

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 631 527**

51 Int. Cl.:

D21F 2/00	(2006.01)
D21F 3/00	(2006.01)
D21H 23/52	(2006.01)
D21H 19/14	(2006.01)
A47K 10/16	(2006.01)
B31F 1/12	(2006.01)
D21H 21/00	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.01.2011 PCT/US2011/020213**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **14.07.2011 WO11084996**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.01.2011 E 11732080 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.05.2017 EP 2521814**

54 Título: **Agente modificador mejorado para recubrimientos Yankee**

30 Prioridad:

05.01.2010 US 652059

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
31.08.2017

73 Titular/es:

**NALCO COMPANY (100.0%)
1601 West Diehl Road
Naperville, IL 60563-1198, US**

72 Inventor/es:

**FURMAN, GARY S.;
LI, XIAOJIN HARRY;
SU, WINSTON y
GRIGORIEV, VLADIMIR E.**

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 631 527 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

Agente modificador mejorado para recubrimientos Yankee

5 Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

Ninguna.

10 Declaración sobre investigación o desarrollo con patrocinio federal

No aplicable.

Antecedentes de la invención

15 Esta invención se refiere a métodos de utilización de composiciones para mejorar las propiedades físicas de papel manufacturado, en particular fabricación de papel tisú suave. Típicamente, el papel tisú obtiene sus propiedades características de suavidad, volumen, absorbencia y capacidad de estiramiento, mediante un proceso que implica un aparato secador Yankee. En la fabricación convencional del tejido, el tejido se alimenta al aparato secador Yankee como una banda de fibra húmeda. La banda de fibra húmeda se deshidrata de manera significativa en un punto de contacto del rodillo de presión donde la hoja se transfiere a la superficie de un cilindro de secador Yankee. En este punto, la banda de papel tiene típicamente un 35-40% de consistencia (es 65-60% de agua). La hoja se seca adicionalmente por el cilindro del secador Yankee calentado por vapor y las campanas de choque de aire caliente hasta un 90-98% de consistencia y se elimina con una cuchilla rascadora. La acción mecánica de la cuchilla da como resultado una disrupción de los enlaces fibra-fibra, lo que forma una estructura microplegada que da al papel tisú sus propiedades características. Este proceso se conoce como corrugado.

20 Con el fin de corrugar adecuadamente una banda de papel para fabricar papel tisú suave, la banda de papel tiene que adherirse a la superficie del cilindro del secador Yankee. Cuando la banda de papel colisiona a continuación con la cuchilla rascadora, se forman micropliegues en la dirección de la máquina mediante la acción de compresión o acortamiento, mientras que al mismo tiempo la banda se separa del cilindro de secado. Esta adhesión se facilita mediante la aplicación de un adhesivo a la superficie del cilindro secador. Además, los componentes del material de acabado en húmedo también pueden contribuir a la adhesión que se produce. Los adhesivos Yankee utilizados habitualmente son polímeros sintéticos tales como resinas de poliaminoamida-epiclorhidrina (PAE), resinas de poliamina-epiclorhidrina, alcoholes polivinílicos, acetatos de polivinilo, poliacrilamidas, poliamidas, polivinilpirrolidonas, poliéteres, polietileniminas, copolímeros de alcohol vinílico entrecruzados y otros descritos en la Patente US 5.374.334. También se pueden emplear otros polímeros naturales y naturales derivados, incluyendo almidón, goma guar, carboximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa y similares. Para modificar las propiedades de estos adhesivos se utilizan diversos compuestos de bajo peso molecular, agentes de liberación, aceites y tensioactivos.

30 La industria de tejidos tiene un interés continuo en la fabricación de tejidos de calidad superior, que son tejidos con altos niveles de suavidad y volumen. Se pueden obtener mejoras en la suavidad modificando la fuente de fibra, implementando estrategias de formación y secado particulares, corrugando las láminas de fibra y utilizando la aplicación en húmedo o tópica de agentes suavizantes. El corrugado de la hoja de papel cuando tiene un nivel de humedad de hoja muy baja (<3%) es una manera muy eficaz de alcanzar los niveles deseados de alta suavidad y volumen. A niveles de humedad bajos, la lámina y el recubrimiento tienden a adherirse entre sí más fuertemente, lo que hace que la lámina se desuna en la dirección Z más eficientemente, generando así mayor volumen y suavidad. Se pueden alcanzar niveles bajos de humedad aumentando la temperatura de la secadora Yankee y de las campanas.

40 A pesar de los beneficios para la suavidad de los tejidos, el corrugado con baja humedad no está siendo practicado ampliamente debido en parte a problemas de ejecución del recubrimiento. Los adhesivos de corrugado convencionales desarrollan típicamente un recubrimiento duro que es menos rehumectable después de sufrir altas temperaturas y el secado extensivo que se requiere para el corrugado con baja humedad. Este recubrimiento duro y quebradizo da como resultado una pérdida de adherencia y también da como resultado una vibración de la hoja (traqueteo), lo que puede causar un corrugado no uniforme, desgaste de la cuchilla y, en casos extremos, dañar la superficie del cilindro del secador Yankee.

50 Un método probado para abordar estos problemas es mediante el uso de humectantes para plastificar el adhesivo y contrarrestar con ello muchas de las consecuencias de las altas temperaturas de la secadora Yankee. Uno de tales humectantes es el glicerol (véase por ejemplo los documentos US 5.187.219 y 5.660.687). Se ha demostrado que el glicerol altera las propiedades viscoelásticas de una película de revestimiento. Además, disminuye la temperatura de transición vítrea y el módulo de cizallamiento de la película, haciéndola más blanda y rehumectable tanto en condiciones de alta como de baja temperatura. Desafortunadamente, cuando está en forma acuosa diluida, como es el caso cuando se aplica a secadores Yankee, la volatilidad de las mezclas de glicerol/agua limita la eficacia del glicerol como plastificante. Debido a que el agua es también común en los ambientes de secado Yankee hay una gran demanda de un agente modificador que plastifique la película, pero que no sea tan volátil como el glicerol.

El documento US 6547925 describe el uso de agentes suavizantes en adhesivo de corrugado para esparcir sobre la superficie del secador Yankee.

Breve resumen de la invención

Al menos una realización de la invención está dirigida hacia un método de corrugado de una banda de papel que comprende las etapas de:

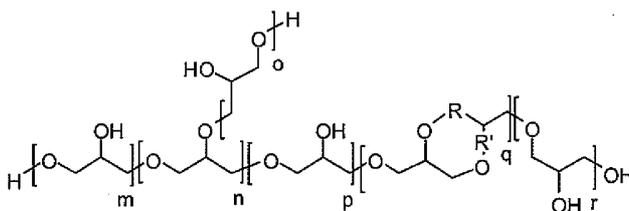
a) aplicar a un cilindro de corrugado giratorio una composición de revestimiento, comprendiendo la composición de revestimiento al menos un agente adhesivo, al menos un agente de liberación y al menos un poliglicerol;

b) presionar la banda de papel contra el cilindro de corrugado para efectuar la adhesión de la banda de papel al cilindro de corrugado; y

c) desalojar la banda de papel del cilindro de corrugado con una cuchilla rascadora.

