acuosa o, dependiendo de factores de solubilidad, en forma de dispersión.

En una realización, una composición acuosa modificada de un adhesivo de crespado comprende 0,01 a 50 por ciento en peso de la composición modificada del adhesivo de crespado y 99,99 a 50 por ciento en peso de agua.

En otra realización, la composición modificada del adhesivo de crespado comprende 0,01 a 40 por ciento en peso del compuesto organofosfórico, basado en el contenido total de sólidos de la composición. Más preferiblemente, la composición modificada del adhesivo de crespado comprende 20 por ciento en peso del compuesto organofosfórico, basado en el contenido total de sólidos de la composición. Lo más preferiblemente, la composición modificada del adhesivo de crespado comprende 5 por ciento en peso del compuesto organofosfórico, basado en el contenido total de sólidos de la composición.

En otra realización, el compuesto organofosfórico se selecciona del grupo que consiste en ésteres fosfatos de alcoholes y polioles que contienen hasta seis grupos hidroxilo, y un oligómero fosfosuccínico. También en otra realización, los alcoholes y polioles fosfatados incluyen los ésteres fosfatos de glicerol, etilenglicol, sorbitol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, polietilenglicol, dietanolamina, trietanolamina, 1,4-butanodiol, glicerolamina y monoisopropanolamina.

En otra realización, el compuesto organofosfórico se selecciona del grupo que consiste en glicerofosfato, ésteres fosfatos de trietanolamina y ésteres fosfatos de sorbitol.

Como componente adhesivo de la composición modificada del adhesivo de crespado de la invención reivindicada se pueden utilizar uno o más tipos de productos químicos. Los expertos ordinarios en la técnica pueden elegir un componente adhesivo particular basándose en uno o más factores que incluyen sin limitación el tipo de fibras papeleras que se procesan.

En una realización, el componente adhesivo utilizado se selecciona del grupo que consiste en poli(alcohol vinílico), poliamidoamina-epiclorhidrina, poliamidas, poliaminas, polivinilaminas, poli(acetatos de vinilo), poliacrilamidas, polivinilpirrolidonas, poliéteres, almidón, goma guar, carboximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, polietileniminas e hidroxipropilcelulosa.

Además del componente adhesivo y el modificador del adhesivo, la composición modificada del adhesivo de crespado comprende también por lo menos un aditivo papelerero. En una realización, el aditivo se selecciona del grupo que consiste en un agente de desprendimiento, un adhesivo, un tensioactivo, un dispersante, una sal que sea eficaz para ajustar la dureza del agua, un ácido o una base y una combinación de los mismos.

En una realización preferida, la composición modificada del adhesivo de crespado es una composición acuosa modificada del adhesivo de crespado que comprende 20 a 80 por ciento en peso de poli(alcohol vinílico), 20 a 80 por ciento en peso de poliamidoamina-epiclorhidrina, 1 a 20 por ciento en peso de fosfato orgánico y 99,99 a 50 por ciento en peso de agua. También en otra realización de esta realización preferida, el fosfato orgánico de la composición modificada del adhesivo de crespado se selecciona del grupo que consiste en glicerofosfato, ésteres fosfatos de trietanolamina, ésteres fosfatos de sorbitol y oligómero fosfosuccínico.

También se reivindica en esta solicitud un método de crespado de una hoja continua de papel. El método comprende la etapa de aplicar a un cilindro giratorio de crespado una composición modificada de un adhesivo de crespado que comprende un componente adhesivo y por lo menos un componente modificador, comprendiendo el citado componente modificador un compuesto organofosfórico, prensar una hoja continua de papel contra el cilindro de crespado para adherir la hoja continua de papel al cilindro de crespado, y separar del cilindro de crespado con una cuchilla la hoja continua de papel.

Al cilindro de crespado se pueden aplicar los diversos tipos de adhesivos modificados de crespado descritos en esta solicitud y sus equivalentes.

