



340384

340384

P A T E N T E    D E    I N V E N C I O N  
=====

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,  
sus territorios y plazas de soberanía, a  
favor de:

COÖPERATIEVE VERKOOP- EN PRODUCTIEVERENIGING  
VAN AARDAPPELMEEL EN DERIVATEN "AVEBE" G.A.,  
sociedad cooperativa holandesa, domiciliada  
en 13 Postweg, Veendam, Holanda, relativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE RECUBRI-  
MIENTOS PARA PAPEL"

=====

Inventores: Pieter Hiemstra, Herman Arends y  
Klaas Gerhard De Noord.



25 ABR

340384

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de recubrimientos para papel, compuestos substancialmente por pigmentos inorgánicos, del tipo que

5. tiene una buena resistencia al agua, y que contienen además del pigmento por lo menos un aglutinante y por lo menos un compuesto capaz de reaccionar con almidón. - - - - -

Una razón por la que los recubrimientos de pigmentación se aplican al papel es la de hacer el papel más capaz de ser impreso satisfactoriamente por medio de técnicas clásicas de impresión. Otra razón es la de dar al papel un mejor aspecto, es decir una mejor lisura, opacidad y color. -

10.

El recubrimiento debe incluir, además del pigmento, un aglutinante. Se desea en ciertos casos, por ejemplo en la impresión artística, que el aglutinante sea resistente al agua, una vez se ha secado el recubrimiento. Se ha utilizado caseína como aglutinante y su resistencia al agua se ha mejorado por aplicación de un aldehído, por ejemplo formaldehído, o un precondensado de resina que contiene una función metilol, tal como melamina formaldehído o resina urea formaldehído. Los aglutinantes a base de caseína, sin embargo, tienden a ser de calidad variable, son propensos a la deterioración durante el uso y a la decoloración durante

15.

20.

340384



la aplicación y son caros. - - - - -

- Los almidones pueden utilizarse como aglutinantes pero el almidón no modificado daría una composición demasiado viscosa de recubrimiento de pigmentación y por lo tanto el almidón debe despolimerizarse. Esto puede lograrse por la utilización de una enzima, por ejemplo alfaamilasa que cataliza la hidrólisis de los enlaces glucosídicos de la molécula del almidón. Generalmente, sin embargo, se utiliza almidón oxidado, obtenido por ejemplo por oxidación con hipoclorito sódico o por hidrólisis con ácido. Para mejorar las propiedades, por ejemplo las propiedades de aglutinación y de lisura, de un recubrimiento que contenga almidón como aglutinante es conocido el eterificar o esterificar la molécula de almidón ligeramente antes o después de la reducción. Por ejemplo, la molécula puede eterificarse con óxido de etileno, introduciéndose aproximadamente 1 grupo hidroxietilo por 10 unidades de anhidroglucosa. Sin embargo, los recubrimientos de almidón no son demasiado resistentes al agua incluso cuando se añade una de las resinas resistentes al agua mencionadas, y son menos resistentes al agua que los recubrimientos de caseína. Esto es frecuentemente una seria desventaja, y un propósito de los inventores ha sido el tratar de vencer esta desventaja. - - - - -

- En el almidón eterificado o esterificado, las cadenas laterales introducidas pueden ser no iónicas, catiónicas o aniónicas. Los almidones catiónicos pueden tener, por ejemplo, cadenas laterales que contengan grupos amino, sulfónico o fosfónico. - - - - -

340384



Pueden introducirse grupos amino primarios con etil-  
nimina pero la reacción tiene varias desventajas. Pueden in-  
troducirse grupos amino terciarios muy satisfactoriamente  
por medio de la reacción descrita en la memoria de la paten-  
5. te británica 765.880, por ejemplo con etilhaluro de dialqui-  
lo en un medio acuoso alcalino. Pueden producirse grupos  
amonio cuaternarios a partir de estos derivados de almidón  
por reacción con un óxido de alquilhaluro o alquilenos. - -