La composición de revestimiento puede permanecer plastificada a una temperatura más allá del límite de volatilidad del glicerol. El poliglicerol puede ser entre 1 y 70% de la composición de revestimiento. La composición de revestimiento puede tener una temperatura de transición vítrea de menos de 100°C. La composición de revestimiento puede rehumedecerse fácilmente después de que el papel haya sido desalojado del cilindro de corrugado.

Los poligliceroles se pueden seleccionar del grupo que consiste en: poliglicerol de acuerdo con la fórmula:



en donde m, n, o, p, q y r son iguales a un número entero de 0 a 25 poliglicerol formado por entrecruzamiento de glicerol con epíclorhidrina, poligliceroles de condensación básica, polimerización de monómeros basados en glicidol y cualquier combinación de los mismos.

La estructura de poliglicerol puede seleccionarse del grupo que consiste en: lineal, ramificada, hiperramificada, dendrítica, cíclica y cualquier combinación de las mismas. El poliglicerol puede tener un peso molecular superior a 100 g/mol. El revestimiento puede comprender además resinas de poliaminoamida-epíclorhidrina (PAE), resinas de poliamina-epíclorhidrina, poliácridamidas, polivinilaminas, polivinilpirrolidonas, polímeros naturales, polímeros naturales derivados, almidón, goma guar, carboximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, aditivos funcionales, sales que tienen cadenas grasas de aproximadamente 12 a aproximadamente 22 átomos de carbono, sales cuaternarias de dialquilimidazolinio, sales cuaternarias de dialquildiamidoamina, sales cuaternarias de monoalquil trimetilamonio, sales cuaternarias de dialquildimetilamonio, sales cuaternarias de trialquilmonometilamonio, sales cuaternarias etoxiladas, sales cuaternarias de dialquilo y trialquilo, polisiloxanos, siliconas cuaternarias, polisiloxanos organorreactivos, polidimetilsiloxanos aminofuncionales, poliaminas, poliamidas, poliamidoaminas, polímeros de amidoamina-epíclorhidrina, polietileniminas, alcohol polivinílico, copolímeros de alcohol vinílico, acetato de polivinilo, copolímeros de acetato de vinilo, poliácidos lácticos, ácido poliacrílico, copolímeros de ácido acrílico, derivados de celulosa, almidones, derivados de almidón, cola animal, polímeros de vinilamina/vinilalcohol entrecruzados, copolímeros de acrilamida/dialildimetil acrilamida glioxaladas, adhesivos para cilindro de corrugado sin halógenos a base de polímeros catiónicos de poliaminoamida entrecruzada y cualquier combinación de los mismos. La composición de revestimiento puede comprender además ácido láctico o lactato, puede comprender además agentes de liberación, otros modificadores (incluidos fosfatos) y aditivos funcionales, poligliceroles, derivados de poliglicerol, cualquier otro poliol a base de glicerol y cualquier combinación de los mismos.

El auxiliar de liberación puede comprender un componente seleccionado del grupo que consiste en: aceites de liberación compuestos de aceite nafténico, parafínico, vegetal, mineral o sintético y agentes tensioactivos emulsionantes, agentes de liberación formulados con uno o más tensioactivos tales como ácidos grasos, alcoholes alcoxilados, ácidos grasos alcoxilados, y cualquier combinación de los mismos. La composición de revestimiento se puede aplicar como una solución acuosa, una emulsión o una dispersión. El papel corrugado se puede preparar de acuerdo con el método de la invención.

Breve descripción de los dibujos

A continuación se describe una descripción detallada de la invención haciendo referencia específica a los dibujos en los cuales:

5 La Figura 1 es una ilustración de la estructura de poligliceroles adecuados para uso en la película de la invención.

La Figura 2 es una ilustración de las estructuras de unidades repetitivas adecuadas, que se pueden usar en los poligliceroles usados en la película de la invención.

10 La Figura 3 es un gráfico que muestra las propiedades de volatilidad mejoradas de los modificadores de la invención.

La Figura 4 es un gráfico que muestra la resistencia mejorada a la pérdida de peso de los modificadores diluidos.

La Figura 5 es un gráfico que muestra la resistencia al pegado en seco mejorada de la película de la invención.

15 Descripción detallada de la invención

Definiciones

20 Para los fines de esta solicitud, la definición de estos términos es la siguiente:

Por "dispersión" se entiende una mezcla termodinámicamente inestable de partículas sólidas extremadamente finas, típicamente de tamaño coloidal, que están altamente dispersas a lo largo de un líquido en fase continua que de otro modo es inmiscible. Las dispersiones pueden estabilizarse al menos temporalmente mediante agentes dispersantes.

25 "Emulsión" significa una mezcla termodinámicamente inestable de un líquido en fase dispersa, que está altamente disperso como pequeños glóbulos a lo largo de un líquido en fase continua que es inmiscible con el resto. Las emulsiones pueden estabilizarse al menos temporalmente mediante tensioactivos y emulsionantes.

30 "Poliol polimérico" significa un polímero en el que las unidades repetitivas de monómero que comprenden el polímero son al menos en parte polioles e incluyen, pero no se limitan a, poligliceroles, derivados de poligliceroles y un polímero que consta de al menos una unidad de monómero de glicerol y al menos otra unidad de monómero a otras unidades de monómeros múltiples independientemente de la secuencia de disposiciones de unidad de monómeros y cualquier combinación de las mismas.

35 "Poliol" significa un compuesto o polímero que contiene al menos dos grupos hidroxilo en el que cada uno de estos al menos dos grupos hidroxilo están unidos a átomos de carbono separados de un esqueleto alifático, incluyendo pero sin limitarse a glicoles, glicerol, pentaeritritol, trimetiloetano, trimetilopropano, 1,2,6-hexanotriol, sorbitol, inositol, poli (alcohol vinílico) y polioles basados en glicerol.

40 "Plastificante" significa una sustancia que cuando se añade a un material provoca un aumento en la flexibilidad y capacidad de manipulación de ese material, a menudo como resultado de la reducción de la temperatura de transición vítrea de ese material.