La composición modificada del adhesivo de crespado se puede aplicar al cilindro de crespado por diversos medios conocidos por los expertos ordinarios en la técnica. Típicamente, la composición del adhesivo de crespado se rocía sobre la superficie del cilindro de crespado. En aplicaciones convencionales, el medio de rociado se sitúa próximo a la superficie del cilindro de crespado. En una realización de la invención, se sitúa una barra de rociado próxima al cilindro de crespado. En la técnica se conocen aparatos de rociado, ejemplos de los cuales se describen en las solicitudes de patentes de Estados Unidos números 2005/0245669, 2004/0177940 y 2004/0060675.

En una realización, la composición modificada del adhesivo de crespado se aplica al cilindro de crespado en una cantidad de 0,05 a 60 mg de sólidos secos por metro cuadrado de superficie del cilindro de crespado.

La realización de la metodología antes especificada produce un papel crespado. En una realización, el papel crespado es papel tisú. Se pueden ajustar más las propiedades del papel tisú mediante diversas metodologías conocidas en la técnica de fabricación de papel, por ejemplo, por adición de uno o más tipos de productos químicos a la suspensión de pasta.

La presente invención se describirá más en los siguientes ejemplos. Estos ejemplos no limitan la invención especificada por las reivindicaciones adjuntas.

Ejemplos

Ejemplo 1

Este ejemplo demuestra las propiedades anticorrosivas de los compuestos organofosfóricos de esta invención. Los datos de la tabla 1 muestran las propiedades anticorrosivas de los modificadores organofosfóricos, oligómeros de los ácidos fosfinosuccínicos y α -glicerofosfato (α -GPh) comparados con ausencia de aditivo y con fosfatos inorgánicos y fosfato diamónico (DAP). El nivel del contenido de calcio ("Ca") en estos experimentos varió entre 10 y 100 ppm. A 10 ppm de ion Ca, todos los aditivos que contenían fosfatos proporcionaron mejores (menores) velocidades de corrosión comparados con el blanco. La ventaja del PSO y α -GPh sobre el DAP es evidente al nivel de 100 ppm de ion Ca. El DAP no es un calcio muy tolerante y precipita mientras que las sales cálcicas del PSO y del α -GPh tienen una solubilidad mucho mayor. Así, el PSO y el α -GPh pueden proporcionar inhibición de la corrosión en aguas que contienen niveles elevados de ion Ca mientras que el DAP no puede.

Tabla 1

Inhibidor	Inhibidor ppm	CaCl ₂ (ppm)	pH	Temperatura (°C)	Tiempo de exposición (días)	Tipo de corrosión	Velocidad de corrosión (m/año)
Ninguno	n/a	10	7	50	1	General	242,4
DAP	100	10	7	50	1	General	18,1
PSO	100	10	7	50	1	General	44,1
α-GPh	100	10	7	50	1	General	104,7
Ninguno	n/a	100	7	50	2	General	145,7
DAP	100	400	7	50	Precipitado; se paró el estudio.		
PSO	100	100	7	50	2	General	9,2
α-GPh	100	100	7	50	2	General	100,6

Procedimiento del ejemplo 1: Para los realizar estudios de corrosión se usaron celdas de vidrio (10,8 litros). Las celdas tenían dispositivos de control del pH y de la temperatura, con un sistema de circulación de agua. El pH se equilibró burbujeando aire y CO₂ a través de la celda. El caudal de aire fue constante mientras que el caudal de CO₂ se cortó y se volvió a iniciar si el pH era inferior o superior a 6,0. Se obtuvieron copas de hierro fundido (clase 40) de Metal Simples. Antes de usarlas, las copas se pulieron con papel de lija (grano 600) y se lavaron con agua y acetona. Se determinó el peso de las copas antes de sumergirlas en las celdas de corrosión. Se inició un total de cuatro ensayos de corrosión para cada nivel de CaCl₂, blanco (sin inhibidor), DAP, PSO y α-GPh. Las celdas se llenaron con agua desionizada (DI) y aditivos. Cada solución contenía 10 ó 100 ppm de CaCl₂ y 100 ppm de un inhibidor de la corrosión (excepto el blanco). El pH de la solución se ajustó a 6,0 con NaOH del 50% (unas pocas gotas). Las soluciones se equilibraron a pH 6,0 y 50°C. El pH se volvió a comprobar independientemente con un pH-metro exterior para asegurar la exactitud. Una vez estabilizados el pH y la temperatura, se sumergieron completamente las copas en las celdas.

