

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19 ES	21	NUMERO	20 AI
	21	449.994	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		21.7.76	

**PATENTE DE INVENCION**

60 PRIORIDADES:		
61 NUMERO	62 FECHA	63 PAIS
598.093	22.7.75	EE.UU.
598.094	22.7.75	EE.UU.
598.095	22.7.75	EE.UU.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	D21H, 09J	
64 TITULO DE LA INVENCION		
"UN PROCEDIMIENTO PARA UNIR AL MENOS DOS OBJETOS DE MATERIAL"		
67 SOLICITANTE (S)		
CPC INTERNATIONAL INC.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
International Plaza, Englewood Cliffs, Nueva Jersey 07632, Estados Unidos de América		
68 INVENTOR (ES)		
Gary H. Klein, Howard L. Arons, Joseph F. Stejskal, Donald G. Stevens, Henry F. Zobel y Lawrence Wondolowski		
69 TITULAR (ES)		
72 REPRESENTANTE		(P.- 63.523)
D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ		

P.- 63.523

1

Fundamentos del invento

Este invento se refiere a adhesivos para ondulación basados en almidón, y a métodos para su preparación.

5

El invento concierne también a métodos para unir artículos, particularmente artículos estratificados, de bandas celulósicas fibrosas, y más particularmente a la producción de cartón para utilizarse en la producción de recipientes ondulados. El invento concierne también a artículos producidos mediante la utilización de las nuevas composiciones adhesivas.

10

Un método usual de fabricar cartón ondulado consiste en ondular una tira de papel mediante un rodillo ondulado, aplicar un adhesivo a las puntas de las acanaladuras de las ondulaciones por un lado y adherir otra tira de papel denominada "revestimiento" a las puntas de acanaladuras mediante utilización de calor y bajo elevada presión.

15

Este producto, denominado cartón ondulado "por una sola cara" puede ser utilizado tal como está. No obstante, es usual fabricar cartón "de doble cara", también denominado "de doble respaldo" enviando el cartón de una única cara a la segunda etapa de la máquina onduladora, denominada la etapa "formadora de doble respaldo". El término "formadora de una sola cara" se refiere generalmente a la primera etapa de la máquina. Un adhesivo es aplicado a las puntas opuestas de acanaladuras, y un segundo revestimiento de papel es adherido a dicho lado opuesto por la utilización de calor y bajo una magnitud relativamente pequeña de presión. El hecho de que la utilización de una gran magnitud de presión para adherir la segunda tira de papel tendería a

25

30

1 aplastar las ondulaciones, hace bastante difícil el problema de adherencia en la segunda etapa.

5 Las formulaciones adhesivas para ondulación basadas en almidón han sido utilizadas ampliamente desde la aparición de la tecnología de Stein-Hall, tal como se describe en la patente de los Estados Unidos número 2.051.025 concedida el 18 de Agosto de 1936 a J.V. Bauer y la patente de los Estados Unidos 2.102.937, concedida el 21 de diciembre de 1937, también a J.V. Bauer.

10 Un adhesivo del tipo Stein-Hall es un sistema acuoso de dos componentes. Un componente de este sistema está formado generalmente por un material de almidón cocido, o gelatinizado, que sirve como una fase de vehículo. Otros materiales que pueden formar suspensiones acuosas relativamente viscosas, tales como carboximetilcelulosa, pueden ser utilizados también como fase de vehículo.

15 El segundo componente o fase es formado a partir de un material de almidón bruto, no gelatinizado. Esta segunda fase es una fase adhesiva, latente o potencial. Es decir, las características adhesivas de dicha formulación no han sido desarrolladas plenamente hasta después de que el adhesivo haya sido aplicado a las puntas de las acanaladuras de la banda ondulada, el revestimiento haya sido prensado contra las acanaladuras recubiertas con adhesivo, y  
20 hayan sido aplicados calor y presión; haciendo el calor que el material de almidón granular se gelatinice y desarrolle estructura.

25 El hinchamiento y la gelatinización de la fase adhesiva latente tiene lugar cuando el cartón ondulado recientemente montado es hecho pasar a través de un sistema  
30

1    secador de placa caliente que está asociado con una máqui-  
na onduladora. Este sistema seca también parcialmente el  
cartón ondulado y cura el adhesivo lo suficiente para que  
pueda ser sometido a subsiguientes operaciones, tales como  
5    pulimentación o acabado, ranurado y extensión en láminas  
sin exfoliación.

El grado inicial de coherencia en la unión del  
cartón ondulado es denominado como la resistencia de unión  
en bruto. Esta característica determina la aptitud del car-  
10    tón ondulado recientemente formado para resistir las eleva-  
das fuerzas de cizallamiento instantáneas que son desarro-  
lladas durante las subsiguientes operaciones de tratamien-  
to tales como acabado, ranurado y extensión en láminas, y  
no es necesariamente una indicación de la resistencia de  
15    unión final.

La resistencia de unión en bruto o, por razones  
de brevedad, la resistencia en bruto, es un factor limitati-  
vo principal que controla la velocidad de trabajo con la  
que puede ser fabricado cartón ondulado en una máquina es-  
20    tablecida. Un operario de máquina experimentado hará traba-  
jar con frecuencia a una máquina con la máxima velocidad  
con la que ésta sea capaz de funcionar sin que el cartón se  
exfolie durante las operaciones de acabado, ranurado y ex-  
tensión en láminas. Dado que la resistencia a la exfolia-  
25    ción es una característica que depende directamente de la  
resistencia en bruto, las características del adhesivo para  
ondulación desempeñan un papel directo en el rendimiento y  
la eficacia de la máquina, lo cual a su vez determina la ve-  
30    locidad de recuperación de la inversión fija representada  
por la máquina.

1 Después de que el cartón ondulado ha sido acaba-  
do, ranurado y extendido en láminas, es apilado y enviado  
a almacenamiento, donde el adhesivo se cura para obtener  
plena resistencia. Hasta que la unión esté seca y plenamen-  
5 te curada, el cartón ondulado puede ser exfoliado arrancan-  
do con lentitud y firmeza el revestimiento desde la hoja  
ondulada.

Desde mediados de los años 30, uno de los avan-  
ces principales en la tecnología de adhesivos para ondu-  
10 lación es el descrito en la memoria de patente de los Esta-  
dos Unidos 3.355.307, concedida el 28 de noviembre de 1967,  
a John J. Schoenberger y Raymond P. Citko. Esta patente des-  
cribe un adhesivo para ondulación de una sola fase denomina-  
do como sistema "sin vehículo", en que gránulos de almidón  
15 parcialmente hinchados están presentes como una fase homo-  
génea, suspendida en un vehículo alcalino acuoso. La elimi-  
nación de la fase de vehículo permitía substanciales econo-  
mías de trabajo. El adhesivo para ondulación del tipo "sin  
vehículo" descrito y reivindicado en la patente de Schoen-  
20 berger-Citko era aplicado y curado de la misma manera que  
las formulaciones adhesivas del tipo Stein-Hall.

Otros avances en el sector de los adhesivos para  
ondulación se relacionaban principalmente con la formación  
de resistencia a la humedad, generalmente mediante la adi-  
25 ción de resinas sintéticas, tales como resinas de urea-for-  
maldehído, de fenol-formaldehído y de resorcina-formaldehi-  
do.