45 En el caso de que las definiciones anteriores o una definición indicada en otra parte de esta solicitud sean incompatibles con un significado (explícito o implícito) comúnmente utilizado, en un diccionario o expresado en una fuente incorporada por referencia en esta solicitud, se entiende que la solicitud y los términos de reivindicación en particular se interpretan de acuerdo con la definición de esta solicitud, y no de acuerdo con la definición común, la definición de diccionario o la definición que se incorporó por referencia.

50 Al menos una realización de la invención está dirigida hacia una composición de revestimiento para secador Yankee que comprende un adhesivo, un agente de liberación y un agente modificador. El adhesivo une una capa de papel a la superficie del tambor del secador Yankee. La invención abarca aplicaciones a esterillas de papel que comprenden fibras celulósicas, fibras sintéticas y cualquier combinación de las mismas. El agente de liberación reduce la resistencia del adhesivo para permitir que una cuchilla rascadora retire la capa de papel secada del tambor. El agente modificador plastifica la composición de revestimiento, manteniéndola suave y permitiendo que se vuelva a humectar y mantenga la adhesión mientras está en presencia de alta temperatura. En la Solicitud de Patente de los Estados Unidos 12/273217 se da una descripción de las composiciones de revestimiento de Yankee Dryer.

55 En al menos una realización, el agente modificador es una composición que comprende poliol polimérico a base de glicerol, incluyendo poligliceroles, derivados de poliglicerol y un polímero que consta de al menos una unidad de monómero de glicerol y al menos otra unidad de monómero a otras unidades de monómeros múltiples independientemente de la secuencia de disposiciones de unidad de monómeros. El poliol polimérico basado en glicerol adecuado incluye pero no se limita a los descritos en la Solicitud de Patente US 12/582.827 y en la Solicitud de Patente US publicada 2009/0130006. En al menos una realización, el poliol polimérico tiene un peso molecular de más de 100.

60 En al menos una realización, el agente modificador es una composición que comprende poligliceroles. Los poligliceroles

5 adecuados incluyen, pero no se limitan a los descritos en la solicitud de patente US 12/582.827 y en la solicitud de patente publicada US 2009/0130006. En al menos una realización el poliglicerol tiene un peso molecular de más de 100. Aunque se sabe que el glicerol tiene algún uso como plastificante en otros materiales, por ejemplo como se describe en el documento US 5.187.219, no se ha intentado previamente utilizar poliglicerol en revestimientos para secadores Yankee.

10 En al menos una realización, el poliglicerol es uno seleccionado de la lista que consta de: diglicerol, triglicerol, y análogos superiores, como se especifica en la estructura ilustrada en la FIG. 1. Los poligliceroles pueden prepararse por entrecruzamiento con epiclorhidrina, por condensación de glicerol, por polimerización de monómeros basados en glicidol, o cualquier combinación de los mismos.

15 En al menos una realización, el poliglicerol puede tener una estructura como se ilustra en la FIG. 1. El poliglicerol comprende una estructura que incluye al menos dos unidades repetidas que seleccionan de al menos una de las estructuras enumeradas en la FIG. 2 incluyendo, pero sin limitarse a, estructuras lineales I y II, estructuras III, IV y VIII ramificadas, hiperramificadas o dendríticas, estructuras cíclicas V, VI y VII y cualquier combinación de las mismas. Cualquier estructura de la FIG. 2 puede combinarse con cualquier estructura o estructuras que se incluyan a través de cualquier funcionalidad de grupo hidroxilo libre en la estructura. Los enlaces cíclicos de cualquier estructura cíclica básica de la FIG. 2 puede contener cualquier estructura o estructuras como parte o partes de enlaces. En la Fig. 1 y la Fig. 2, los números m, n, n', o, p, q y r en cada estructura pueden ser independientemente cualquier número numérico 0, 20 1,2, ... 25. En la Fig. 1R y R' son $(CH_2)_n$ y n puede ser independientemente 1 o 0.

25 En al menos una realización, el agente modificador para revestimientos tipo Yankee comprende derivados de poliglicerol. Los derivados pueden obtenerse por derivación de poligliceroles con 1 a 22 átomos de carbono. La modificación incluye, pero no se limita a, alquilación, alcoxilación, esterificación y similares.

30 En al menos una realización, las composiciones adhesivas de la presente invención se aplican a la superficie de un cilindro de corrugado como una solución acuosa diluida. En una realización, la solución acuosa incluye de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10,0 por ciento en peso de los polímeros de la invención. En otra realización, los polímeros de la invención se incluyen en la solución acuosa en una concentración de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 5,0 por ciento en peso. En otra realización, los polímeros de la invención se incluyen en la solución acuosa en una concentración de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1,0 por ciento en peso. Los expertos en la técnica de los adhesivos de corrugado apreciarán que la razón de un porcentaje tan grande de agua en la mezcla se basa en parte en la necesidad de depositar solamente una capa muy delgada de adhesivo sobre el cilindro de corrugado que, en una realización, es más fácil de lograr con un brazo de pulverización.

35 En al menos una realización, las aplicaciones de pulverización descritas anteriormente pueden mejorarse adicionalmente mediante una diversidad de medios, por ejemplo mediante el uso de brazos de pulverización diseñadas para una cobertura doble o triple, mediante la oscilación del brazo de pulverización y mediante la recirculación de la composición de ayuda de liberación diluida desde la salida del brazo de pulverización para mejorar la mezcla y reducir la posibilidad de separación.

40 En al menos una realización, se aplica un auxiliar de liberación que también está en forma acuosa al secador Yankee junto con el adhesivo polimérico. El auxiliar de liberación proporciona lubricación entre la superficie de la secadora Yankee y la cuchilla rascadora usada para corrugar el papel tisú del secador Yankee. El auxiliar de liberación también permite que el papel de seda se libere del adhesivo durante el proceso de corrugado. Los auxiliares de liberación representativos incluyen aceites de liberación compuestos de aceite nafténico, parafínico, vegetal, mineral o sintético y tensioactivos emulsionantes. Con el fin de formar dispersiones acuosas estables, el auxiliar de liberación se formula típicamente con uno o más tensioactivos tales como ácidos grasos, alcoholes alcoxlados, ácidos grasos alcoxlados y similares. El auxiliar de liberación puede aplicarse al cilindro de corrugado antes o después de la composición adhesiva, o puede añadirse junto con el adhesivo para aplicación al cilindro de corrugado.

