

31237



PATENTE DE INVENCION

=====
Case I.
=====

Memoria Descriptiva

sobre

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION, PARTIENDO DE
MATERIAS AMILACEAS NATURALES, DE AGLUTINANTES
Y DE IMPREGNACIONES QUE DAN, POR SECADO, PELI-
CULAS RESISTENTES AL AGUA".

Solicitante: NOBEL-BOZEL, entidad francesa, residente
en: 67 Boulevard Haussmann, PARIS 8ème,
Francia.

El presente invento se relaciona con un
procedimiento para la obtención, partiendo de materias
amiláceas naturales, de aglutinantes y de impregnacio-
nes capaces de suministrar, mediante secado, películas
5. o revestimientos resistentes al agua. El invento se



- refiere igualmente, entre otros objetos, a la aplicación de las composiciones obtenidas por el referido procedimiento como agentes aglutinantes de capas para papel y más particularmente a las capas destinadas a
5. los papeles de impresión denominados off-set y su aplicación a la fabricación de los papeles pintados lavables. Tales composiciones son igualmente útiles para la formación de películas depositadas en un soporte del que se desee atenuar la porosidad y mejorar
10. el estado de su superficie.

- Se sabe que ciertas enzimas hidrolíticas actúan como catalizadores químicos, sobre las materias amiláceas, convirtiéndolas en almidones solubles y luego en dextrinas y finalmente en glucosa. Las soluciones de poliglucosidos obtenidas de esta manera en
15. las fases intermedias presentan características superiores a las de los poliglucosidos obtenidos por hidrólisis ácida o por termólisis; debido a este hecho se utilizan cada vez más en aplicaciones tales como el
20. couché o el terminado superficial del papel.

- Aun cuando la puesta en práctica de tal procedimiento y la utilización de estas enzimas para la aplicación de las soluciones y composiciones que de ellas resultan, están en vías de ser mejores que las
25. otras, dada la economía conseguida, tal procedimiento presenta cierto número de inconvenientes de los cuales, los más importantes, se enumerarán a continuación.

- La conversión enzimática de las sustancias amiláceas se efectúa, por regla general, mediante la
30. puesta en contacto de las citadas materias amiláceas

312837

- 3 -



- y de la enzima. La reacción de transformación se facilita o se acelera por un calentamiento apropiado. Cuando se alcanza la viscosidad deseada de la solución, se hace entonces necesario parar la reacción inhibiendo la enzima. En el momento actual, esta inhibición se efectúa ya sea sobrecalentando el medio, o ya sea recurriendo a ácidos fuertes y sobrecalentándolos igualmente. Estos dos medios son capaces de provocar la destrucción casi instantánea de la enzima. Sin embargo, este modo de proceder es en detrimento del sostenimiento de la viscosidad y del color a consecuencia de la formación de azúcares. Además, tales soluciones que pueden convenir para diferentes aplicaciones no responden al objeto requerido por el presente invento. En efecto, no dan una vez secas, películas susceptibles de resistir al agua. Además, no poseen más que un poder adhesivo limitado o insuficiente particularmente en lo que afecta a soportes celulósicos, tales como el papel.
- Ahora bien, la presente invención permite obtener justamente tales soluciones que dan, mediante secado, películas que resisten al agua y que presentan buenas propiedades de adherencia.
- El procedimiento, según el invento, consiste en introducir glioxal en el medio que contiene la sustancia amilácea y la enzima, después de reacción de estos dos productos. La Sociedad solicitante, ha descubierto, en efecto, que esta adición aseguraba por una parte la inhibición de la enzima y por otra parte el mantenimiento de la fluidez de la solución resultante de la transformación enzimática.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



La Sociedad solicitante ha descubierto, igualmente, que las soluciones así obtenidas formaban después de secado, películas que presentan un grado de insolubilidad en agua. De modo general, este grado de insolubilidad de la película es función, por una parte, de la viscosidad de la composición amilácea y, por otra parte, de la proporción en glioxal.