Los estudios de corrosión se realizaron durante 48 horas, excepto para DAP a 100 ppm de CaCl₂. La solución de DAP se volvió muy turbia, probablemente debido a la formación de Ca₃(PO₄)₂. Por lo tanto, a este nivel de CaCl₂ se paró el estudio de corrosión con DAP. Las otras soluciones se mantuvieron claras hasta que la corrosión fue significativa. Después de unas pocas horas, se observó corrosión muy intensa en las copas de los experimentos en blanco. Por el contrario, la corrosión fue menos intensa en la solución de α-GPh y no se observó corrosión con PSO y DAP a 10 ppm de CaCl₂. Después de 48 horas, las copas de los experimentos en blanco presentaban corrosión intensa, las copas sumergidas en la solución de α-GPh presentaban menos corrosión y las copas sumergidas en la solución de PSO presentaban sólo una ligera corrosión. Se sacaron de las soluciones las copas, se secaron con un paño y se pesaron. Se calculó la velocidad de corrosión a partir de la pérdida de peso.

Ejemplo 2

Este ejemplo demuestra las propiedades mejoradas de rehumidificación de películas, impartidas por los aditivos de la invención. La tabla 2 proporciona datos comparativos del efecto sobre fosfatos inorgánicos y compuestos organofosfóricos de esta invención relativos a la capacidad de rehumidificación de películas secas de poli(alcohol vinílico) (PVOH) que contenían estos aditivos. Es importante que las películas de revestimiento de secadores Yankees se rehumedifiquen, puesto que el revestimiento de un secador Yankee sufre ciclos repetidos de secado y humidificación. Si el revestimiento existente no se rehumedece, se formará una capa dura que no proporciona buena adherencia en el crespado y puede originar fallos operativos, como vibración de la cuchilla.

La velocidad de absorción de una gota de agua dispensada sobre la película seca de PVOH fue 0,0044 microlitros por segundo. Las películas de PVOH modificadas con 5% de los fosfatos inorgánicos (DAP y MAP) originaron velocidades de absorción menores. Los aditivos organofosfóricos de esta invención muestran mejores velocidades de absorción, demostrando que las películas de PVOH se hacen más rehumedecibles.

Tabla 2

Modificador	Velocidad de absorción (microlitros/segundo)
Ninguno	0,0044
DAP	0,0013
MAP	0,0013
PSO	0,0057
α -GPh	0,0146
β -GPh	0,0126

Procedimiento del ejemplo 2: Se evaluó la capacidad de rehumidificación de películas de PVOH (Celvol 523, de Celanese) midiendo la velocidad de absorción de una gota de agua colocada sobre la superficie de la película de PVOH. Se prepararon las películas revistiendo por rotación una solución de PVOH que contenía 5% del modificador (basado en el contenido de sólidos de OVOH) sobre una hoja de mica. Las películas se secaron durante 2 horas en una estufa a 150°C. Las películas secas se mantuvieron en un desecador antes de ensayarlas. Se midió la velocidad de absorción de la gota de agua usando un medidor de absorción dinámica (DAT 1100, Fibro System AB, Suecia). Se dispensó una gota de agua de 4 microlitros sobre la superficie de la película y se midió el cambio de volumen en función del tiempo. Se calculó la velocidad del cambio de volumen de la gota de agua usando la parte lineal de la pendiente a partir de 10-200 segundos después de la dispensación de la gota de agua. Se hizo un total de seis mediciones por cada muestra de película y se calculó la pendiente media. Se calculó la velocidad de absorción de agua corrigiendo el cambio de volumen de la gota de agua teniendo en cuenta la evaporación de agua, que se determinó realizando un experimento de control con una película de plástico no absorbente.