Pueden también introducirse grupos amonio cuaternarios  
10. haciendo reaccionar el almidón con epoxiaminas que se obtie-  
nen de aminas terciarias y epiclorohidrina, como se descri-  
be en la memoria de la patente británica 854.161. Pueden  
obtenerse derivados sulfónicos haciendo reaccionar almidón  
en un medio alcalino con una sal betahalogenoalquilsulfóni-  
15. ca, vinilsulfónica o epoxialquilsulfónica. Los derivados  
fosfónicos pueden obtenerse por reacción de almidón en un  
medio alcalino con, por ejemplo, dos haluros halogenoetil-  
trialquilsulfónicos. Se han sugerido otros varios métodos  
para preparar almidón catiónico. Uno de éstos es la reac-  
20. ción con cianamida en medio acuoso alcalino, como se descri-  
be en la memoria de la patente norteamericana 3.051.699. -

Sin embargo, aunque se conocen varios métodos para pre-  
parar almidón catiónico, todos estos métodos tienen en co-  
mún el que es más bien caro el preparar un almidón catióni-  
25. co con un grado de substitución de por lo menos 0,02 y un  
grado de substitución de 0,02 es aún más bien bajo para la  
mayor parte de las aplicaciones industriales. La mayor par-  
te de los reactivos son caros y, en otras reacciones, el ren-

340384



dimiento de la reacción no es alto. - - - - -

El solicitante conoce sólo un tipo de almidón catióni-  
co que puede prepararse a bajo coste. - - - - -

Estos almidones son los productos obtenidos por la reac-  
5. ción de almidón con cianamida o sus sales de metal alcalino  
o calcio en un medio acuoso alcalino preferentemente a tem-  
peraturas por debajo de 40°C. - - - - -

La presente invención se refiere a los almidones catióni-  
nicos, es decir a los productos de almidón que tienen carga  
10. positiva, como aglutinantes para recubrimientos de pigmenta-  
ción para papel y otras películas celulósicas, por ejemplo  
cartón. La invención se refiere en particular a los deriva-  
dos de baja viscosidad del almidón catiónico en los cuales  
los grupos positivos se introducen haciendo reaccionar, ba-  
15.ajo condiciones alcalinas, productos de almidón con cianami-  
da o sus sales de alcalino o calcio, y a su utilización co-  
mo aglutinantes en recubrimientos de pigmentación que ten-  
gan un contenido de sólidos de por lo menos 40%, y frecuen-  
temente de 40 a 60% o más. La invención se refiere también  
20. a la utilización de derivados de almidón catiónico en recu-  
brimientos que tengan contenidos inferiores de sólidos, por  
ejemplo cuando los colores del recubrimiento están consti-  
tuídos por blanco satén, como principal pigmento, puesto  
que en tales recubrimientos no pueden obtenerse contenidos  
25. de sólidos elevados de los órdenes mencionados con ningún  
aglutinante. - - - - -

340384

25



Una de las características más notables de la presente invención es que, con los derivados del almidón que tengan una carga positiva obtenidos por la reacción con cianamida, pueden aún prepararse recubrimientos con alto contenido de sólidos que tengan propiedades reológicas óptimas con respecto a la combinación dada de aparato de aplicación y de papel de base. - - - - -

10. En la memoria de la patente británica 897.952 se ha mencionado ya la utilización de almidones catiónicos como un aglutinante en los recubrimientos de pigmentación para papel. En esta memoria se indica que la utilización de derivados catiónicos de cierto almidón básico da por resultado cierta fórmula de recubrimiento con una viscosidad mucho mayor que la proporcionada por la utilización del almidón básico en sí. Se ha sugerido utilizar colores de recubrimiento con un contenido de sólidos inferior al normal para compensar este comportamiento especial. La viscosidad incrementada se atribuye a un enlace electroquímico entre las partículas de pigmento, que tienen una carga negativa, y el almidón catiónico, que tiene una carga positiva. Se ha sugerido que los colores de recubrimientos con bajo contenido de sólidos son ventajosos cuando se desean papeles de poco peso. Una descripción más comprensible de la cuestión es proporcionada por Donald Greif en Tappi, volumen 43, páginas 254-260. - - - - -

Es particularmente sorprendente que, aunque la invención se refiere a la utilización de productos de almidón que tienen un peso molecular medio el cual, en el caso en que los productos son para utilizar en recubrimientos con

340384



5. elevado contenido de sólidos, es incluso inferior que el de los almidones oxidados normales, dicha mejor resistencia al agua se obtiene si se incorpora un precondensado de resina o glioxal en la composición de recubrimiento en la misma cantidad que antes. De hecho, la resistencia al agua de recubrimientos preparados con almidones según la invención es del mismo orden que la alcanzada con caseína. - - - - -