La cantidad de glioxal utilizada se sitúa entonces, de modo conveniente y en relación con los efectos de lavado que se desee tener, entre 2 y 50% del peso de la substancia amilácea de partida (estando contados estos porcentajes y esos pesos sobre materias secas).

Las enzimas que pueden aplicarse según el procedimiento del invento, son del tipo habitualmente utilizado en las reacciones de transformación enzimática de substancias amiláceas; éstas son de preferencia las diastasas y más particularmente las amilasas.

De este modo, se pueden citar como enzimas apropiadas, las del tipo que se hallan en el mercado bajo los nombres de: "Alpha-Amylase", "Bactolase", "Novo-Fermasol", "Beta-Amylase" (suministradas por la Sociedad SANDOZ) "Amyliq" (producto que se expende en el mercado de los Estados Unidos de América), "Enzy-Size", "Amylase F", "Amylase B" (de la Sociedad LA RAPIDASE) y sus análogas.

Según un modo de ejecución conveniente del procedimiento del presente invento, se hace reaccionar el glioxal con una solución acuosa de pH comprendido entre 4 y 7 de almidón fluidificado por conversión

312837

- 5 -



1907

enzimática, por ejemplo, una solución que presenta una concentración comprendida entre 5 y 30%.

Según otras características:

- 5. - la substancia amilácea de partida es una fécula o un almidón;
- la proporción de la enzima varía entre 0,1 y 2% con relación al peso seco de la substancia amilácea;
- el glioxal es un glioxal del comercio que se presenta en forma de solución o en forma de polvo hidratado soluble;
- 10. - el glioxal se añade al medio de reacción en solución acuosa o en su forma pulverulenta.

- Gracias al presente invento, se puede prescindir de ciertas sujeciones de la técnica anterior, tales como el empleo de materiales especiales para la cocción enzimática, el empleo de ácidos, etc.
- 15.

- La Sociedad solicitante ha comprobado que las composiciones obtenidas, según el invento y que encierran glioxal podían introducirse reemplazando soluciones amiláceas de la técnica anterior y que provocaban siempre, para viscosidades menores, mejores efectos de adherencia y de resistencia a la fricción húmeda.
- 20.

- Aun cuando las composiciones obtenidas, según el invento se apliquen, de un modo general, a los usos en los cuales se desee obtener películas e impregnaciones que tengan una solubilidad reducida en agua, como por ejemplo, en la producción de adhesivos o de materiales conglomerados o estratificados que resisten al agua, su utilidad se manifiesta más particularmente
- 25.
- 30.

312837



- cuando se aplican como enlucidos o impregnaciones, pigmentadas o no, para utilizarlas en la industria del papel. En este caso, la utilización del invento, permite obtener capas o recubrimientos aplicados por procedimientos clásicos, en fases concentradas (como el de raederas de arrastre, el de la máquina para couché Massey o de la lámina de aire) que presentan ventajas desde el punto de vista de la calidad con relación a las capas o revestimientos de la técnica anterior. Estas composiciones permiten igualmente obtener una gran velocidad de funcionamiento de las máquinas que sirven para su aplicación y una disminución en el costo.
- 5.
- 10.

- Otras características y ventajas de la invención resaltarán más claramente de la descripción que sigue y de los ejemplos que se dan a continuación a título puramente explicativo y en modo alguno limitativo. En estos ejemplos las partes y los porcentajes se dan en peso.
- 15.

20. EJEMPLO 1 -

En un recipiente provisto de un agitador y de un baño María, se dispersan en 75 partes de agua fría, 25 partes de fécula de patata.