Las patentes de Bauer representaron un avance im-  
portante en la técnica en su momento. Bauer informó que la  
30 utilización de sus sistemas adhesivos permitía que las má-

1 quinas para cartón ondulado fuesen hechas trabajar con una  
velocidad hasta 20% mayor que lo que hubiera sido posible  
utilizando composiciones adhesivas de la técnica anterior.  
Las composiciones de la técnica anterior incluían prepara-  
5 dos basados en silicato de sodio y preparados adhesivos ba-  
sados en la utilización de almidones gelatinizados o almi-  
dones modificados tales como dextrinas.

En el sistema del tipo Stein-Hall, de acuerdo con  
las enseñanzas de Bauer, el tiempo requerido para formar  
10 una unión adhesiva entre la capa intermedia ondulada y una  
hoja de revestimiento o de cara es sustancialmente indepen-  
diente de la velocidad con la que la humedad del adhesivo  
es expulsada por calor o es absorbida por el papel. De  
acuerdo con Bauer, el tiempo requerido para formar la unión  
15 adhesiva dependía principalmente del tiempo requerido para  
provocar gelatinización de las partículas de almidón granu-  
lares suspendidas en la fase de vehículo de almidón gelati-  
nizado. Según se gelatinizaba este almidón granular, se ab-  
sorbía agua, y la viscosidad del adhesivo era aumentada rá-  
pidamente, para formar una inmediata unión bruta. Bauer con-  
20 sideraba que los almidones de tapioca, centeno y patata  
eran inherentemente superiores a los almidones o féculas de  
maíz, trigo y arroz para fabricar adhesivos para ondulación  
de acuerdo con sus mejoras.

25 Bauer describió cuatro factores principales que  
él consideraba que eran determinantes de la idoneidad del  
almidón para ser utilizado como el componente adhesivo la-  
tente en su sistema. Estos cuatro factores eran:

1. El tiempo requerido para una completa gelatinización del  
30 almidón granular por medio de la entrada de calor en la má-

- 1 quina onduladora.
2. La temperatura a la que se gelatiniza el almidón.
3. La viscosidad desarrollada después de gelatinización.
4. El grado de pegajosidad desarrollado después de gelati-
- 5 nización.

No obstante, mejoras subsiguientes indican que la resistencia de unión en bruto depende importantemente de la evaporación de humedad desde el lugar de unión; véase Thayer & Thomas, Analysis of the Glue Lines in Corrugated Board; TAPPI; 22nd Corrugated Containers Conference, 10 Mayo 1971.

#### RESUMEN DEL INVENTO

Se ha descubierto ahora que una clase seleccionada de materiales de almidón, cuando se utilizan como el com-  
15 ponente adhesivo en una composición adhesiva para ondulación, manifiestan propiedades superiores. Un modo de aprovechar las ventajas de estas propiedades consiste en la utilización de velocidades de las máquinas que ordinariamente son 50% hasta 100% más elevadas que las que habían sido con-  
20 sideradas posibles con composiciones adhesivas para ondulación de tipo Stein-Hall convencionales, o con las composiciones adhesivas para ondulación sin vehículo, más recientemente introducidas, generalmente con los mismos niveles de utilización de adhesivo.

25 Dicho de otra manera, se han obtenido resultados superiores cuando el componente adhesivo activo primario en una formulación adhesiva para ondulación es un material de éster de almidón saponificable que exhibe un área al menos aproximadamente 30% mayor bajo una curva de calentamiento  
30 fuerza-tiempo Instron y un área al menos aproximadamente 30%

1 mayor bajo una curva de enfriamiento fuerza-tiempo Instron,  
comparado con almidón de maíz no modificado, en las mis-  
mas condiciones de ensayo.

5 Las composiciones adhesivas preferidas del pre-  
sente invento están basadas en la utilización de componen-  
tes adhesivos primarios que son ésteres de almidón saponi-  
ficables que poseen un grado de sustitución saponificable  
(G.S.) de al menos aproximadamente 0,015. Tal como se uti-  
liza aquí el "grado de sustitución saponificable" signifi-  
10 ca el G.S. total de todos los grupos éster saponificables  
en la molécula de almidón. Materiales de ésteres de almi-  
dón particularmente preferidos son acetato de almidón, suc-  
cinato de almidón y acetato-succinato de almidón. Uno o va-  
rios de estos componentes adhesivos activos pueden ser uti-  
15 lizados ventajosamente o bien en una formulación del tipo  
Stein-Hall o bien en una formulación del tipo sin vehículo,  
con mejoras igualmente superiores con respecto a la técnica  
anterior.

20 El componente adhesivo más preferido es un aceta-  
to-succinato de almidón que posee un grado de sustitución  
saponificable (G.S.) en el margen de aproximadamente 0,025  
a aproximadamente 0,045. Estos niveles de G.S. representan  
márgenes que son aplicables al acetato-succinato de almidón.  
Otros derivados que son útiles de acuerdo con el invento  
25 tendrán sus propios márgenes de G.S. preferidos. Generalmen-  
te, si el nivel de G.S. es demasiado bajo, el material modi-  
ficado no exhibirá una mejora significativa con respecto al  
almidón de maíz no modificado cuando se utilice en una for-  
mulación adhesiva para ondulación. Si el nivel de G.S. es  
30 demasiado elevado, la temperatura de gelatinización puede

1 resultar irrealizable.

5 Los materiales específicos que han sido identifi-  
cados, para utilizarse de acuerdo con el invento, son los  
derivados de almidón antes identificados. Estos derivados  
de almidón pueden ser preparados inmediatamente antes del  
uso, es decir "in situ", en la máquina para ondulación, o  
pueden ser preparados de antemano, y ser formulados a la  
forma de composiciones adhesivas para ondulación, como con  
10 otros materiales de almidón que han de ser utilizados para  
tales fines de acuerdo con las prácticas de la técnica an-  
terior.

15 También es posible utilizar materiales de almi-  
dón modificados que pueden ser producidos a partir de los  
ésteres de almidón antes mencionados. Estos materiales de  
almidón modificados son producidos saponificando de modo  
sustancialmente completo los ésteres de almidón y eliminan-  
do las sales formadas de este modo. El material de almidón  
modificado resultante puede luego ser secado. Aunque el de-  
20 rivado ha sido eliminado sustancialmente de modo completo  
desde el material de almidón, el almidón modificado retie-  
ne las propiedades beneficiosas del material de éster.

25 Si bien no se comprende completamente la razón  
por la que los materiales especiales identificados por el  
presente invento son superiores para utilizarse en adhesi-  
vos para ondulación en particular, puede decirse como teo-  
ría que no sólo desarrollan una viscosidad desusadamente  
elevada después de gelatinización, sino que además propor-  
cionan una elevada resistencia en bruto sin la necesidad  
de una evaporación del disolvente.

30 Si bien no es conocida la forma final de los ma-

1        materiales de almidón útiles de este invento, es sabido que  
      los materiales de ésteres se saponifican sustancialmente  
      de modo completo en un breve período de tiempo en el am-  
      biente existente en el aparato mezclador sobre la máquina  
5        onduladora.

      El invento será comprendido mejor mediante una  
      explicación más detallada de diversas formas de realización  
      específicas del mismo. Todas las partes y porcentajes son  
      en peso, sobre una base comercial, a menos que se diga ex-  
10        presamente que es de otro modo. La base comercial para los  
      materiales de almidón incluye aproximadamente 12% de hume-  
      dad.