10. El grado al cual los derivados de almidón se hacen insolubles al agua por tratamiento con condensados de resina sintética depende de su tamaño molecular medio. Así, cuanto mayor es la molécula de almidón menor es la cantidad de resina sintética necesaria para alcanzar una resistencia al agua razonable. - - - - -

15. Por esta razón en particular, es muy sorprendente que con el bajo peso molecular medio de los productos de almidón utilizados en la presente invención se obtenga una resistencia al agua que es mucho mayor que la que se obtiene con otros productos de almidón que son utilizables para recubrimientos con contenido de sólidos medio y alto, al tiempo que se requiere incluso menos resina sintética. - - - - -

25. El ensayo Dennison es una medida de la capacidad de aglutinación de los recubrimientos de pigmentación y, cuando se realiza sobre recubrimientos de pigmentación con almidones catiónicos según la presente invención, da por resultado desde "bueno" a "muy bueno", de lo que se desprende que estos almidones fijan muy bien las partículas de pigmento al papel de base u otras películas celulósicas. - - - - -

340384

25 AB



Los almidones de baja viscosidad que pueden utilizarse en la invención no son sólo almidones que tengan el tamaño molecular medio deseado como resultado de oxidación o de hidrólisis catalizada por ácido o enzima. Tales productos de almidón pueden también ser esterificados o esterificados con reactivos que no introduzcan grupos catiónicos antes o después de la etapa de hidrólisis y antes o después de la introducción de los grupos catiónicos, de modo que se mejore la estabilidad de los productos. - - - - -

- 5.
10. El almidón puede derivarse de cualquier material adecuado que contenga almidón, por ejemplo, patata, maíz, sagú, tapioca, maíz ceroso, sorgo ceroso o trigo. Pueden obtenerse, por ejemplo, por reacción de almidón claro de ebullición, como solución coloidal en agua, con cianamida o sus sales metálicas de alcalinos o alcalinotérreos, seguida por secado, por ejemplo, sobre tambores rotativos calentados por vapor. Los productos obtenidos con ello serán solubles en agua fría. No obstante, preferentemente, los almidones catiónicos se utilizan en su forma granular original. Una razón de ello es que, en una fábrica de papel, el vapor necesario para calentar y para gelatinar el almidón puede hallarse fácilmente a bajo coste. - - - - -
- 15.
- 20.

25. Cuando los almidones se hacen reaccionar en suspensión acuosa o en estado seco, es preferible liberarlos de, por ejemplo, subproductos de reacción y sales. Los almidones se secan normalmente de tal modo que no tenga lugar gelatiniza-

340384

25



ción, pero estos almidones catiónicos de ebullición, claros y purificados, pueden también secarse por resuspensión de los mismos en agua y haciéndoles pasar sobre tambores calentados suficientemente, de forma que se gelatinicen y sequen después de que se han prensado hasta formar una capa delgada. El producto estará entonces en la llamada forma soluble en agua fría. - - - - -

5.

La preparación de los almidones claros de ebullición de la presente invención se realiza en por lo menos dos, y algunas veces tres o más, etapas en las cuales tiene lugar una modificación química. La primera etapa esencial es la introducción de grupos catiónicos en la molécula del almidón y la segunda es la hidrólisis de algunos de los enlaces glucosídicos de la molécula del almidón. - - - - -

10.

15.

Una tercera etapa eventual comprende la esterificación adicional sin introducción de grupos catiónicos, y esto puede ser deseable cuando el grado de sustitución con grupos catiónicos es más bien bajo, y particularmente cuando es más bajo de 0,03 (es decir, menos de 3 grupos catiónicos por 100 unidades anhidroglucosa). El almidón puede despolimerizarse antes o después de la introducción de los grupos catiónicos. No obstante, si la introducción de los grupos catiónicos debe tener lugar en una suspensión acuosa alcalina, es frecuentemente ventajosa introducir primero el grupo catiónico, luego lavar el almidón y entonces reducir el peso molecular por medio de hidrólisis con ácidos u oxidación. Si se prefiere un grado relativamente al-

20.

25.