- Cuando la dispersión es homogénea se introduce 0,125 parte de "Alpha-Amylase". La temperatura es de 20°C. Se calienta entonces progresivamente con ayuda del baño María regulado de tal modo, que la elevación de la temperatura sea regular, en el presente caso 2°C. por minuto. Se observa, a 60°C. la formación de un engrudo cuya viscosidad desciende rápidamente.
- 25.
- 30.

312837

- 7 -



5. Cuando la temperatura alcanza 80°C., se divide la solución en cuatro partes iguales y se añade respectivamente 0-5-10 y 20% de glioxal con relación a la fécula. Las proporciones indicadas se entienden para los productos secos. El glioxal se introduce en forma de una solución comercial al 30%.

10. Se extraen unas muestras y se las mantiene a 80°C. y se examina la evolución de la viscosidad en relación con el tiempo. Los resultados aparecen sobre el gráfico anexo y sobre el que se ha indicado en abscisas la duración en horas y en ordenadas la viscosidad expresada en centipoises y determinada por el aparato BROOKFIELD (móvil 1, velocidad 10). Las curvas I, II y III son las que se obtienen por los medios a los que se han añadido respectivamente 20, 10 y 5% de glioxal. La curva IV corresponde al medio sin inhibidor (glioxal). Se observará que la viscosidad se estabiliza bastante rápidamente en el caso de la adición de glioxal mientras que sin glioxal la viscosidad desciende cada vez más dando lugar finalmente a la de una solución de glucosa.

15.

20.

EJEMPLO 2 -

Cocción de fécula

Agua	80 partes
25. Fécula de patata	16 partes
Alpha Amylase	0,96 parte
Tiempo de cocción después de introducción de la enzima	15 minutos

Introducción de 5% de glioxal con relación a la fécula en forma de una solución a 30%

30.



Viscosidad del aglutinante obtenido
(viscosidad determinada con el aparato Brookfield)

	a 65°	28 cps
5.	a 20°	58 cps
	después de 24 h. a 20°	94 cps

Este aglutinante ha servido para preparar una composición de satinado o couchado para la impresión sobre papel pintado en lámina de aire.

10.	Agua	2.250 partes
	Defloculante	15 partes
	Coloide protector del tipo poli- acrilato de Na a 12% de concentración	10 partes
	Creta fina	5.000 partes
15.	Fécula cocida	2.500 partes
	Latex de copolímero vinil-acrílico a 55% de concentración	1.500 partes
	Viscosidad: 25 segundos al corte Ford Nº 4.	

20. Cuando se aplica tal composición sobre un papel, éste es perfectamente lavable.

Una fécula cocida por un procedimiento normal otro que enzimático, a la que se hubiera añadido previamente una proporción equivalente de glicoxal, no hubiera permitido una viscosidad satisfactoria para el empleo considerado y el papel no hubiera sido lavable.

25.

312837

- 9 -

12



EJEMPLO 3 -

Cocción de fécula

- | | | |
|----|---|-------------|
| | Agua | 77,5 partes |
| | Fécula de patata | 22,5 partes |
| 5. | Alpha-Amylase | 0,6 parte |
| | Tiempo de cocción después de
introducción de la enzima | 13 minutos |
| | Introducción de 10% de glioxal con relación a la fé-
cula en forma de una solución al 30%. | |

10. La viscosidad del aglutinante obtenido satisface perfectamente las necesidades de la aplicación.

Este aglutinante ha servido para preparar una composición para el couchado o satinado aplicable a la impresión en papel ordinario en lámina de aire.