45 En al menos una realización, las composiciones adhesivas de esta invención también pueden usarse en combinación con aditivos funcionales usados en la técnica para mejorar la suavidad del tejido o toalla. Los aditivos funcionales representativos incluyen sales cuaternarias orgánicas que tienen cadenas grasas de aproximadamente 12 a aproximadamente 22 átomos de carbono, incluyendo sales cuaternarias de dialquil imidazolinio, sales cuaternarias de dialquil diamidoamina, sales cuaternarias de monoalquil trimetilamonio, sales cuaternarias de dialquil dimetilamonio, sales cuaternarias de dialquil monometilamonio, sales cuaternarias etoxiladas, sales cuaternarias de éster de dialquilo, y similares. Otros aditivos funcionales adecuados incluyen polisiloxanos, siliconas cuaternarias, polisiloxanos organorreactivos, poldimetilsiloxanos aminofuncionales, y similares.

50 En al menos una realización, los adhesivos de corrugado para preparar papel corrugado incluyen, pero no se limitan a, poliaminas, poliamidas, poliamidoaminas, polímeros de amidoamina-epiclorhidrina, polietileniminas, alcohol polivinílico, copolímeros de alcohol vinílico, acetato de polivinilo, copolímeros de acetato, poliéteres, ácido poliacrílico, copolímeros de ácido acrílico, derivados de celulosa, almidones, derivados de almidón, cola animal, polímeros entrecruzados de vinilamina/alcohol vinílico como se describe en la patente Estadounidense 5.374.334, copolímeros de acrilamida glioxalada/dialildimetil acrilamida; los polímeros descritos y reivindicados en la patente Estadounidense 5.179.150; los

polímeros descritos y reivindicados en la patente Estadounidense 5.187.219; una mezcla de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 50 por ciento en peso de una primera resina de poliamida-epihalohidrina y de aproximadamente 99,9 a aproximadamente 50 por ciento en peso de una segunda resina de poliamida-epihalohidrina, tal como se describe y reivindica en la patente Estadounidense 6.277.242 B1 y adhesivos para cilindro de corrugado libres de halógeno basados en polímeros de poliaminoamida catiónica entrecruzada como se describe y reivindica en la patente Estadounidense 5.382.323.

Ejemplos

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

Se caracterizaron diversas muestras de poliglicerol para determinar su viscosidad y peso molecular, incluyendo, diglicerol comercialmente disponible y Poliglicerol-3 de Solvay Chemical International (Bélgica) y materiales sintetizados PG-1, y PG-2 disponibles de Nalco Company (Naperville, ILLINOIS). Una descripción de estas muestras se proporciona en la Tabla 1 y muestra que todas las muestras tenían una viscosidad y un peso molecular más altos que el glicerol (PM = 92 g/mol). La viscosidad a granel de las muestras se midió mediante un reómetro AR2000 (TA Instruments, New Castle, DE). Las mediciones se realizaron en un modo de rotación a una velocidad de cizallamiento de 5 s^{-1} y 40°C . Se utilizó una placa paralela de 60 mm con una separación de 2000 μm . Para las mediciones de peso molecular, todas las muestras se analizaron con un método SEC (cromatografía de exclusión por tamaño) y los pesos moleculares (MW) informados fueron pesos moleculares medios ponderados basados en la calibración de los estándares PEG/PEO. Los poligliceroles preparados con condensación base pueden contener ácido láctico o lactato.

Tabla 1. Descripciones y caracterizaciones de pesos moleculares de muestras de poliglicerol

Muestra	Tipo de Poliglicerol	Viscosidad (Pa·s)	Mw*
Glicerol	----	0.26	92
Diglicerol	Epi-entrecruzado	2.3	140
Poliglicerol-3	Epi-entrecruzado	6.6	200
PG-1	Condensación base	35	320
PG-2	Condensación base	130	540

*Excluye monómero de glicerol

Ejemplo 1. Procedimiento general para la producción de poligliceroles: Se agitó una mezcla de reacción de glicerol (500,0 partes) y solución de NaOH o KOH (3 a 10% en peso de activo respecto al peso total de sólidos de reacción) y se añadió y calentó gradualmente hasta 230 a 260 grados Celsius bajo ratas de flujo de gas inerte particulares. La mezcla de reacción se agitó a esta temperatura durante un tiempo de reacción deseado (en horas) y se extrajeron muestras en proceso después de dos horas y cada una o dos horas después para caracterizaciones del producto. Se aplicaron ratas de flujo de nitrógeno de 0,2 a 8 moles de nitrógeno por hora para cada mol de glicerol o presiones de vacío inferiores a 760 mm Hg comenzando desde el tiempo de reacción entre 0 a 4 horas hasta el final de la reacción. Los productos de poliglicerina se utilizaron para la aplicación directamente o después de la dilución con agua, con o sin ajuste de pH.

Ejemplo 2. La volatilidad de las muestras de poliglicerol se determinó mediante termogravimetría (TGA). La Figura 3 es la superposición de curvas de pérdida de peso de TGA para glicerol y diversas muestras de poliglicerol. La Tabla 2 enumera la temperatura a la que se produce una pérdida de peso del 5% en las muestras. El 5% de pérdida de peso de glicerol ocurre a 162°C , mientras que el 5% de pérdida de peso de muestras de poliglicerol se produce a temperaturas significativamente más altas. Esto indica que todas las muestras de poliglicerol son menos volátiles que el glicerol. Aproximadamente 20-40 mg de muestras fueron analizadas por TGA (TA Instruments, New Castle, DE) a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ en una atmósfera de aire (caudal: 90 ml/min).

Tabla 2. Temperatura de pérdida de peso del 5% determinada por TGA

Muestra	Temperatura ($^\circ\text{C}$)
Glicerol	162
Diglicerol	235
Poliglicerol-3	255
PG-1	192
PG-2	204

Ejemplo 3. La menor volatilidad del poliglicerol en comparación con el glicerol en soluciones acuosas diluidas se ilustra en la Figura 4. A medida que la concentración del modificador se vuelve más diluida, la ventaja del poliglicerol sobre el glicerol se hace más evidente. Con una concentración de modificador del 1%, prácticamente el 100% del modificador de glicerol se pierde después de secar a 105°C durante 16,5 horas. En contraste, sólo se pierde el 10% del modificador de poliglicerol.