340384



25 ABR. 1967

to de substitución de los grupos funcionales catiónicos pue  
de ser ventajoso, incluso si la reacción en la que se intro  
ducen los grupos catiónicos se realiza en suspensión acuosa  
que es el método preferido para la reacción con cianamida o

5. sus sales, reducir el peso molecular por calentamiento del  
almidón, secado previamente a menos del veinte por ciento  
de contenido de humedad, con la adición de algo de ácido. El  
grado de hidrólisis puede controlarse por medio de la canti  
dad de ácido que se adiciona por kg de almidón y por medio

10. de la temperatura. - - - - -

Los productos de la invención se obtienen todos por  
reacción de almidón con cianamida o sus sales de metales al  
calinos o alcalinotérreos y ebullición en claro. - - - - -

Esta invención se refiere particularmente a la aplica  
ción de recubrimientos sobre papel o cartón que tengan un

15. peso de recubrimiento mínimo, por ejemplo para revistas ba  
ratas, con 8-10 g por metro cuadrado en cada cara, debido a  
que por debajo de este peso no se alcanza el alisado de to  
das las desigualdades del papel. - - - - -

En los últimos años han ganado importancia los pesos

20. de recubrimiento de la zona inferior de la gama por medio  
del desarrollo de las llamadas recubridoras con hoja poste  
rior. Este tipo de máquina es capaz de aplicar bajos pesos  
de recubrimiento mientras trabaja con colores de muy alto

25. contenido de sólidos. Los factores económicos del proceso  
de recubrimiento hacen estos altos contenidos de sólidos  
una característica extremadamente importante puesto que de-

340384



25 ABR. 1934

be evaporarse menos agua. - - - - -

Es inmediatamente evidente que los recubrimientos con alto contenido de sólidos requieren aglutinantes que tengan baja viscosidad. - - - - -

5. La presente invención se refiere particularmente a productos de almidón catiónico y de baja viscosidad que dan colores de recubrimiento que tienen un contenido de sólidos de moderado a muy alto, una viscosidad que es igual o sólo ligeramente superior que en el caso de utilización del material de partida del que se obtienen, o a los éteres o ésteres no iónicos preparados del mismo material de partida. - -

10. La presente invención se refiere más generalmente a almidones catiónicos que dan, cuando se utilizan como aglutinante en recubrimientos de pigmentación que tienen un contenido de sólidos de moderadamente alto a muy alto, viscosidades tales como pueden trabajarse perfectamente sobre el tipo deseado de máquina recubridora. Uno de los propósitos más importantes de la presente invención es la fabricación de productos de almidón para recubrimientos con alto contenido de sólidos que puedan hacerse más resistentes al agua que cualquier derivado de almidón actualmente utilizable. Una de las características de la presente invención es también que se aplican recubrimientos de pigmentación que, a pesar del hecho de que se utiliza como aglutinante un producto de almidón de baja viscosidad, tienen aún una resistencia al agua muy buena. Otra característica de la presente invención es que los almidones catiónicos, a pesar del bajo peso mole-

340384

25 AB



cular, tienen aún una buena capacidad de aglutinación. Una característica de los almidones catiónicos según la invención es también que son muy compatibles con la caseína y, en combinación con la caseína, dan propiedades de recubrimiento poco diferentes de las obtenidas sólo con caseína. -

5.

Para la realización de la presente invención son adecuados todos los tipos de almidón catiónico obtenido por reacción de almidón natural o modificado con cianamida o sus sales de metal alcalino o alcalinotérreo bajo condiciones alcalinas, en tanto tengén un grado de substitución de por lo menos 5 0/00 y estén hidrolizados de forma que su viscosidad cumpla las características que se indicarán posteriormente. - - - - -

10.

Los almidones catiónicos utilizados preferentemente tienen un grado de substitución de por lo menos 0,01 y más preferentemente tienen un grado de substitución de entre 0,01 y 0,1. Además de los grupos catiónicos, pueden contener otros grupos éter o éster y esto puede ser particularmente útil si el grado de substitución con grupos catiónicos es menor de 0,03, debido a que, como resultado, se reduce la inaplicabilidad. - - - - -

15.

20.

Los almidones catiónicos de baja viscosidad que se prefiere particularmente utilizar son los obtenidos haciendo reaccionar almidón claro de ebullición en solución alcalina acuosa con cianamida o cianamida cálcica. También se prefieren los derivados de cianamida obtenidos haciendo reaccionar almidón natural, o un éter del mismo que tenga cade-

25.