- | | | |
|-----|--|--------------|
| 15. | Agua | 104.7 partes |
| | Defloculante | 0.6 parte |
| | Caolin (calidad para papel) | 80 partes |
| | Carbonato de cal precipitado | 20 partes |
| | Fécula cocida | 100 partes |
| 20. | Glioxal | 4,5 partes |
| | Latex de copolímero vinil-acrílico
al 50% de concentración | 15 partes |
| | Viscosidad al corte Ford nº 4 : 40 segundos medidos
a 37°C. | |

25. Este papel así couché o satinado puede competir con los papeles o cartones couchés a la caseína.

EJEMPLO 4 -

En una marmita de doble envoltura que tiene en su fondo una hélice que gira a 1.200 vueltas/minuto, se introducen 300 partes de agua y 100 partes de fécula

30.



de patata. Se agita y se eleva la temperatura por inyección directa de vapor de agua en el seno de la dispersión amilácea. Un termómetro sumergido en el aceite que se halla en doble envoltura permite seguir el aumento de la temperatura. Cuando ésta ha alcanzado 50°C. se añade 0,8 parte de "Alpha-Amylase" y al cabo de 18 minutos, habiéndose elevado la temperatura a 79°C., se introducen 15 partes de glioxal cristalizado al 68%. La viscosidad, en relación con la temperatura se mide entonces con el aparato Brookfield a 100 vueltas/mimuto, con el móvil 1. Los resultados son estrictamente idénticos a los obtenidos en el curso de una cocción efectuada de un modo similar en el laboratorio:

15.	70°C	29	cps
	60°C	32	cps
	50°C	39	cps
	44°C	45	cps
	42°C	46,5	cps
20.	40-°C	50	cps

Además se ha preparado un color de base para aplicación en lámina de aire destinado al oscurecimiento de un papel pintado.

Esta fórmula comprendía:

25.	Agua	45 partes
	Creta	300 partes
	Solución anticriptogámica	2,5 partes
	Aglutinante, tal como se define anteriormente	150 partes
30.	Copolímero acrílo-vinílico a 55% de concentración	15 partes



Esta preparación de base, que encerraba 66% de materia seca, se ha aplicado con la lámina de aire sobre un papel fuerte (Afnor VI - 180). El peso al m² depositado ha sido de 100 gr. alrededor.

5. Se reduce la proporción de materia seca a 56-57%. Se han podido depositar sobre un papel menos fuerte que el descrito anteriormente, 25 gr. al m².
- En todos los casos, el secado de la capa ha sido excelente y se ha podido aumentar la velocidad de la máquina de 60 m. a 80-85 metros/mimuto. La velocidad de 60 m. se daba para el límite de las condiciones de aplicación de una fórmula de composición análoga a la definida anteriormente, pero obligatoriamente más diluída, que no encerraba glioxal y que comprendía como aglutinante de base una fécula del comercio oxidada. La esponjosidad y la adherencia se han juzgado excelentes y muy por encima de la capa normal.
- 10.
- 15.
20. La aptitud a la impresión de este soporte así preparado ha sido muy buena. Por otra parte, se ha podido comprobar que no había ningún depósito en el fondo de la tina de alimentación del rodillo distribuidor del dispositivo de lámina de aire, aun cuando había tirado 13.000 m. de papel.
- EJEMPLO 5 -
25. En un recipiente provisto de un agitador y de un baño María, se dispersan 15 partes de almidón de maiz en 84 partes de agua fría. Se introduce, cuando la dispersión es homogénea, una parte de "Enzy-size" y se ajusta el pH a 6,3 a 20°C. con ayuda de una solución tampón a base de fosfato. Se provoca entonces un
- 30.

312837

- 12 -

12 MAY. 1950



- calentamiento progresivo por medio del baño María regulado de tal modo que la elevación de temperatura sea regular, en el presente caso, 3°C. por minuto, se observa a 64° la formación de un engrudo y se mantiene esta temperatura interrumpiendo el calentamiento durante 5 a 6 minutos hasta el momento en que se puede comprobar un principio de descenso de viscosidad.
5. Vuelve a efectuarse el calentamiento y cuando ha alcanzado 74-75°C. se para de nuevo éste y se mantiene la citada temperatura durante 15 minutos antes de añadir 10% de glicoxal en forma de una solución comercial al 30% y se eleva la temperatura alrededor de 80°C. hasta la estabilización de la viscosidad, habiéndose de terminado ésta como siendo de 30 centipoises a 80°C.
10. Cuando se consiguen estas condiciones se diluye la preparación precedente con su peso de agua fría y se la carga por adición de 5 partes de óxido de titanio y 5 partes de caolín blanco para couché o satinado en la industria de la papelería. La composición o preparación obtenida se aplica en la prensa encoladora de modo que se distribuya 1 g. 5 de materia seca por m² de cada cara de papel. El papel obtenido presenta todas las características requeridas para la impresión off-set.
15. 20.