DESCRIPCION DETALLADA DE LAS FORMAS PREFERIDAS DE REALIZA-  
CION

15        La selección apropiada del componente adhesivo ac-  
      tivo primario es de gran importancia para la práctica apro-  
      piada del presente invento. Para preparar ésteres de almi-  
      dón saponificables para utilizarse como componentes adhesi-  
      vos activos primarios, el material de almidón de partida  
20        puede ser derivado de cualquier origen vegetal. Se prefie-  
      ren almidones derivados de orígenes cereales no céreos ta-  
      les como por ejemplo maíz, trigo, arroz y sorgo cereal. El  
      término "almidón" se utiliza aquí en su sentido amplio y  
      abarca harina, almidón no modificado y residuos de trata-  
25        miento. El almidón de maíz es un material de almidón de par-  
      tida preferido.

      El almidón inicial es esterificado, tal como se  
      describirá ahora, para producir el componente adhesivo acti-  
      vo primario que tenga las características deseadas de acuer-  
30        do con el invento.

1                    En una formulación adhesiva para ondulación, tí-  
pica, es usual añadir borax y material caústico para acre-  
centar la resistencia y pegajosidad del adhesivo, y para  
ajustar la temperatura de gelatinización. Cuando se utili-  
5                    za una formulación adhesiva del tipo con vehículo o del ti-  
po sin vehículo, la viscosidad Stein-Hall de la formula-  
ción debe estar dentro del margen convencional para permi-  
tir que una cantidad adecuada de adhesivo sea aplicada a  
las puntas de las acanaladuras con todas las velocidades  
10                   de las máquinas. Generalmente, para ser aplicable en una  
máquina ondulatora, una formulación adhesiva deberá tener  
una viscosidad Stein-Hall dentro del margen de aproximada-  
mente 20 segundos hasta aproximadamente 100 segundos. La  
óptima viscosidad Stein-Hall de la formulación dependerá  
15                   de la máquina ondulatora particular.

                  A menos que se indique otra cosa, los materiales  
descritos y reivindicados aquí son aquellos que han de ser  
añadidos para formar la formulación adhesiva. En el ambien-  
te particular de la formulación adhesiva, la forma de cier-  
20                   tos materiales puede ser alterada. Por ejemplo el éster de  
almidón se saponificará en una formulación adhesiva para  
ondulación, típica. Esto reducirá la cantidad real de álca-  
li presente. El borax puede estar presente en cualquiera de  
diversas especies, o en forma de una mezcla en equilibrio  
25                   de estas especies, dependiendo principalmente del pH de la  
formulación.

                  Tal como antes se ha descrito, es práctica normal  
en la industria ondulatora añadir álcali y borax a las for-  
mulaciones adhesivas. Si bien pueden utilizarse formulacio-  
30                   nes que no incluyen estos materiales como adhesivos para on-

1      dulación, se prefiere incluir ambos de estos materiales en  
las formulaciones de este invento.

5      El borax se utiliza generalmente para aumentar  
la estructura de gel de la pasta adhesiva. No obstante, un  
exceso de borax puede tener un efecto desfavorable sobre  
la resistencia de unión en estado curado. Además, el borax  
tiene la tendencia a aumentar la temperatura de gel de la  
formulación. Generalmente, se puede incorporar en las for-  
mulaciones hasta aproximadamente 5% de borax (10 molar).

10     Una cantidad más usual será de aproximadamente 2% a aproxi-  
madamente 3%. Los porcentajes están basados en el material  
de almidón total presente en la formulación, incluyendo  
tanto el material adhesivo activo primario como el mate-  
rial de vehículo. Si se ha de utilizar borax 5 molar en  
15     lugar de 10 molar, es necesario compensar la cantidad redu-  
cida de agua de hidratación. En sistemas sin vehículo pue-  
de utilizarse ácido bórico como un agente para detención  
de la reacción. El ácido bórico será convertido rápidamen-  
te en un borato y entonces será capaz de servir como un  
20     sustitutivo del borax añadido. Tal como se utiliza aquí, el  
término de "borax" incluirá los boratos que están presentes  
debido a la adición de ácido bórico.

25     Puede utilizarse cualquier álcali normal. No obs-  
tante, por razones económicas, se utiliza del modo más co-  
mún hidróxido de sodio. El álcali sirve para reducir la tem-  
peratura de gel de la formulación adhesiva hasta un punto  
fácilmente aplicable. Generalmente, éste estará dentro del  
margen de aproximadamente 63°C a aproximadamente 66°C, pero  
en algunas aplicaciones puede oscilar entre aproximadamente  
30     60°C y aproximadamente 71°C. Es importante que no se utili-

1 cen cantidades grandes de álcali en cualquier formulación  
adhesiva para ondulación, ya sea convencional ya sea de  
acuerdo con este invento, ya que el álcali tiende a redu-  
cir la formación de estructura de gel. Generalmente, puede  
5 utilizarse hasta aproximadamente 5% de álcali (calculado  
como hidróxido de sodio), basado en el material de almidón  
total en el sistema. Cantidades más usuales serán de apro-  
ximadamente 3% a aproximadamente 3,5%.

Es de importancia crítica para la práctica de es-  
10 te invento que se utilice al menos suficiente álcali para  
saponificar de modo sustancialmente completo el éster de  
almidón. Las cantidades de álcali antes mencionadas son la  
cantidad de álcali en exceso sobre esta cantidad mínima.

El éster de almidón particular a utilizar en la  
15 práctica de este invento no es crítico, siempre que se sa-  
ponifique en el ambiente de una formulación adhesiva para  
ondulación. Consiguientemente, se prefieren ésteres de al-  
midón baratos y simples, tales como acetato de almidón. Es  
particularmente preferido el éster mixto, acetato-succina-  
20 to de almidón.

Los ésteres de almidón pueden ser adquiridos en  
el comercio, o pueden ser fabricados por cualquier método  
convencional, por ejemplo haciendo reaccionar almidón no mo-  
dificado con anhídridos de ácidos, halogenuros de ácidos,  
25 ésteres vinílicos y similares. Los mismos reaccionantes pue-  
den ser utilizados cuando se usa el método "in situ" de es-  
te invento. No obstante, es necesario que la esterificación  
se lleve a cabo a una temperatura que se encuentre por deba-  
jo de la temperatura real de gelatinización tanto del almi-  
30 dón no modificado como del éster de almidón.

1            Además, el contenido de agua de una formulación  
adhesiva deberá ser ajustado de manera que se obtenga in-  
mediatamente después de gelatinización una característica  
5            adhesiva extremadamente pegajosa. Esto implica que esté  
presente suficiente agua para completar la gelatinización.  
Lo más deseable es que se obtenga un rápido desarrollo de  
pegajosidad después de la aplicación de calor en el equipo  
para ondulación.

10           Las cantidades de materiales de almidón utiliza-  
das en las formulaciones adhesivas de este invento son si-  
milares a las utilizadas en formulaciones convencionales.  
Generalmente, el componente de almidón granular de una for-  
mulación de tipo Stein-Hall contendrá de aproximadamente  
10% a aproximadamente 25% de almidón. La mezcla adhesiva  
15           final tiene generalmente de alrededor de 12% a alrededor  
de 25% de su cantidad total de almidón en la forma del  
vehículo gelatinizado.

20           Los ésteres de almidón de este invento pueden ser  
utilizados también como la porción de vehículo de un adhesi-  
vo de tipo Stein-Hall. En tales casos, puede ser posible re-  
ducir la cantidad de vehículo en cierto grado, debido al ma-  
yor espesamiento de estos ésteres de almidón.