Ejemplo 4. Las propiedades plastificantes del poliglicerol, cuando se formularon como parte de una composición para secador Yankee, se demostraron a partir de las mediciones de la temperatura de transición vítrea (Tg) y del módulo de almacenamiento de cizallamiento (G'). El polímero Tg se midió por calorimetría diferencial de barrido, y el G' de la película de polímero se midió mediante reómetro. La Tabla 3 muestra el efecto de modificadores sobre la Tg y G' de la película basada en PAE. Los resultados demuestran que el poliglicerol es un plastificante eficaz como el glicerol. El poliglicerol redujo la Tg de una manera similar a la del glicerol, y la película de PAE modificada con poliglicerol es una película más blanda comparada con la película no modificada. Para la medición de Tg se utilizó un Calorímetro Diferencial de Barrido TA Q200 (TA Instruments, New Castle, DE). Las muestras de polímero se prepararon por fundición de películas en un plato de polipropileno. Las muestras se secaron a 105°C en una estufa durante la noche. Se sellaron aproximadamente 10-15 mg de muestra en una bandeja DSC con tapa. La muestra se calentó a una velocidad de 10°C/min. Se determinó la Tg a partir de la segunda exploración utilizando un método de altura media. El módulo de almacenamiento de cizallamiento G' se midió mediante un reómetro AR2000 (TA Instruments, New Castle, DE). Las películas de polímero se prepararon por fundición a partir de una solución al 5% (p/p). La película se secó en un horno a 95°C durante la noche. La película seca se punzó con un troquel (8 mm de diámetro). El disco de 8 mm se secó adicionalmente en un horno de vacío a 110°C durante dos horas. El módulo de almacenamiento de cizallamiento G' se midió usando una placa paralela de 8 mm a 110°C y 1 Hz.

Tabla 3. Efectos de los modificadores sobre la temperatura de transición vítrea y el módulo de almacenamiento por cizallamiento de la resina PAE

Muestra	Tg (°C)	G' (kPa)
PAE	76	1500
PAE + Glicerol	55	510
PAE + PG-2	57	770

Ejemplo 5. Con el fin de comparar el efecto de los poligliceroles y el glicerol sobre la adhesión, se realizó un ensayo de pelado en tiras en seco. Este ensayo midió la fuerza requerida para pelar una tira de algodón adherida a una placa metálica calentada. Primero se aplicó una composición adhesiva PAE a la placa metálica mediante una varilla de revestimiento # 40. El adhesivo aplicado a la placa no tenía más de un 15% de sólidos. La placa se calentó a 100°C y se prensó una tira de algodón seco contra la placa mediante un rodillo cilíndrico de 1,9 kg. La placa metálica se calentó luego a 105°C y la tira se dejó secar durante 15 minutos. La placa metálica se sujetó luego a un aparato de ensayo y la tela se despegó de la placa con un ángulo de 180° a una velocidad constante. Los resultados del ensayo mostrado en la Figura 5 demuestran la eficacia de la invención. La muestra sin modificador no mostró adhesión al tacto en seco porque a medida que la película adhesiva PAE se secaba, la película se volvía frágil y demasiado dura para adherirse a la tira de algodón. Mientras que el modificador de glicerol puede hacer que la película sea más blanda, lo que aumenta la adhesión al tacto en seco, la FIG. 5 deja claro que las películas que contienen poliglicerol, presentaban una adhesión al tacto seco superior cuando se comparaban con películas que contenían glicerol como modificador.

Estos datos también ponen de manifiesto que debido a que el poliglicerol funciona como un agente de plastificación eficaz, incluso si en una circunstancia rara, una cantidad residual de glicerol estuviera presente en una muestra de película modificada con poliglicerol, el glicerol residual no funcionaría eficazmente como un plastificante para la poliamidoamina/epihalohidrina ya que la mayor abundancia y eficacia del poliglicerol sobrepasaría cualquier efecto del glicerol residual. Además, la FIG. 3 deja en claro que debido a que los poligliceroles son menos volátiles bajo ciertas condiciones de uso (por ejemplo ambientes de 100 a 162 grados) en esas condiciones, el glicerol no es un plastificante efectivo para la resina de poliamidoamina/epihalohidrina porque se vaporiza mientras los poligliceroles retenidos funcionan como plastificantes.

Aunque esta invención puede realizarse en muchas formas diferentes, se muestran en los dibujos y se describen en detalle aquí realizaciones preferidas específicas de la invención. La presente divulgación es una ejemplificación de los principios de la invención y no pretende limitar la invención a las realizaciones particulares ilustradas. Todas las patentes, solicitudes de patentes, documentos científicos y cualquier otro material referenciado mencionado aquí se incorporan por referencia en su totalidad. Además, la invención abarca cualquier posible combinación de algunas o todas las diversas realizaciones descritas aquí e incorporadas en el presente documento.

La divulgación anterior pretende ser ilustrativa y no exhaustiva. Esta descripción sugerirá muchas variaciones y alternativas a los expertos en la materia. Todas estas alternativas y variaciones están destinadas a ser incluidas dentro del alcance de las reivindicaciones donde el término "que comprende" significa "que incluye, pero no limitado a". Los familiarizados con la técnica pueden reconocer otros equivalentes a las realizaciones específicas descritas en el presente documento, cuyos equivalentes también están destinados a ser abarcados por las reivindicaciones.

Se entiende que todas los rangos y parámetros divulgados aquí abarcan todas y cada una de las subunidades subsumidas en la misma y cada número entre los extremos. Por ejemplo, se debe considerar que un rango de "1 a 10" incluye cualquiera y todos los subrangos entre (inclusive) el valor mínimo de 1 y el valor máximo de 10; esto es, todos los subrangos que comienzan con un valor mínimo de 1 o más (por ejemplo, 1 a 6,1), y que terminan con un valor máximo de 10 o menos, (por ejemplo, 2,3 a 9,4, 3 a 8,4 a 7) y, finalmente, a cada número 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 y 10

contenido dentro del intervalo.

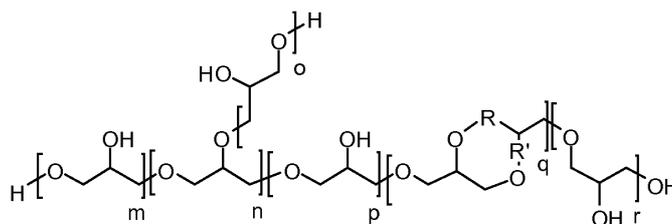
Esto completa la descripción de las realizaciones preferidas y alternativas de la invención. Los expertos en la técnica pueden reconocer otros equivalentes a la realización específica descrita en el presente documento, cuyos equivalentes están destinados a ser abarcados por las reivindicaciones adjuntas.

5

REIVINDICACIONES

1. Un método de corrugado de una banda de papel que comprende las etapas de:

- 5 a) aplicar a un cilindro de corrugado giratorio una composición de revestimiento, comprendiendo la composición de revestimiento al menos un agente adhesivo, al menos un agente de liberación y al menos un poliglicerol;
 b) presionar la banda de papel contra el cilindro de corrugado para efectuar la adhesión de la banda de papel al cilindro de corrugado; y
 10 c) desalojar la banda de papel del cilindro de corrugado con una cuchilla rascadora.
2. El método de la reivindicación 1, en el que la composición de revestimiento permanece plastificada a una temperatura más allá del límite de volatilidad del glicerol.
3. El método de la reivindicación 1, en donde el poliglicerol está entre 1 y 70% de la composición de revestimiento.
4. El método de la reivindicación 1, en el que la composición de recubrimiento tiene una temperatura de transición vítrea de menos de 100°C.
5. El método de la reivindicación 1, en el que la composición de recubrimiento es fácilmente rehumectable después de que el papel se ha desprendido del cilindro de corrugado.
- 20 6. El método de la reivindicación 1, en donde los poligliceroles se seleccionan del grupo que consiste en:
 poliglicerol de acuerdo con la fórmula:



30 en el que m, n, o, p, q y r son iguales a un número entero entre más de 0 y menos de 25, se forma poliglicerol por entrecruzamiento de glicerol con epiclorhidrina, poligliceroles de condensación básica, polimerización de glicol a base de monómeros de glicidol, y cualquier combinación de los mismos.