EJEMPLO 6 -

25. Cocción de fécula
- | | |
|----------------|-------------|
| Agua | 79,7 partes |
| Manioc | 20 partes |
| "Beta-Amylase" | 0,3 parte |
- Tiempo de cocción después de introducción de la enzima
30. 21 minutos, manteniéndose la temperatura a 83°C.

312837



5. Se introduce 2% de glioxal en forma de un producto en polvo cristalizado con titulación de 80%. Se obtiene un aglutinante que tiene una viscosidad de 104 centipoises a 83°C. Este aglutinante ha servido para preparar una tinta de impresión de papeles pintados policromos que presentaban un "water rub" (índice de comportamiento al agua) netamente mejorado.

10. Se sobrentiende que el presente invento solo ha sido descrito a título puramente explicativo y en modo alguno limitativo y que podrá introducirse cualquier modificación útil sin salirse por ello del área del referido invento.

- N O T A -

15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia, con fecha 13 de Mayo de 1964, bajo el número PV.974.386, acogiéndose por tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "Procedimiento para la obtención, partiendo de materias amiláceas naturales, de aglutinantes y de impregnaciones que dan, por secado, películas resistentes al agua"; caracterizándose por

20.

25.

30. lo siguiente:

3 2837

- 14 -



5. 1ª.- Procedimiento para la obtención, partiendo de materias amiláceas naturales, de aglutinantes y de impregnaciones que dan, por secado, películas resistentes al agua, caracterizado por el hecho de que en primer lugar, se hace reaccionar, en un medio reaccional, la sustancia amilácea y una enzima hidrolítica y luego se introduce glioxal en este medio de reacción.
10. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la cantidad de glioxal utilizada está comprendida entre 2 y 50% del peso de la sustancia amilácea de partida, estando contados los pesos por sustancias secas.
15. 3ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque las enzimas son del tipo habitualmente utilizado en las reacciones de transformación enzimática de sustancias amiláceas, como por ejemplo diastasas y amilasas.
20. 4ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado por el hecho de que se hace reaccionar el glioxal con una solución acuosa de pH comprendido entre 4 y 7 de almidón que se ha fluidificado por conversión enzimática, por ejemplo, una solución que presenta una concentración comprendida entre
25. 5 y 30%
30. 5ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado por el hecho de que la sustancia amilácea de partida es una fécula o un almidón.
- 6ª.- Procedimiento, según las reivindicacio-



nes 1ª a 4ª, caracterizado por el hecho de que la proporción de la enzima varía entre 0,1 y 2% con relación al peso seco de la sustancia amilácea.

- 7ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado por el hecho de que el glioxal es un glioxal del comercio que se presenta en forma de solución o en forma hidratada soluble y que se añade al medio de reacción en solución acuosa o en su forma pulverulenta.
- 5.
10. 8ª.- Procedimiento para la obtención, partiendo de materias amiláceas naturales, de aglutinantes y de impregnaciones que dan, por secado, películas resistentes al agua; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria, y en los dibujos.
15. Esta Memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una solácara.