25           El grado deseable de sustitución depende del mate-  
rial de almidón inicial particular que se seleccione. No  
obstante, en general se ha encontrado que es deseable utili-  
zar un G.S saponificable de al menos 0,015. Se ha encontra-  
do que ésteres de almidón que tienen un G.S. saponificable  
de al menos 0,015 cumplen los criterios del ensayo Instron,  
abajo descritos, y por lo tanto permiten velocidades de las  
30           máquinas al menos aproximadamente 20% mayores que las que

1 pueden lograrse utilizando almidón de maíz no modificado co  
mo componente adhesivo activo primario.

5 Generalmente, niveles de G.S. mayores de 0,015  
producirán velocidades de las máquinas incluso más rápidas.  
Se ha encontrado que es preferible utilizar ésteres de al-  
midón saponificables que tengan un G.S. saponificable den-  
tro del margen de aproximadamente 0,025 a aproximadamente  
0,045. La utilización de dichos materiales permitirá gene-  
ralmente el funcionamiento de una máquina ondulatora con  
10 velocidades hasta de aproximadamente 100% mayores que las  
que pueden lograrse utilizando adhesivos convencionales.

La resistencia en bruto, y la viscosidad del adhe-  
sivo para ondulación gelatinizado que produce la resisten-  
cia en bruto, no puede ser sometida convenientemente a medi-  
15 ción cuantitativa directa en el lugar exacto de la unión.  
No obstante, resulta que la aptitud inherente de un adhesi-  
vo para ondulación para formar una resistencia en bruto más  
elevada que permita velocidades de ondulación mejoradas,  
puede ser predicha por medio de una medición del área bajo  
20 una curva fuerza-tiempo Instron de una pasta fabricada de  
una manera particular a partir del componente adhesivo acti-  
vo primario que se seleccione para utilizarse de acuerdo  
con el presente invento.

La curva fuerza-tiempo Instron de una pasta de un  
25 componente adhesivo activo primario puede ser determinada  
de acuerdo con el siguiente método.

#### METODO INSTRON NORMALIZADO

Un aparato de ensayo de tracción Instron modelo  
1T es equipado con una celda de carga de compresión "CM". Un  
30 tubo de cultivo de aproximadamente 22 mm de diámetro y 175

1 mm de altura es acoplado dentro de una cámara de temperatu  
ra constante. Esta cámara es un manguito metálico de aproxi  
madamente 23 mm de diámetro y 116 mm de altura, envuelto  
5 con aproximadamente 1,2 m de tubería de cobre de 4,7 mm de  
espesor y cubierto con una envoltura de amianto. La tubería  
de cobre es conectada con baños de temperatura constante a  
través de entradas apropiadas.

La suspensión de almidón que ha de ser ensayada  
es colocada dentro del tubo de cultivo en una profundidad  
10 de 69 mm.

El tubo de cultivo es descendido dentro del man-  
guito, que ha sido previamente calentado haciendo circular  
agua a una temperatura de 99°C a través de la tubería de co  
bre. Una sonda de termopar que tiene un diámetro de 4,6 mm  
15 es insertada en una profundidad de aproximadamente 25 mm  
dentro de la superficie superior de la suspensión. Simultá-  
neamente se ponen en marcha la máquina y el registrador,  
siendo impulsada la sonda dentro de la suspensión con una  
velocidad de 0,5 mm por minuto. Este ciclo de calentamiento  
20 es continuado durante 14 minutos y luego se detiene la cir-  
culación de agua caliente. Después de otro minuto, se hace  
circular agua/hielo a través del tubo y se continúa dicha  
circulación durante 15 minutos.

La curva generada en el registrador es denominada  
25 una curva fuerza-tiempo. El primer segmento de 15 minutos  
será denominado como ciclo de calentamiento y el segundo seg-  
mento de 15 minutos será denominado como ciclo de enfriamien-  
to.

Las suspensiones de ensayo para utilizarse en el  
30 ensayo Instron son producidas del siguiente modo.

1 Una cantidad previamente determinada de almidón  
de maíz no modificado es suspendida en 110 ml de agua. Se  
añaden una cantidad previamente determinada de una solución  
al 4% en peso/volumen de borax (10 molar) y una cantidad  
5 previamente determinada de una solución al 20% en peso/volu-  
men de NaOH. Se añade suficiente cantidad de agua para pro-  
ducir un volumen adicional total de 60 ml. La suspensión  
resultante es calentada a una temperatura de 100°C, con agi-  
tación durante 5 minutos, y luego es dejada reposar durante  
10 5 minutos. Luego es añadida inmediatamente a la segunda sus-  
pensión que ha sido preparada previamente.

La segunda suspensión es preparada suspendiendo  
50 g del almidón de ensayo en 165 ml de agua. Luego la prime-  
ra suspensión es mezclada con esta suspensión y la mezcla  
15 es agitada durante 15 minutos. Esta es ensayada inmediata-  
mente en el aparato de ensayo Instron.

Una muestra de almidón de maíz no modificado es  
experimentada como almidón de ensayo en estas condiciones  
de ensayo normalizadas. Las curvas de calentamiento y de en-  
20 friamiento fuerza-tiempo son generadas tal como antes se  
describe y se determinan independientemente las áreas por  
debajo de cada uno de estos segmentos.

Se sigue entonces el método idéntico para el mate-  
rial de almidón a ensayar. Las áreas bajo la curva de calen-  
25 tamiento para el almidón de ensayo son comparadas con el  
área para el almidón de maíz no modificado. Lo mismo se ha  
ce para las áreas bajo la curva de enfriamiento. Debe hacer-  
se resaltar que las áreas bajo cada uno de los segmentos de  
las curvas son tratadas independientemente entre sí.

30 Las áreas absolutas determinadas de esta manera

1 son valores arbitrarios determinados ampliamente por el método de ensayo. La característica crucial del ensayo no  
son estos valores absolutos, sino la proporción de las  
áreas para el almidón de ensayo con las áreas para el almi  
5 dón de maíz no modificado, cuando se desarrollan en las  
mismas condiciones de ensayo. Esto significa que las canti  
dades predeterminadas de almidón de vehículo, borax e hi-  
dróxido de sodio son idénticas.

Si bien el ensayo Instron no reproduce exactamen  
10 te la viscosidad y la estructura de gel en la instalación  
de aplicación de cola, proporciona una medición relativa  
de la aptitud de un componente adhesivo primario particular  
para desarrollar elevada resistencia en bruto en un ambien  
te de unión para ondulación.

15 Se ha encontrado que con el fin de producir la de  
seada mejora de 20% en la velocidad de la máquina, el mate-  
rial de éster debe exhibir al menos un área 30% mayor en  
ambas curvas de calentamiento y enfriamiento Instron en com  
paración con almidón de maíz no modificado. En otras pala-  
20 bras, un éster de almidón saponificable que exhiba una mejo  
ra de Instron de 30% (área mayor) en ambas curvas de calen-  
tamiento y enfriamiento producirá velocidades de máquina al  
menos aproximadamente 20% más rápidas que las velocidades  
de máquina obtenibles utilizando almidón de maíz no modifi-  
25 cado, en la misma máquina.

Los materiales de ésteres de almidón útiles pue-  
den ser definidos también como poseedores de un grado de  
sustitución saponificable total (G.S.) de al menos aproxima-  
damente 0,015. El límite superior del G.S. saponificable es-  
30 tá dictado por razones económicas y funcionales. Es neces-

1    rio que el material tenga una temperatura de gel suficiente  
mente elevada para que no se gelatinice antes de la utiliza  
ción; tal como durante la fabricación del derivado o duran  
te la formulación de la composición adhesiva.