7. El método de la reivindicación 1, en el que la estructura de poliglicerol se selecciona del grupo que consiste en: lineal, ramificada, hiperramificada, dendrítica, cíclica y cualquier combinación de las mismas.

35 8. El método de la reivindicación 1, en el que el poliglicerol tiene un peso molecular superior a 100 g/mol.

9. El método de la reivindicación 1, en el que el recubrimiento comprende además resinas de poliaminoamida-epiclorhidrina (PAE), resinas de poliamina-epiclorhidrina, poliácridamidas, polivinilaminas, polivinilpirrolidonas, polímeros naturales, polímeros naturales derivados, almidón, goma de guar, carboximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropil celulosa, aditivos funcionales, sales cuaternarias orgánicas que tienen cadenas grasas de aproximadamente 12 a aproximadamente 22 átomos de carbono, sales cuaternarias de dialquylimidazolínio, sales cuaternarias de dialquil diamidoamina, sales cuaternarias de monoalquil trimetilamonio, sales cuaternarias de dialquil dimetilamonio, sales cuaternarias trialquil monometilamonio, sales cuaternarias etoxiladas, sales cuaternarias de ésteres de dialquilo y trialquilo, polisiloxanos, siliconas cuaternarias, polisiloxanos organorreactivos, polidimetilsiloxanos amino-funcionales, poliaminas, poliamidas, poliamidoaminas, polímeros de amidoamina-epiclorhidrina, polietileniminas, alcohol polivinílico, copolímeros de alcohol vinílico, acetato de polivinilo, copolímeros de acetato de vinilo, poliéteres, ácido poliacrílico, copolímeros de ácido acrílico, derivados de celulosa, almidones, derivados de almidón, cola animal, polímeros de vinilamina/vinilalcohol entrecruzados, copolímeros de acrilamida glioxalada/dialildimetil acrilamida, adhesivos cilíndricos de corrugado sin halógeno basados en polímeros catiónicos entrecruzado de poliaminoamida, y cualquier combinación de los mismos.

50 10. El método de la reivindicación 1, en el que la composición de revestimiento comprende además ácido láctico o sal de lactato.

55 11. El método de la reivindicación 1, en el que el revestimiento comprende además agentes de liberación, otros modificadores (incluyendo fosfatos) y aditivos funcionales.

12. El método de la reivindicación 1, en el que la composición de revestimiento comprende poligliceroles, derivados de poliglicerol, polioles basados en glicerol y cualquier combinación de los mismos.

5 13. El método de la reivindicación 1, en el que el auxiliar de liberación comprende uno seleccionado del grupo que consiste en: aceites de liberación compuestos de aceite nafténico, parafínico, vegetal, mineral o sintético y tensioactivos emulsionantes, auxiliares de liberación formulados con uno o más tensioactivos tales como ácidos grasos, alcoholes alcoxilados, ácidos grasos alcoxilados y cualquier combinación de los mismos.

10 14. El método de la reivindicación 1, en el que la composición de revestimiento se aplica como una solución acuosa, una emulsión o una dispersión.