Ejemplo 3

Este ejemplo demuestra la capacidad de los aditivos de la invención de cambiar la temperatura de transición vítrea (T_g) de películas de adhesivos de secadores Yankee. En la preparación de películas modificadas por los aditivos de crespado de esta invención, como adhesivo de crespado se usó PAE disponible comercialmente (Nalco 690HA). Se puede usar la temperatura de transición vítrea como medida de la blandura de las películas de adhesivo cuando se desea una película más blanda para un buen crespado bajo condiciones de temperaturas altas y humedad baja. Sin embargo, pueden existir otras condiciones cuando sea necesario endurecer el revestimiento para hacerlo más duradero sobre la superficie del secador Yankee. Por lo tanto, es una ventaja tener un gama de adhesivos de crespado que puedan modificar la temperatura de transición vítrea del revestimiento de adhesivo en una u otra dirección.

Los datos de la tabla 3 demuestran que los aditivos organofosfóricos de esta invención pueden alterar la temperatura de transición vítrea de la PAE. El aditivo PSO es útil para endurecer el revestimiento mientras que los aditivos organofosfóricos disminuyen la temperatura de transición vítrea o reblandecen el revestimiento. Los datos muestran que los aditivos de GPh no son tan agresivos disminuyendo la temperatura de transición vítrea de la PAE como el glicerol.

Tabla 3

Aditivo	Temperatura de transición vítrea (°C)	
	5% de sólidos de 690HA	20% de sólidos de 690HA
Ninguno	77 (sin aditivo)	-
PSO	78	91
α -GPh	66	67
β -GPh	71	67
MAP	74	67
Glicerol	53	31

Procedimiento del ejemplo 3: Para medir la temperatura de transición vítrea de las composiciones de adhesivos de secadores Yankee se usó un calorímetro diferencial de barrido TA 2920 (TA Instruments, New Castle, DE). Se prepararon muestras de la película de adhesivo fundiendo a 105°C películas de Nalco 690HA, con la cantidad indicada de modificador. El calorímetro diferencial de barrido se calibró con un patrón de indio. El tamaño de la muestra para el análisis de calorimetría diferencial de barrido fue aproximadamente 10-15 mg. Se calentó la muestra a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. La temperatura de transición vítrea se determinó a partir del segundo barrido usando un método de altura media.

Ejemplo 4

Este ejemplo muestra la capacidad de los aditivos organofosfóricos de esta invención de incrementar la adherencia de películas del adhesivo de crespado. En este ejemplo, como adhesivo de crespado se usó una PAE comercial (Nalco 03PV094). Los fosfatos inorgánicos comparativos (DAP y MAP) originaron una pérdida de adherencia. Los compuestos organofosfóricos de esta invención incrementaron la adherencia proporcionada por la película de PAE. Con GPh, el incremento de la adherencia fue evidente tanto a 5 como a 20% de GPh añadido a la PAE mientras que con PSO un nivel de 5% de aditivo incrementó por sí mismo la adherencia más que la PAE.

Tabla 4

Concentración de aditivo (% de sólidos activos en el polímero)	Na-GPh		DAP		MAP		PSO	
	Fuerza de despegado (g/cm)	Cambio con respecto al control (%)	Fuerza de despegado (g/cm)	Cambio con respecto al control (%)	Fuerza de despegado (g/cm)	Cambio con respecto al control	Fuerza de despegado (g/cm)	Cambio con respecto al control (%)
0	147	0	192	0	192	0	177	0
5	175	19	175	-9	166	-13	202	14
20	170	16	120	-26	140	-27	163	-8

Procedimiento del ejemplo 4: Se midió la adherencia proporcionada por las formulaciones de la tabla 4 por medio de un ensayo de despegado en húmedo. Este ensayo mide la fuerza requerida para despegar de una chapa metálica caliente una tira de algodón. Primero se aplicó una película de adhesivo, del producto de interés, a la chapa metálica por medio de un rodillo de revestimiento número 40. Se aplicó el adhesivo a la chapa a una concentración de 15% de sólidos activos. Se calentó la chapa metálica a 100°C y, en este punto, se prensó una tira húmeda de algodón por medio de un rodillo cilíndrico de 1,9 kg. Después de haber aplicado la tira, se colocó la chapa metálica durante 15 minutos en una estufa a 105°C para secar la tira. Se sujetó después la chapa metálica en un aparato de ensayo de tracción. Se sujetó un extremo del tejido de algodón en la mordaza neumática del aparato medidor y se despegó de la chapa el algodón un ángulo de 180° y a velocidad constante. Durante el despegado, la temperatura de la chapa metálica se controló a 100°C.