340384



nas laterales no iónicas, con cianamida cálcica o cianamida en una suspensión alcalina acuosa y luego -después de lavado- ajustando la suspensión a un bajo valor de pH con ácido, filtrando, secando y calentando a una temperatura elevada hasta que se ha obtenido el grado deseado de hidrólisis. - - - - -

Estos productos tienen la ventaja, sobre muchos otros tipos de almidón catiónico, de ser económicos y simples de fabricar. - - - - -

10. La reacción del almidón con cianamida en suspensión alcalina acuosa tiene lugar con una velocidad aceptable incluso a temperatura ambiente o algo menor. Desde luego, a temperaturas de 25-30°C la reacción tiene lugar más rápidamente. No son necesarios elevados valores de pH durante la
15. reacción, aunque el pH queda preferentemente por encima de 10. El pH moderado y las condiciones de temperatura hacen posible alcanzar un grado de substitución de 0,05 a 0,1 mientras se trabaja en suspensión acuosa, sin un hinchado apreciable del almidón. Desde luego, el grado de substitución que puede alcanzarse en una suspensión acuosa depende
20. del tipo de almidón o de derivado de almidón utilizado en la reacción. Contrariamente a los demás reactivos que pueden utilizarse para fabricar almidón catiónico, la cianamida y su sal cálcica son muy económicos. Pueden obtenerse
25. de nitrolim, un producto seco crudo que contiene aproximadamente 50% de cianamida cálcica, un gran porcentaje de óxido cálcico, carbón y algunos otros subproductos. La cianamida cálcica puede extraerse casi cuantitativamente de este



340384

2

materias brutas, con agua. Después de filtrar para eliminar el hidróxido cálcico, el carbón y otros materiales no solubles, la solución puede utilizarse inmediatamente sin purificación adicional. El nitrolim es un fertilizante muy económico y un agente contra las enfermedades de algunas plantas. - - - - -

5.

Añadiendo ácido sulfúrico o, por ejemplo, dióxido de carbono antes de filtrar, puede obtenerse una solución de cianamida. - - - - -

10.

Es desde luego posible utilizar cianamida estabilizada pura para fabricar los derivados preferidos de almidón, pero por ahora esto hace el producto menos económico. - - -

15.

Incluso cuando se desea un derivado de almidón con un grado de sustitución superior a 0,05, el coste de cianamida o su sal de calcio es función del tipo de almidón de base utilizado, y el grado de sustitución sólo aproximadamente 20-40% del coste del almidón de base. El coste bajo de los productos de almidón utilizados según la invención es muy importante. Hasta ahora la caseína se ha considerado

20.

como el mejor aglutinante de los recubrimientos. Tiene buenas propiedades aglutinantes y puede desarrollar una excelente resistencia al agua en combinación con blanco satén o formaldehído. - - - - -

25.

Los papeles recubiertos de alta calidad son por ello fabricados normalmente con caseína como aglutinante principal. El precio relativamente elevado y fluctuante y les



340384

25 ABE

calidades inconstantes son las razones principales por las que existe un marcado interés en los productos que puedan reemplazar la caseína. Sin embargo los usuarios nunca abandonarán la caseína por otro aglutinante si ven que no pueden mantener la alta calidad de su papel. - - - - -

5.

Los productos de almidón de la invención tiene propiedades aglutinantes que son aproximadamente iguales a las de la caseína. Además, estos productos pueden dar muy buenos recubrimientos de pigmentación resistentes al agua, si el color del recubrimiento contiene un aldehído o un precondensado de resina que pueda reaccionar por medio de grupos metilol. - - - - -

10.

La cantidad de reactivo necesaria para obtener la resistencia al agua deseada en el recubrimiento es notablemente baja en comparación con otros productos de almidón utilizados para el recubrimiento de papel. - - - - -

15.

Así, los costes de recubrimiento por metro cuadrado pueden bajarse considerablemente cuando se reemplaza la caseína por los productos del almidón utilizados según la invención. Igualmente puede mantenerse la alta calidad del papel. Los productos utilizados según la invención se hidrolizan hasta tal punto que, después de la gelatinización completa en agua destilada e inmediatamente después del enfriado, con un contenido de sólidos de 15% y una temperatura de 30°C, la viscosidad de la solución que darán será por lo menos de 200 cps medida con un viscosímetro Brookfield a 60 r.p.m. y con la aguja prescrita. Preferentemente, los deri

20.

25.