5            Si bien el límite superior exacto del G.S saponi-  
ficable dependerá del sustituyente particular que se utili-  
ce, en general, para ésteres de ácidos monocarboxílicos és  
te será aproximadamente de 0,1 y para monoésteres de ácido  
dicarboxílico será de aproximadamente 0,06.

10           Es sabido que en el ambiente de la formulación  
adhesiva, el éster se saponificará en un tiempo relativamen  
te breve. Esto significa que el éster se habrá saponificado  
sustancialmente de modo completo antes de ser aplicado a  
las puntas de las acanaladuras. La forma exacta del mate-  
15    rial de almidón saponificado no es conocida. Esta es posi-  
blemente un complejo con el material cáustico o con el bo-  
rax que están presentes generalmente en el sistema.

20           Se cree que una parte de las mejoras en la veloci-  
dad de la máquina puede ser atribuida a un nivel reducido  
de álcali en la formulación. Cuando se saponifica el mate-  
rial de éster, se consume algo del álcali.

25           Ciertas de las propiedades beneficiosas de los  
ésteres de almidón son retenidas en el producto saponifica-  
do. Antes de ser aplicado realmente a las puntas de acanala  
duras, el éster se ha saponificado sustancialmente de modo  
completo. Se ha encontrado que puede producirse un material  
de almidón modificado saponificando el éster de almidón.  
La saponificación se lleva a cabo en la presencia de un ál-  
cali y puede incluir además borax en el medio de saponifi-  
30    cación. El material modificado puede luego ser secado. Este

1 procedimiento, es decir esterificación seguida por saponifi-  
cación, rinde un material que es diferente del material de  
almidón no modificado original. Este material modificado  
puede ser utilizado en una formulación adhesiva para ondu-  
5 ción de una manera similar a la utilización de los ésteres  
de almidón. Se encuentra una mejorada resistencia de unión  
en bruto en comparación con almidón de maíz no modificado.  
El mecanismo exacto de esta modificación no es conocido, pe-  
ro puede ser una rotura física de los gránulos, o puede ser  
10 una pequeña cantidad de un complejo formado entre el álcali  
y el almidón.

La utilización de una cantidad reducida de álcali  
en la formulación adhesiva para ondulación no es la causan-  
te de toda la mejora en la velocidad de la máquina. Cuando  
15 se experimentan almidón de maíz no modificado y un éster de  
almidón de acuerdo con este invento, con niveles reales de  
álcali idénticos, las velocidades de las máquinas son toda-  
vía mucho más rápidas utilizando los materiales de ésteres  
de almidón.

20 Los ésteres de almidón pueden ser formados "in si-  
tu" junto a la máquina ondulatora cuando se prepara la for-  
mulación adhesiva. Meramente es necesario añadir un reaccio-  
nante formador de éster a la formulación. Las condiciones  
son aquellas que permitirán que tenga lugar una esterifica-  
25 ción muy rápida seguido por una saponificación irreversible.  
Los reaccionantes esterificadores son los materiales conven-  
cionales antes mencionados. La cantidad de reaccionante a  
añadir es la cantidad que, en la ausencia de saponificación,  
produciría un producto que tuviera un G.S. saponificable  
30 apropiado para utilizarse de acuerdo con este invento. Gene-

1 ralmente, un reaccionante tal como anhídrido de ácido acético tendrá una eficacia para reacción de aproximadamente 50% hasta aproximadamente 70% en las condiciones que se encuentran en una formulación adhesiva para ondulación.

5 El orden de la adición de los materiales a la formulación adhesiva no es crítico para el éxito del método "in situ". Desde luego, es necesario que al reaccionante de esterificación no se le permita permanecer en un ambiente durante cualquier largo período de tiempo en el que, al menos en parte, pueda descomponerse.

10 Con el fin de comprender más plenamente el invento, se describen las siguientes demostraciones de formas específicas de realización del invento. Estas son de naturaleza ilustrativa e informativa y de ningún modo se pretende que limiten el alcance del invento.

#### EJEMPLO I

##### Experimentos comparativos de producción de cartón ondulado

20 Con el fin de demostrar que los adhesivos para ondulación del presente invento proporcionan mejoras con respecto a las formulaciones adhesivas Stein-Hall de almidón no modificado convencionales, fue necesario establecer una velocidad límite, por encima de la cual los adhesivos de almidón convencionales ya no unen el cartón en ondulación lo suficiente para impedir exfoliación de las subsiguientes operaciones, y luego determinar con qué velocidad de las máquinas se podría producir cartón ondulado utilizando adhesivos preparados de acuerdo con el presente invento antes de que éstos alcanzasen el punto de fallo.

30 El cartón ondulado fabricado en todos los ensayos

1 de este ejemplo era un cartón de formadora de doble respal-  
do consistente en una lámina ondulada de 11,7 kg colocada  
entre dos revestimientos Kraft de 18,9 kg. Una máquina pa-  
5 ra ondulado formadora de doble respaldo, comercial, fue  
utilizada. Todas las temperaturas de placas calientes fue-  
ron ajustadas a 149°C para este experimento. Inicialmente,  
la distancia de cola del aplicador de adhesivo fue ajusta-  
da en 0,35 mm. Un adhesivo para ondulación convencional de  
10 tipo Stein-Hall, para utilizarse como testigo, y formula-  
ciones adhesivas para ondulación preparadas de acuerdo con  
el presente invento, fueron preparados tal como se tabula  
seguidamente.

Fórmula de formación de doble respaldo convencional

Mezclador primario

15 Se añaden 37,8 litros de agua; se añaden 9 kg de  
almidón de maíz no modificado; se calienta a 66°C; se aña-  
den 1,485 kg de NaOH disueltos en 7,56 litros de agua; se  
agita durante 15 minutos, luego se añaden 37,8 litros de  
agua de enfriamiento; se mezcla durante 10 minutos y se man-  
20 tiene a 43°C.

Mezclador secundario

Se añaden 113,4 litros de agua y se calienta a  
32°C; se añaden 1,53 kg de borax (10 molar); se añaden 45  
kg de almidón de maíz no modificado; se añade mezcla prima-  
25 ria a mezcla secundaria durante un período de 30 minutos  
y se mantiene a 43°C.

Se ajusta la viscosidad a 60 segundos con 17 li-  
tros de agua.

Fórmula de formadora de doble respaldo de acuerdo con  
el presente invento

1

Mezclador primario

Se añaden 37,8 litros de agua; se añaden 8,55 kg de almidón de maíz no modificado; se calienta a 66°C; se añaden 1,755 kg de NaOH disueltos en 7,56 litros de agua; se agita durante 15 minutos; se añaden 37,8 litros de agua de enfriamiento y se mantiene a 43°C.

5

Mezclador secundario

Se añaden 113,4 litros de agua y se calienta a 32°C; se añaden 0,675 kg de borax 10 molar, se añaden 45 kg de acetato-succinato de almidón (G.S. 0,027 acetato, G.S. 0,01 succinato); se añade mezcla primaria a mezcla secundaria durante un período de 30 minutos y se mantiene a 43°C; se mezcla durante 5 minutos y se añaden 0,675 kg de borax 10 molar; se añaden 170 litros de agua para ajustar la viscosidad en 60 segundos.

10

15

Las propiedades adhesivas de estas formulaciones se determinaron con los valores que se indican más abajo.

Formadora de doble respaldoPropiedades adhesivas

20

	<u>% de sólidos</u>	<u>Viscosidad Stein-Hall segundos</u>	<u>Temperatura °C</u>
Convencional	19,1	65	43
Acetato/succinato	20,0	45	43

25

Ambas formulaciones adhesivas fueron evaluadas, sucesivamente, en la misma máquina onduladora. Utilizando el adhesivo testigo antedicho, la máxima velocidad que podía obtenerse en la máquina onduladora antes de que comenzase a exfoliarse el cartón ondulado junto a la cuchilla de corte era de 135 metros por minuto.