REIVINDICACIONES

1. Una composición modificada de un adhesivo de crespado que comprende por lo menos un componente adhesivo y por lo menos un componente modificador, comprendiendo el citado componente modificador un compuesto organofosfórico seleccionado del grupo que consiste en ésteres fosfatos de alcoholes y polioles que contienen hasta seis grupos hidroxilo, un oligómero fosfosuccínico, glicerofosfato, ésteres fosfatos de trietanolamina y ésteres fosfatos de sorbitol, comprendiendo la composición modificada del adhesivo de crespado 20 por ciento en peso del compuesto organofosfórico, basado en el contenido total de sólidos de la composición, en la que el citado componente adhesivo es poli(alcohol vinílico).
2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el citado componente adhesivo comprende además un miembro seleccionado del grupo que consiste en poliamidoamina-epiclorhidrina, poliamidas, poliaminas, polivinilaminas, poli(acetatos de vinilo), poliacrilamidas, polivinilpirrolidonas, poliéteres, almidón, goma guar, carboximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, polietileniminas e hidroxipropilcelulosa.
3. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además por lo menos un aditivo papelerero.
4. La composición de acuerdo con la reivindicación 3, en la que el citado aditivo papelerero se selecciona del grupo que consiste en un agente de desprendimiento, un adherente, un tensioactivo, un dispersante, una sal que sea eficaz para ajustar la dureza del agua, un ácido, una base y una combinación de los mismos.
5. Una composición modificada acuosa del adhesivo de crespado que comprende 0,01 a 50 por ciento en peso de la composición de acuerdo con la reivindicación 1 y 99,99 a 50 por ciento en peso de agua.
6. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además 20 a 80 por ciento en peso de poli(alcohol vinílico), 20 a 80 por ciento en peso de poliamidoamina-epiclorhidrina, 20 por ciento en peso de compuesto organofosfórico y 99,99 a 50 por ciento en peso de agua.
7. Un método de crespado una hoja continua de papel, que comprende:
 - (a) aplicar a un cilindro giratorio de crespado una cantidad eficaz de una composición modificada de un agente de crespado que comprende por lo menos un componente adhesivo y por lo menos un componente modificador, comprendiendo el citado componente modificador un compuesto organofosfórico seleccionado del grupo que consiste en ésteres fosfatos de alcoholes y polioles que contienen hasta seis grupos hidroxilo, un oligómero fosfosuccínico, glicerofosfato, ésteres fosfatos de trietanolamina y ésteres fosfatos de sorbitol, comprendiendo la composición modificada de adhesivo de crespado 20 por ciento en peso del compuesto organofosfórico, basado en el contenido total de sólidos de la composición, en la que el citado componente adhesivo es poli(alcohol vinílico),
 - (b) prensar una hoja continua de papel contra el cilindro de crespado para adherir la hoja continua de papel al cilindro de crespado, y
 - (c) separar del cilindro de crespado con una cuchilla la hoja continua de papel.
8. El método de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el citado componente adhesivo comprende además un miembro seleccionado del grupo que consiste en poliamidoamina-epiclorhidrina, poliamidas, poliaminas, polivinilaminas, poli(acetatos de vinilo), poliacrilamidas, polivinilpirrolidonas, poliéteres, almidón, goma guar, carboximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, polietileniminas e hidroxipropilcelulosa.
9. El método de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la citada composición de adhesivo se aplica al citado cilindro de crespado mediante una barra de rociado situada próxima al citado cilindro de crespado.
10. El método de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la citada composición modificada de adhesivo de crespado se aplica al citado cilindro de crespado en una cantidad de 0,05 a 60 mg de sólidos secos por metro cuadrado de superficie del cilindro de crespado.
11. Un papel crespado producido por el método de acuerdo con la reivindicación 7.
12. Un papel crespado de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el citado papel crespado es papel tisú.