Madrid,

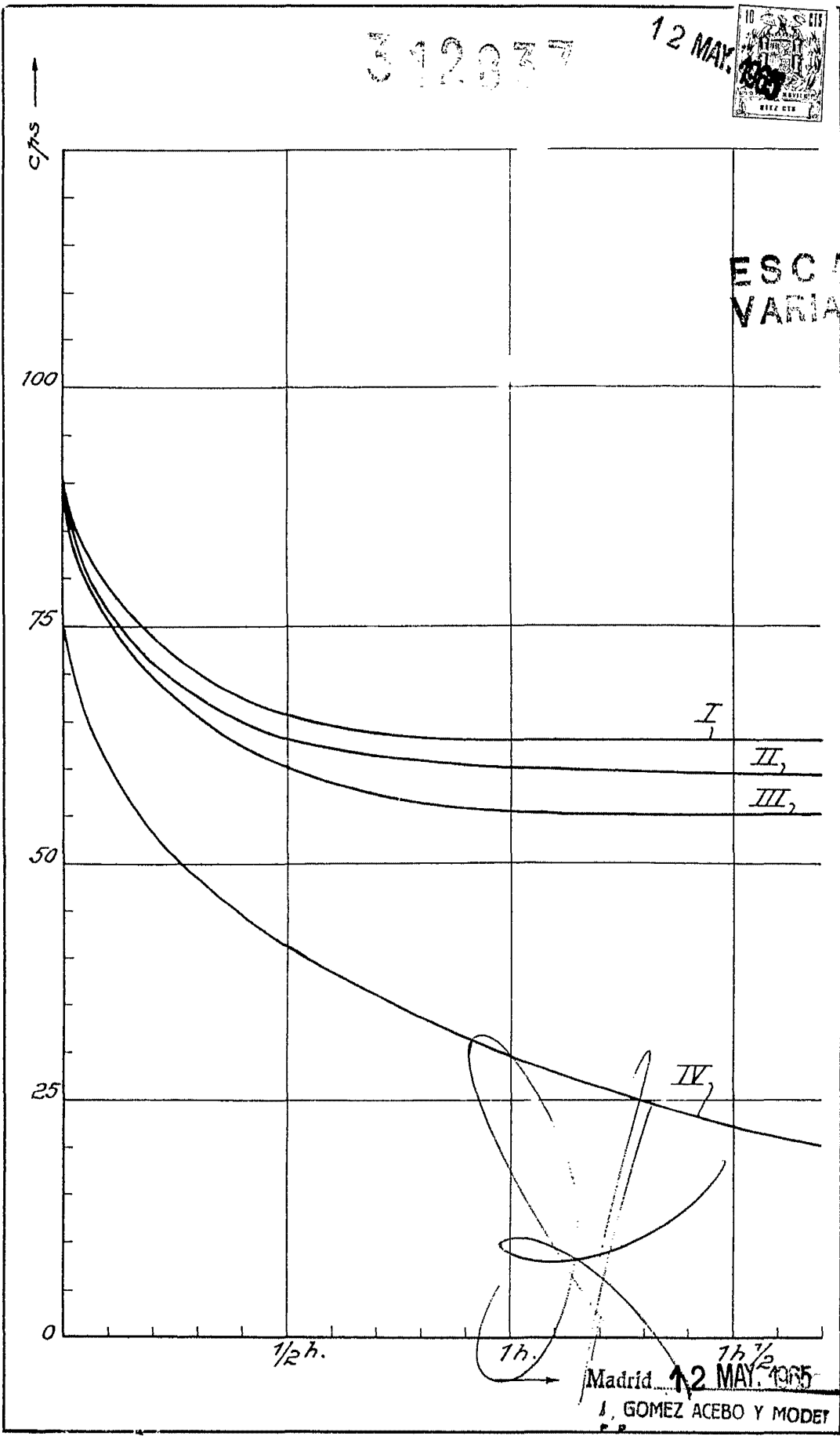
12 MAY. 1965

NOBEL-BOZEL,

GÓMEZ ACEBO Y MODER

312837

12 MAY. 1985



Madrid, 12 MAY. 1985
I, GOMEZ ACEBO Y MODET