30

Utilizando el acetato-succinato de almidón como la

1 porción bruta de almidón de la formulación adhesiva para  
formadora de doble respaldo Stein-Hall, se alcanzaron velo-  
cidades de 180 metros por minuto. En este punto, la distan-  
cia de cola del aplicador de doble respaldo fue aumentada  
5 desde 0,35 mm hasta 0,4 mm y la máquina ondulatora fue he-  
cha funcionar a 210 metros por minuto, o sea 55% mejor que  
el testigo, con excelente resistencia en bruto en la forma-  
dora del doble respaldo. Por encima de esta velocidad, la  
máquina ondulatora formadora de una sola cara, que suminis-  
10 traba el papel ondulado en una sola cara a la máquina forma-  
dora de doble respaldo, no se mantendría en funcionamiento  
debido al hecho de que la formulación adhesiva que se utili-  
zase en la etapa formadora de una sola cara era un adhesivo  
de almidón no modificado convencional típico, y no podría  
15 aplicarse suficiente calor por la máquina para provocar una  
gelatinización suficientemente rápida de este adhesivo.

No obstante, con el puente de la formadora de una  
sola cara lleno de cartón producido con menores velocidades  
de la máquina, la sección de la formadora de doble respaldo  
20 podría ser hecha funcionar en breves ráfagas de tiempo con  
velocidades bien por encima de 240 metros por minuto. La li-  
mitación de estas ráfagas de tiempo se producía cuando las  
hojas de la aplicadora de una sola cara no unidas llegaban  
a la máquina encoladora de la formadora de doble respaldo.  
25 Es evidente, por lo tanto, que el adhesivo de acetato-succi-  
nato de almidón producirá buen cartón ondulado de doble res-  
paldo con velocidades de la máquina ondulatora considerable-  
mente superiores a 210 metros por minuto.

#### EJEMPLO II

30 Experimentos de producción de cartón ondulado

1 Se realizó otro ensayo de ondulación utilizando  
la misma máquina onduladora, y sustancialmente las mismas  
condiciones de funcionamiento, que para los experimentos  
del Ejemplo I. La máquina fue utilizada para fabricar car-  
5 tón utilizando revestimientos de 18,9 kg y un centro ondu-  
lado de 11,7 kg, con distancias de cola de 0,325 mm y 0,350  
mm.

El derivado de almidón utilizado como el componen-  
te adhesivo primario fue caracterizado del siguiente modo.  
10 Era un acetato-succinato de almidón con un G.S. de acetato  
= 0,011 y un G.S. de succinato = 0,015. Se encontró que una  
formulación adhesiva constituida tal como abajo se describe  
podría ser hecha trabajar satisfactoriamente con velocida-  
des de la máquina bastante elevadas. La formulación fue la  
15 siguiente:

Primaria:

Agua	189 litros
Almidón de maíz no modificado	40,5 kg
Sosa cáustica (disuelta en 18,9 litros de agua)	9 kg
20 Se calienta a 71° y se mantiene duran- te 15 minutos.	
Agua	124,75 litros

Secundaria

Agua	756 litros
25 Borax (10 molar)	4,05 kg
Acetato-succinato de almidón	225 kg
Se añade la mezcla primaria durante un período de 30 minutos	
Se añade borax (10 molar) adicional	2,25 kg

30 Con las distancias de cola ajustadas a 0,325 mm,

1 la máquina ondulatora podría ser hecha trabajar eficazmen-  
te con una velocidad de 210 metros por minuto. La disminu-  
ción de las distancias de cola a 0,225 mm permitió alcanzar  
5 velocidades de ondulatora mantenidas superiores a 240 me-  
tros por minuto. En este punto la máquina ondulatora había  
alcanzado su límite práctico y entonces se sustituyeron los  
revestimientos de 18,9 kg por revestimientos de 27,9 kg.

Con el revestimiento más pesado, la máquina ondu-  
ladora produjo eficazmente cartón ondulado a velocidades  
10 de 195 metros por minuto con un ajuste a 177°C en las pla-  
cas calientes de la ondulatora. Los adhesivos de almidón  
convencionales tienen un límite de 90 a 150 metros por mi-  
nuto a 149°C y de 105 a 120 metros por minuto a 177°C de  
15 temperaturas de placas calientes cuando se utilizan estos  
revestimientos en dicha máquina. El rendimiento de ondu-  
lación fue notablemente superior utilizando las formulacio-  
nes del invento.

#### Ejemplo III

Experimentos adicionales de producción; formulaciones  
Stein-Hall

---

20

Se llevaron a cabo experimentos adicionales en  
la misma máquina de acuerdo con el método que se acaba de  
mencionar del Ejemplo II utilizando revestimientos de 27,9  
kg con componentes adhesivos primarios caracterizados del  
25 siguiente modo:

#### Derivados de almidón

- a) Acetato-succinato de almidón (G.S. de acetato = 0,013;  
G.S. de succinato = 0,016)
- b) Acetato-succinato de almidón (G.S. de acetato = 0,018;  
30 G.S. de succinato = 0,014)

1 El derivado de almidón identificado como (a) fue  
preparado en una formulación adhesiva tal como se describe  
en el Ejemplo II, y fue utilizada en una máquina ondulatora  
con distancias de cola de 0,175 mm estando ajustadas las  
5 placas calientes a 149°C. Inicialmente se alcanzaron veloci-  
dades de la máquina de 180 metros por minuto. Cuando la dis-  
tancia de cola fue abierta hasta 0,25 mm, se alcanzaron ve-  
locidades de la máquina hasta de 225 metros por minuto.  
Cuando las temperaturas de las placas calientes fueron au-  
10 mentadas hasta 177°C se alcanzaron velocidades de las máqui-  
nas de 23,5 metros por minuto, con satisfactoria producción  
de cartón.

15 Cuando se experimentó una formulación adhesiva  
tal como se describe en el Ejemplo II, que incorporaba el  
derivado de almidón arriba identificado como b), en la má-  
quina ondulatora con las distancias de cola de 0,175 mm, y  
con las placas calientes ajustadas a 177°C, se fabricó sa-  
tisfactoriamente cartón ondulado a 240 metros por minuto.

#### EJEMPLO IV

##### 20 Formulación del tipo sin vehículo

Se realizó una demostración a pequeña escala con  
una formulación adhesiva (IV-I) que contenía 18-20% de ace-  
tato-succinato de almidón (G.S. de acetato 0,0266; G.S. de  
succinato 0,018) como componente adhesivo primario, en una  
25 suspensión acuosa. Esto es equivalente, en composición, a  
una mezcla de 11 sacos convencional en una amasadora (es de  
cir equivalente a una formulación que contiene 11 sacos del  
componente adhesivo en aproximadamente 2457 litros de adhesi-  
vo total).