340384



vados de almidón de tipo de baja viscosidad darán, después de gelatinización y medida como se ha indicado anteriormente, una viscosidad por debajo de 100 cps. - - - - -

- Especialmente para los productos de almidón preferidos según esta invención, lo que significa productos de reacción de almidón con cianamida o sus sales de alcalino o calcio, podrían esperarse dificultades inherentes a este tipo de derivados de almidón. Se sugiere que en esta reacción se forman cadenas laterales en el polímero de almidón.
5. Ello puede ser así, pero no es ciertamente la única reacción. Durante la reacción de la cianamida con el almidón se forman enlaces transversales, mientras que, especialmente cuando la reacción se realiza a temperaturas superiores a 30°C, el contenido de nitrógeno pasa por un máximo cuando la reacción se continúa por demasiado tiempo. - - - - -
- 10.
- 15.

En otra solicitud de patente se ha indicado que las reacciones secundarias en las que se forman enlaces transversales están estimuladas por valores de pH alcalinos y temperaturas elevadas. - - - - -

20. Dado que los colores de recubrimiento para recubrimientos de papel están normalmente en la zona alcalina, y se almacenan para usarlos a temperaturas de por lo menos 40°C, pueden esperarse condiciones de formación de enlaces transversales y por consiguiente muy altas viscosidades en el color de recubrimiento. No obstante se ha observado que un color de recubrimiento con alto contenido de sólidos, después de permanecer durante 12 horas a 45°C antes del uso,
- 25.

340384



25

daba una viscosidad de recubrimiento manejable y un recubrimiento que, después de secar, presentaba buenas propiedades de aglutinación y excelente resistencia al agua. - - - - -

Los siguientes ejemplos ilustran la invención. - - - - -

5. EJEMPLO 1

Este ejemplo ilustra la superioridad de la resistencia al agua y de la aglutinación de recubrimientos de pigmentación según la invención que contienen como aglutinante un derivado de almidón-cianamida. Se hace referencia, a fines de comparación, a la utilización de un almidón oxidado utilizando un precondensado de urea-formaldehído. El almidón-cianamida se obtuvo haciendo reaccionar cianamida con almidón de patata modificado por ácido y tenía un grado de sustitución de 0,030. Su viscosidad Brookfield, en solución acuosa al 25% a 50°C era de 40 cps. El almidón oxidado se preparó por oxidación de almidón de patata con hipoclorito sódico en suspensión acuosa. Su número de grupos carboxilo era aproximadamente de 26 eg/100 g, dando un DS de aproximadamente 0,04. La viscosidad Brookfield, en solución acuosa al 25% y a 50°C, era de 75 cps. - - - - -

Se preparó una composición de recubrimiento formada por 100 partes de caolín, 0,3 partes de pirofosfato tetrasódico, 20 partes, sobre materia seca, del almidón utilizado, y 1,2 partes de resina UF, junto con agua suficiente para proporcionar un contenido de sólidos de aproximadamente 44% y álcali suficiente para proporcionar un pH de 7,5. - - - - -

340384



Los recubrimientos se aplicaron a papel utilizando una instalación de cuchilla neumática con secador de aire caliente. Después de un proceso de calandado normal los papeles recubiertos se almacenaron a 20°C y a una humedad relativa de 65%. Después de cuatro semanas, el papel presentó las propiedades significantes siguientes: - - - - -

	Almidón-cianamida	Almidón oxidado
Toma Dennison (nr)	7	6 - 7
Toma IGT (VVF)	670	450
10. Resistencia al agua (%)	72	0,7

La resistencia al agua es en este ensayo una resistencia de fricción en húmedo y se determina encolando una banda del papel recubierto sobre un cilindro de latón. Este cilindro está movido por un segundo cilindro que está recubierto con caucho y que se hace girar bajo el primer cilindro. El cilindro recubierto con caucho gira a su vez en una cantidad predeterminada de agua destilada. El pigmento sacado por fricción da cierta turbidez al agua. Se toma como porcentaje de resistencia al agua la ligera transmitancia de la dispersión de recubrimiento después de una fricción durante 40 segundos. - - - - -

Es evidente que el almidón oxidado no tiene virtualmente resistencia en húmedo, mientras que el almidón catiónico tiene una buena resistencia a la fricción en húmedo. - - - - -

25. El ensayo de toma Dennison y el ensayo I.G.T. son una

340384



medida de la resistencia de la aglutinación, en los que los valores mayores representan aglutinaciones mejores. - - - -