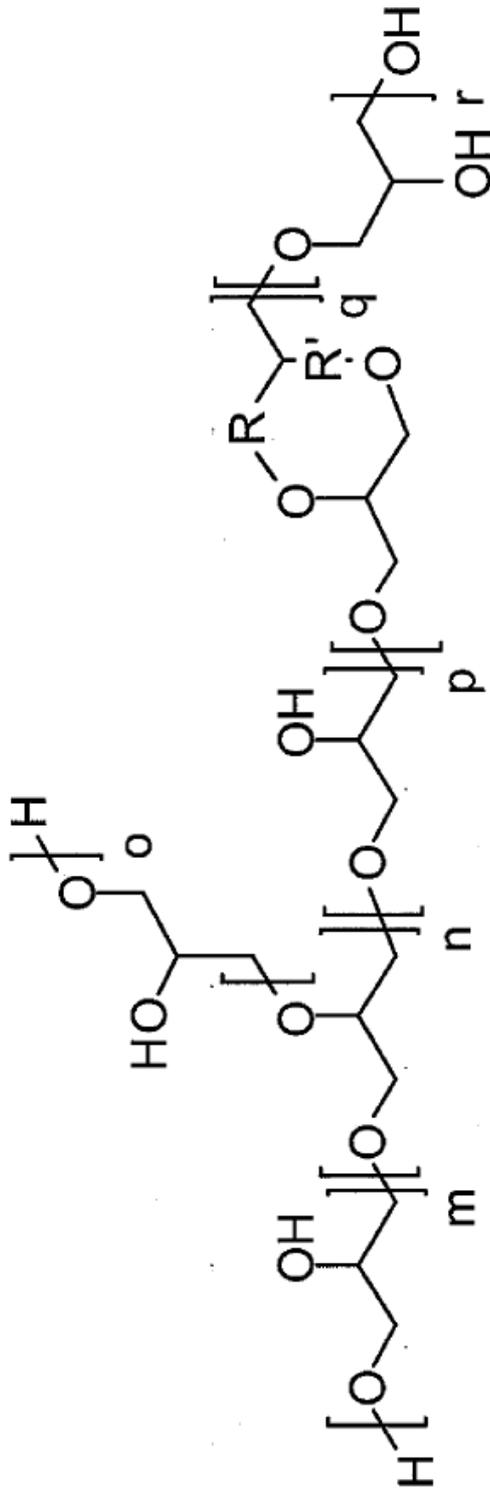


FIGURA 1
Estructura de poliglicerol

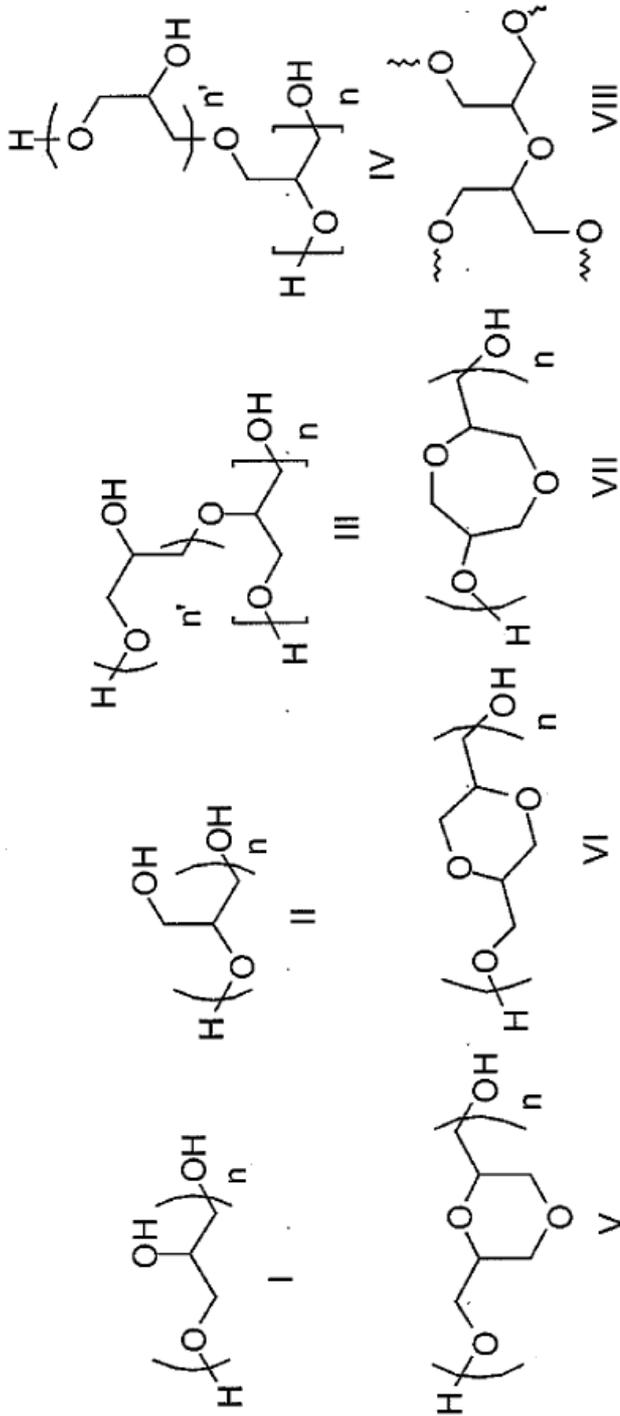
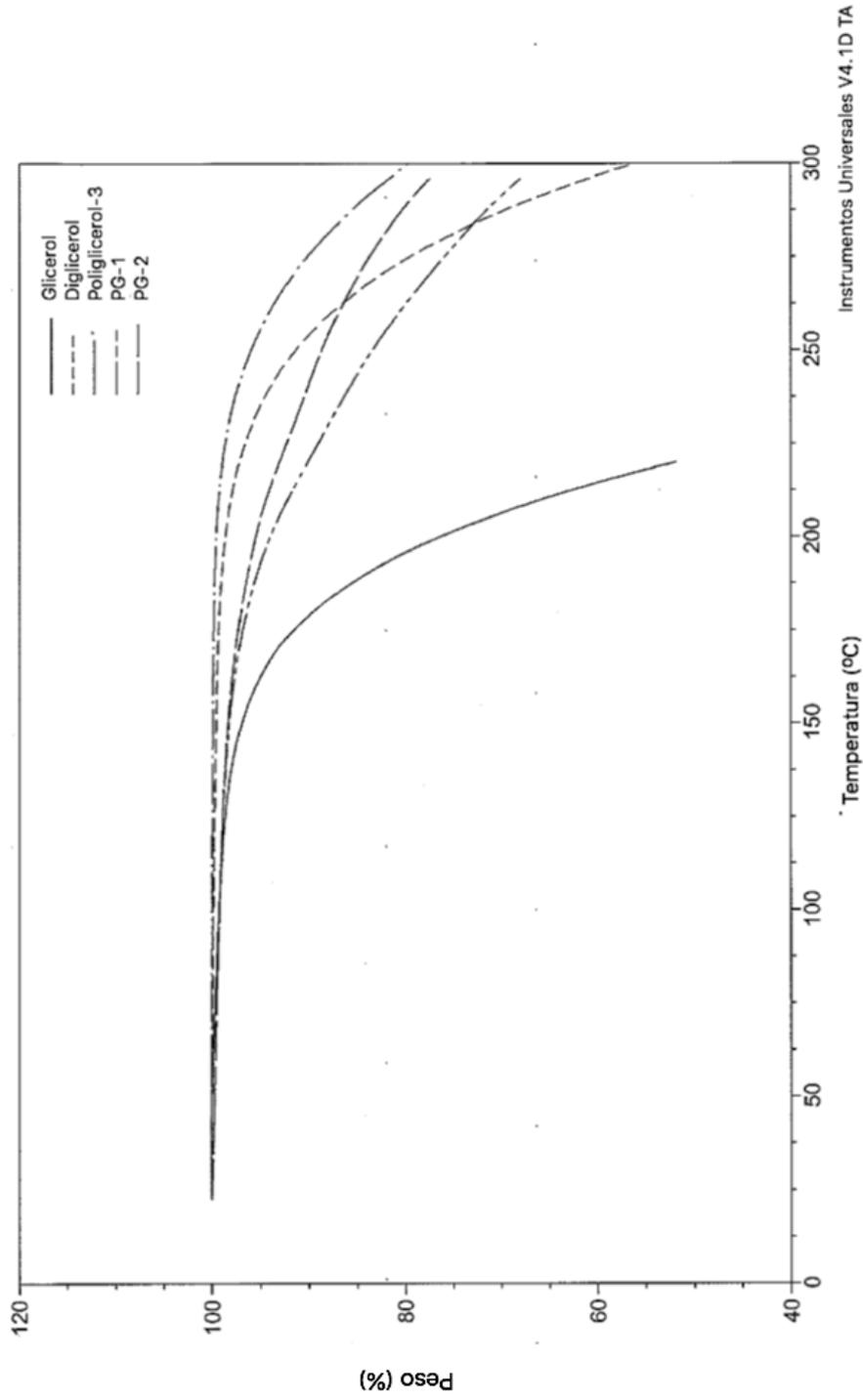