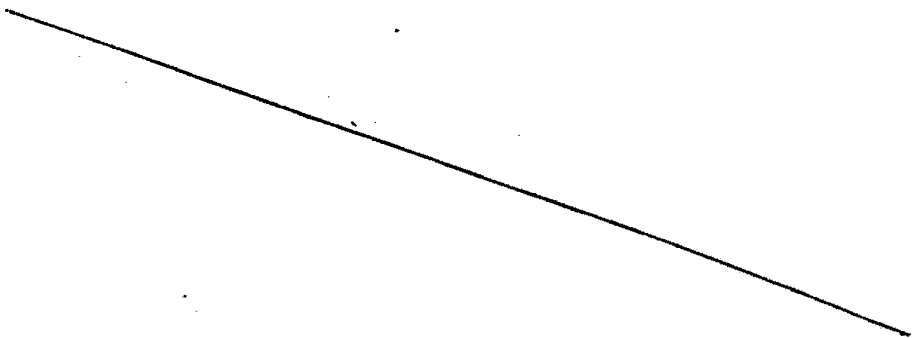
30 Una segunda demostración se realizó con una formu-

1 lación adhesiva (IV-2) preparada a base de una mezcla de  
almidón de maíz no modificado y el componente adhesivo pri  
5 mario en proporciones tales que a una escala de amasadora,  
2 de los 11 sacos (es decir aproximadamente 18%) fuesen de  
almidón de maíz no modificado, siendo el resto el componen  
te adhesivo primario.

Las mediciones de viscosidad Stein-Hall se reali  
zaron con cada una de estas formulaciones después de haber  
sido dejadas dispuestas para su utilización. El método de  
10 constitución fue el descrito en la patente de los Estados  
Unidos 3.355.307, y era como sigue: 250 g de material de  
almidón fueron suspendidos en 890 ml de agua a 41°C. Se  
añadieron 175 ml de hidróxido de sodio al 4,0% (material  
cáustico) a la suspensión de almidón a la temperatura am-  
15 biente durante un período de 4,5 minutos. Luego la reacción  
fue detenida con 600 c.p.s. con 4,7 g de ácido bórico. La  
pasta resultante consistía en cada caso en una suspensión  
sustancialmente homogénea de gránulos parcialmente hincha-  
dos.

20 Las observaciones de viscosidad Stein-Hall se  
efectuaron de una sola vez, y luego después de que cada for  
mulación había sido almacenada durante 24 horas a 38°C con  
suave agitación. Las viscosidades fueron similares a las de  
formulaciones típicas convencionales.

25 Viscosidades de formulación adhesivas sin vehículo





1 por minuto. Se pueden experimentar adhesivos convencionales  
con aproximadamente 60-75 metros por minuto en las mismas  
condiciones de ensayo.

5 La misma composición fue utilizada como un adhesi  
vo para estratificación con resultados satisfactorios. No  
obstante, no se obtuvieron datos numéricos, ya que esta má-  
quina particular no era capaz de trabajar a su velocidad lí-  
mite cuando se utilizaba o bien una formulación convencio-  
nal o bien una formulación de acuerdo con este invento.

10

#### EJEMPLO VI

Se preparó otra tanda de adhesivo utilizando el  
mismo acetato-succinato de almidón que en el Ejemplo V. La  
cantidad de almidón de vehículo fue de 94,5 kg; el resto de  
la formulación fue idéntico a la del Ejemplo V. Utilizando  
15 los revestimientos de 40,5, y de estratificado 40,5/40,5  
igual que en el Ejemplo V, se lograron velocidades de 126  
metros por minuto. Otro experimento se realizó en el que el  
revestimiento de la formadora de doble respaldo consistía  
en un revestimiento de 40,5 kg estratificado sobre la máqui-  
20 na utilizando esta formulación adhesiva sobre un revesti-  
miento de 31,05 kg. Se obtuvieron velocidades de 123 metros  
por minuto. Las velocidades medias para ambas calidades de  
cartón fueron de 60 metros por minuto utilizando adhesivos  
convencionales. La velocidad de la máquina no fue limitada  
25 en estos dos casos por el fallo de la instalación de aplica-  
ción de cola, sino por la posibilidad de sobrecarga de la  
propulsión a mayores velocidades.

#### EJEMPLO VII

A una suspensión de 24,6 g de almidón de maíz no  
30 modificado en 330 ml de agua se añadieron 25 ml de una solu

1 ción al 2,75% (en peso/volumen) de borax, 45 ml de NaOH al  
 3,09% (en peso/volumen) y una mezcla de 0,018 moles de anhídrido de ácido succínico y 0,48 moles de anhídrido de  
 5 sión resultante indicó que ésta tenía propiedades adhesivas superiores.

#### EJEMPLO VIII

Se repitió el Ejemplo VII excepto que el anhídrido de ácido succínico fue reemplazado por anhídrido de ácido adípico. El producto fue evaluado de nuevo como un adhesivo para ondulación de superior calidad.

#### EJEMPLO IX

Se llevaron a cabo experimentos comerciales sobre una serie de productos utilizando las siguientes formulaciones:

##### Mezclador primario

Agua	189 litros
Almidón de maíz no modificado	45 kg
NaOH	7,65 kg

20 Se calienta a 71°C y se mantiene durante 15 minutos

Agua	124,75 litros
------	---------------

##### Mezclador secundario

Agua	756 litros
25 Borax (10 molar)	7,65 kg
Almidón de ensayo	225 kg

Se añade gota a gota mezcla primaria a lo largo de 30 minutos.

30 Cuando se utilizaron los materiales de éster, la cantidad de NaOH fue aumentada a 9 kg y la de borax a 8,1

1 kg.

Las formulaciones fueron experimentadas utilizando revestimientos de 27 kg con ajustes de cola de 0,5 mm en la formadora de una sola cara y de 0,45 mm en la formadora de doble respaldo.

5

Experimento	Velocidad de la máquina metros por minuto
1. Almidón de maíz no modificado	127,5
2. Acetato-succinato de almidón (GS 0,016)	157,5
10 3. Acetato-succinato de almidón (GS 0,024)	172,5
4. Acetato de almidón (GS 0,020)	187,5

EJEMPLO X

Se produjeron curvas fuerza-tiempo Instron siguiendo el método normalizado para los siguientes materiales de almidón.

15

Material	Ciclo de calentamiento % de mejora	Ciclo de enfriamiento % de mejora	G.S.
acetato/succinato	40	78	0,016 (a)
acetato/succinato	53	98	0,024
20 Acetato/succinato	62	95	0,024 (b)
acetato/succinato	74	134	0,021
acetato	55	113	0,020 (c)
acetato/succinato	71	163	0,039 (d)
acetato/succinato	88	170	0,026 (e)
25 acetato/succinato	22	75	0,024 (f)
acetato/succinato	44	88	0,028 (g)
acetato/succinato	68	118	0,026 (h)
acetato/succinato	79	122	0,023 (i)

(a) Este es el material del Ejemplo IX, experimento 2;