EJEMPLO 2

5. Este ejemplo compara la resistencia a la fricción en húmedo obtenida con derivados catiónicos de almidón con cianamida respecto a éteres de almidón no iónicos o aniónicos, a saber almidón cianoetilado despolimerizado por oxidación, un almidón hidroxietilado modificado por ácido y un éster de almidón fosfato dextrinizado, respectivamente. - - - -

10. La composición del pigmento básico se preparó con 100 partes de caolín, 0,3 partes de pirofosfato tetrasódico, 20 partes de un producto de almidón, sobre materia seca, y 1,6 partes, sobre materia seca, de precondensado de formaldehído melamina. - - - -

15. Se prepararon cuatro composiciones particulares basada cada una en un producto diferente de almidón. Sus propiedades eran las siguientes: - - - -

PRODUCTO DE ALMIDON	A	B	C	D
Sólidos %	44,6	43,8	44,9	44,4
20. pH	7,5	7,5	7,5	7,5
Viscosidad Brookfield a 25°C cps	240	630	490	2090

340384



Los productos de almidón son los siguientes: - - - - -

A es un derivado de cianamida de almidón de patata.  
DS = 0,030. La viscosidad en solución acuosa al 25% a  
30°C es de 40 cps. - - - - -

5. B es un éter cianoetilo de un almidón de patata oxidado  
→ con un DS de 0,065 y con una viscosidad de 100 cps, en  
solución acuosa al 20% a 50°C. - - - - -

C es un éter hidroxietilo de un almidón de patata modifi-  
cado por ácido con un DS de 0,08 y con una viscosidad  
10. de 110 cps en solución acuosa al 20% a 50°C. - - - - -

D es un éster fosfato de almidón de patata modificado por  
ácido preparado con urea como catalizador. La viscosi-  
dad de este producto, en solución acuosa al 20%, es de  
105 cps a 50°C. - - - - -

15. Los almidones B, C y D tienen grados superiores de po-  
limerización (DF) que el almidón A. Los colores de recu-  
brimiento obtenidos se aplicaron a papel de base por medio  
de una cuchilla neumática, se secaron con aire caliente y  
se calandraron. La toma o absorción fué toda de 20 g/metro  
20. cuadrado. Las resistencias a la fricción en húmedo se de-  
terminaron como se describe en el ejemplo 1 y resultaron  
ser las siguientes: - - - - -

- 21 -  
340384



Almidón catiónico A	78%
Almidón cianoetilado B	11%
Almidón hidroxietilado C	30%
Fosfato de almidón D	47%

5. EJEMPLO 3

En este ejemplo se demuestra primero que la catiónización del almidón según la invención no conduce a viscosidades superiores de las preparaciones de recubrimiento que las que normalmente se encuentran. En segundo lugar demuestra que es perfectamente posible fabricar recubrimientos con alto contenido de sólidos con la utilización de almidones catiónicos. En tercer lugar muestra que las viscosidades de las mezclas de recubrimiento con almidones catiónicos no son más altas que las de las preparaciones con un éter convencional, es decir los derivados hidroxietilo, preparados a partir del mismo almidón de base modificado por ácido. Las viscosidades de los tres derivados en una solución acuosa al 20% a 30°C eran todas de 30 cps. - - - - -

Se preparó una composición de recubrimiento de pigmentación básica que comprendía 100 partes de caolín, 0,3 partes de pirofosfato tetrasódico, 15 partes sobre materia seca de uno de los productos de almidón, y 1,5 partes de una solución al 80% de resina melamina-formaldehído. La composición tenía un pH de 7. Se prepararon tres de tales composiciones, basada cada una en un producto diferente del almidón, y tenían las siguientes propiedades: - - - - -



340384

25

PRODUCTO DE ALMIDON	A	B	C
Sólidos %	59,6	59,8	58,9
Viscosidad del recubrimiento cps	4720	4300	4870

Los productos de almidón eran los siguientes:

- A derivados de cianamida de almidón de patata mo  
dificado por ácido, DS = 0,032 (calculado como  
dos átomos de nitrógeno por una cadena lateral)
- 5. B acetato del mismo almidón de patata modificado  
por ácido, DS = 0,08
- C éter hidroxietilo del mismo almidón de patata  
modificado por ácido, DS = 0,09