FIGURA 2

Unidades repetitivas en poliglicerol



Instrumentos Universales V4.1D TA

FIGURA 3
Volatilidad TGA de Glicerol vs. Poligliceroles

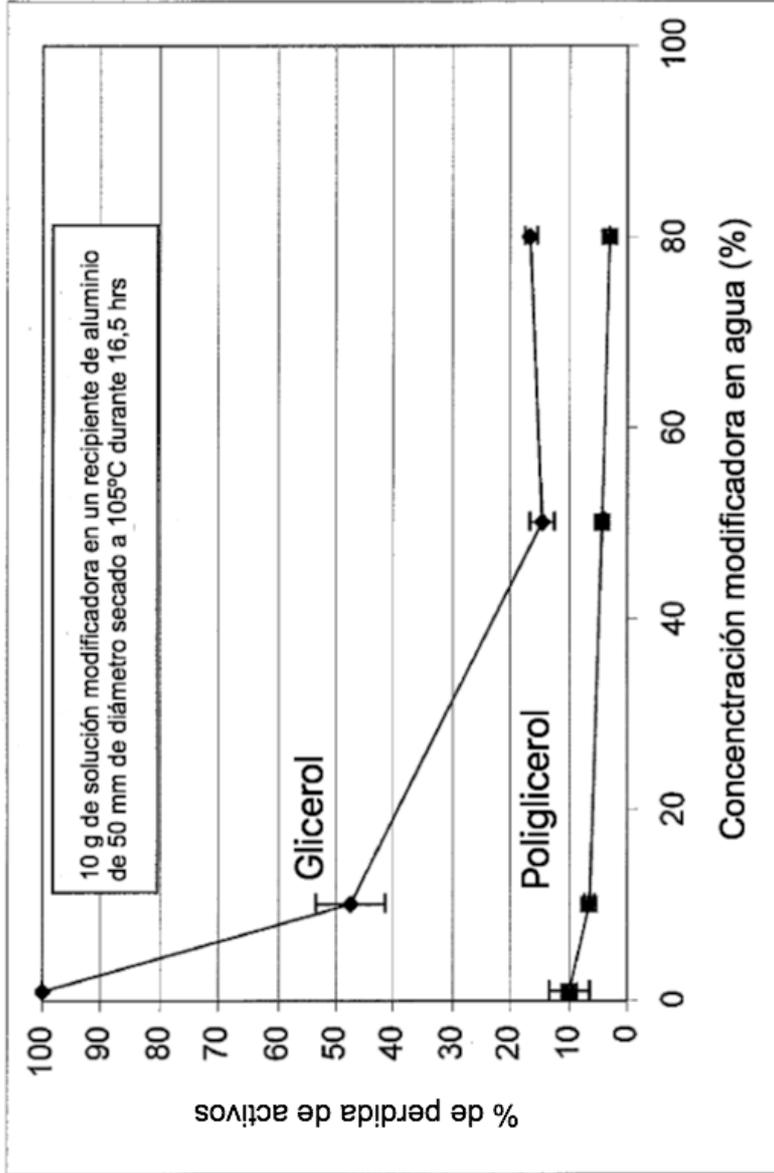


FIGURA 4
Pérdida de peso para soluciones acuosas de glicerol y poliglicerol

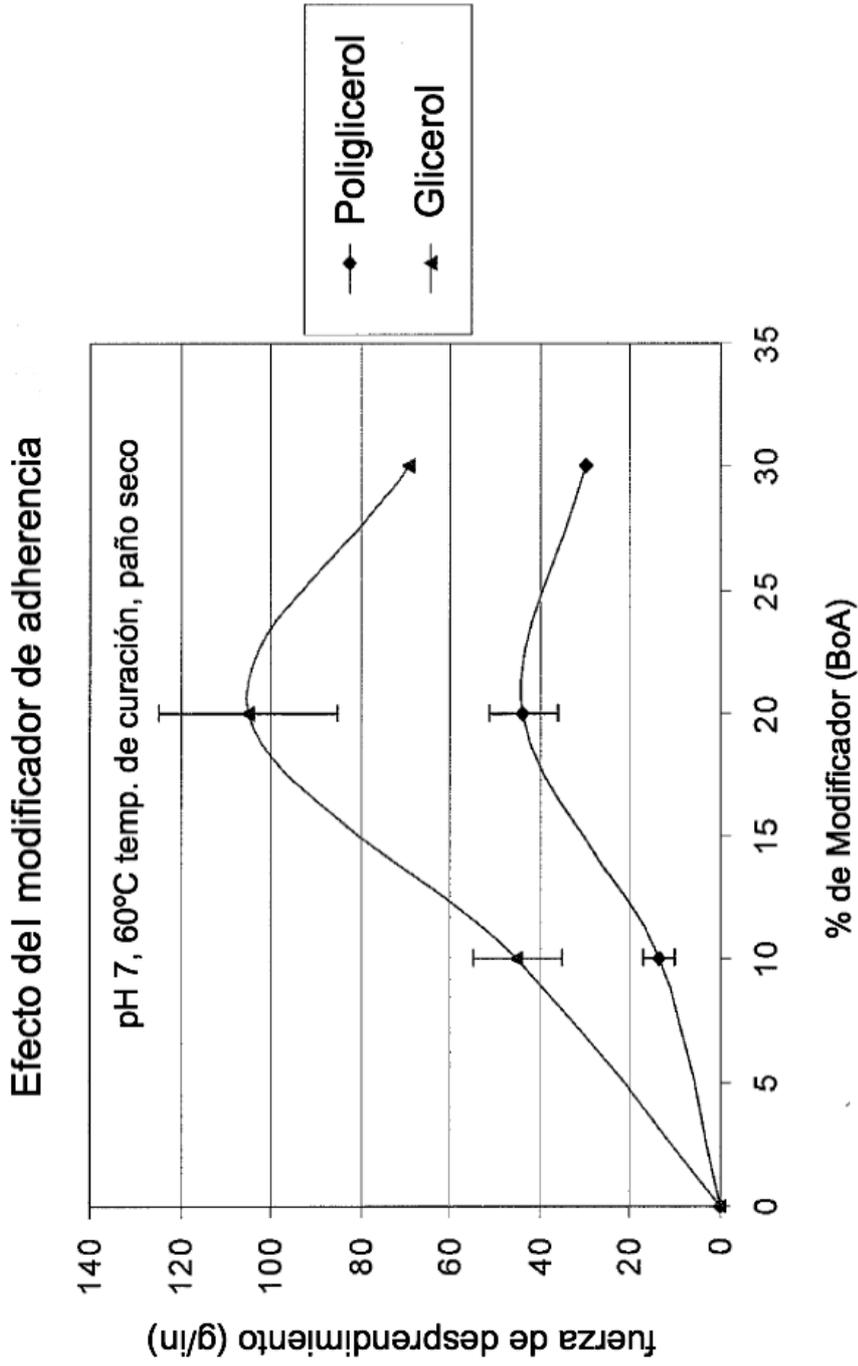


FIGURA 5