EJEMPLO 4

- 10. Este ejemplo ilustra la compatibilidad de los almi  
dones catiónicos según la invención con los aglutinantes pro  
teínicos. Un cartón de embalaje se recubrió, en una máquina  
recubridora tipo Champion, con una composición de recubrimien  
to de pigmentación formada por 90 partes de caolín, 10 par  
tes de carbonato cálcico, 5 partes, sobre materia seca, del  
derivado de cianamida del ejemplo 3, 10 partes, sobre materia  
seca, de un latex estireno/butadieno y 0,4 partes, sobre mate  
ria seca, de resina de melamina. La composición tenía un pH  
de 9,5 y un contenido de sólidos de 44%. El cartón se hizo

340384



5. pasar como es usual después del cilindro secador a través de las calandras de la máquina. Estas tenían perforaciones para el agua en tres de los cilindros. No se observó pegado del cartón sobre los cilindros ni contaminación del agua en los orificios con el recubrimiento de almidón, lo que indica una resistencia al agua suficiente. Las propiedades del cartón acabado se compararon con las del obtenido con la misma fórmula de recubrimiento en la que el almidón había sido substituído por la misma cantidad de caseína y los resultados fueron los siguientes: - - - - -

10.

	Caseína	Caseína/almidón
Nº Dennison	8	7
Toma IGT (VVF)	1080	1030
Resistencia a la fricción en húmedo % después de 10 segs.	93,3	96,1
Resistencia a la fricción en húmedo % después de 40 segs.	84,5	89,6
Penetración de la tinta de <u>im</u> presión (*)	125	148

(\*) La penetración de la tinta de impresión se mide como la longitud de la huella y ésta es mayor cuanto menor es la absorción de tinta. Una absorción menor da una impresión más brillante. - - - - -

N O 340384



Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

5.

1.- Procedimiento para la fabricación de recubrimientos para papel, compuestos substancialmente de pigmentos inorgánicos, que tengan una buena resistencia al agua y que contengan además del pigmento por lo menos un aglutinante y por lo me

10.

nos un compuesto capaz de reaccionar con el almidón, caracterizado porque los aglutinantes solubles en agua están compuestos completamente o en una parte considerable por un producto, de baja viscosidad, de reacción del almidón con cianamida y el compuesto capaz de reaccionar con el almidón es un monoaldehído o un polialdehído o un precondensado de resina que contiene grupos metilol. - - - - -

15.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el producto de reacción del almidón con cianamida, que se aplica como aglutinante, tiene un grado de sustitución de como máximo 0,1, es decir que como máximo hay presente una cadena lateral que contiene nitrógeno por 10 unidades anhidroglucosa. - - - - -

20.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el producto de reacción de almidón con cianamida que se aplica como aglutinante, después de la gelatinización completa en agua destilada en una concentración de 15% de sólidos, a 30°C, tiene una viscosidad de como máximo 200 cps cuando

25.

340384



se mide con un viscosímetro Brookfield a 60 rpm, como máximo una hora después de la gelatinización. - - - - -

5. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza un producto de reacción de almidón con cianamida como único aglutinante soluble en agua. - - - - -

10. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, comprendiendo la aplicación, además de un producto de reacción de almidón con cianamida, de otro producto de almidón, caracterizado porque el producto de reacción de almidón con cianamida asciende a por lo menos 40% del porcentaje del aglutinante soluble en agua total, calculado sobre los sólidos del aglutinante. - - -

15. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, comprendiendo la aplicación, además de un producto de reacción de baja viscosidad de almidón con cianamida, también caseína como aglutinante soluble en agua, caracterizado porque el producto de almidón asciende a por lo menos 30% del porcentaje del aglutinante soluble en agua total, calculado sobre los sólidos del aglutinante. - - - - -

20. 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad de producto de reacción del almidón con cianamida utilizada asciende a por lo menos 3% y como máximo 30%, calculado sobre pigmento seco. - - - - -

25. 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza por lo menos 1% y como máximo 30% del compuesto o compuestos adecuados para reaccionar con el almidón, calculado sobre los sólidos de los aglutinantes solubles en agua. - - - - -

340384

25



9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se aplica glioxal como compuesto adecuado para reaccionar con almidón. - - - - -

5.

10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza un precondensado melamina-formaldehído como compuesto apropiado para reaccionar con el almidón. - -

11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza un precondensado de urea-formaldehído como compuesto adecuado para reaccionar con el almidón. - - -

10.

12.- "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE RECUBRIMIENTOS PARA PAPEL". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de veintiseis hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 25 ABR. 1967

P. A. M. CURELL SUÑOL

*Carbonell*

Por Poder  
Firmado: J. Carbonell