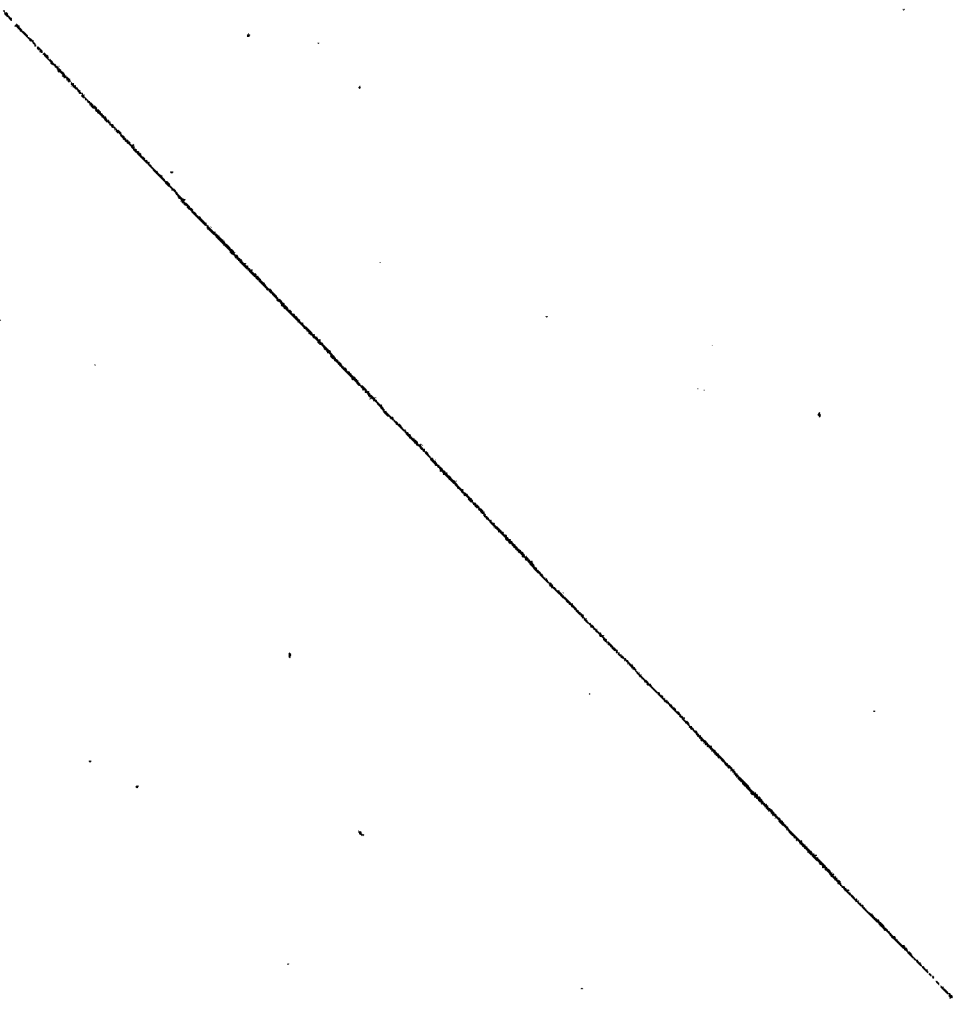
30 (b) Este es el material del Ejemplo IX, experimento 3;

- 1 (c) Este es el material del Ejemplo IX, experimento 4;  
(d) Este es el material del Ejemplo I  
(e) Este es el material del Ejemplo V  
(f) Este producto manifestó sólo una mejora de 13% de la  
5 velocidad de las máquinas.  
(g) Este es el material del Ejemplo III, experimento a.  
(h) Este es el material del Ejemplo III, experimento b.  
(i) Este producto manifestó un 38% de mejora en la veloci-  
dad de las máquinas.

10

EJEMPLO XI

Se determinaron áreas de fuerza-tiempo Instron normalizadas para los siguientes materiales de almidón:



	Material	Ciclo de ca- lentamiento % de mejora	Ciclo de en- friamiento % de mejora	G.S.
1	Maleato	143	196	0,037
	Maleato	138	64	0,031
5	Propionato	72	147	0,035
	Butirato	74	133	0,041
	Isobutirato	75	110	0,036
	Acetato	110	337	0,102
	Acetato	67	101	0,033
10	Succinato	57	46	0,014
	Succinato	76	174	0,044
	Acetato	80	336	0,080
	Succinato	76	108	0,024
	Acetato/succinato	86	228	0,058
15	Acetato/succinato	63	113	0,029
	Acetato/succinato	27	25	0,014
	Acetato/succinato	31	20	0,009
	Propionato	40	42	0,018
	Propionato	26	35	0,009

20

EJEMPLO XII

El material del Ejemplo I fue saponificado en la presencia de NaOH y borax. Luego fue lavado con agua para eliminar el material cáustico, el borax y las sales. Se efectuó una determinación de fuerza-tiempo Instron normalizada. El material manifestó 58% de mejora en el ciclo de ca-

25 lentamiento y 82% de mejora en el ciclo de enfriamiento.

EJEMPLO XIII

Se repitió el Ejemplo XII utilizando el material del Ejemplo V. Este manifestó un 58% de mejora en el ciclo

30

1 de calentamiento y un 102% de mejora en el ciclo de enfria-  
miento.

5 Cuando se introdujo una etapa de neutralización con ácido no se manifestó ninguna mejora en comparación con almidón de maíz no modificado.

10 Mientras que el acetato-succinato de almidón, y los otros componentes adhesivos primarios específicos aquí identificados, producen resultados superiores en comparación con formulaciones basadas en almidón de maíz no modificado y otros materiales convencionales, generalmente éstos pueden ser utilizados para producir formulaciones adhesivas para ondulación de la misma manera general y sustancialmente en las mismas proporciones que si se utilizasen materiales convencionales, tales como almidón de maíz no modificado. Generalmente, los componentes adhesivos primarios  
15 de este invento pueden ser utilizados para reemplazar una porción, o preferiblemente la totalidad de los componentes adhesivos primarios convencionales en formulaciones adhesivas de tipo Stein-Hall y de tipo sin vehículo. Variaciones específicas en las cantidades de los componentes y la adición de otros componentes pueden realizarse en las formulaciones utilizando estos componentes adhesivos primarios de la misma manera a como se realizan para formulaciones adhesivas convencionales. Estas variaciones son bien conocidas  
20 para los expertos en la técnica.

25 Los detalles del sistema adhesivo tipo Stein-Hall pueden encontrarse en las patentes de los Estados Unidos 2.051.025 y 2.102.937 de los Estados Unidos antes mencionadas, cuyas memorias descriptivas se incorporan aquí como referencia. Los detalles de los sistemas adhesivos del tipo  
30

1 sin vehículo pueden encontrarse en la memoria descriptiva  
de la patente de los Estados Unidos 3.355.307, que se in-  
2 corpora aquí como referencia. Cuando se utilizan las pre-  
sentes nuevas composiciones en un ambiente sin vehículo,  
5 pueden utilizarse agentes de detención de la reacción ta-  
les como anhídridos de ácidos y cloruros de ácidos. Estos  
pueden ser definidos de modo amplio como materiales ácidos  
o productores de ácidos. Una cuidadosa selección del agen-  
te de detención de la reacción puede permitir por lo tanto  
10 que el mismo material sirva como agente de detención de la  
reacción y como reaccionante esterificador.

Desde luego, es necesario que la resistencia de  
unión final, en contraste con la resistencia de unión en  
bruto sea suficientemente elevada para permitir toda la  
15 utilización convencional del producto. Los ensayos de adhe-  
sión de espiga han mostrado que las resistencias de unión  
finales utilizando las formulaciones adhesivas de este in-  
vento son sustancialmente iguales a las resistencias en bru-  
to de adhesivos convencionales.

20 Las formulaciones adhesivas de este invento son  
útiles también en aplicaciones diferentes de la producción  
de cartón ondulado. Por ejemplo, estas formulaciones pueden  
encontrar utilización en el arrollamiento de tubos y en la  
fabricación de cartón estratificado y de sacos de papel de  
25 paredes múltiples.

Además, pueden incorporarse también en la formula-  
ción los aditivos convencionales que comuniquen resistencia  
al agua a las uniones curadas.

30 Si bien el invento ha sido descrito en relación  
con formas de realización específicas del mismo, se entende-

1 rá que éste es susceptible de modificación adicional, y se  
pretende que la presente solicitud cubra otras variaciones,  
utilizaciones, o adaptaciones del invento, siguiendo, en  
general, los principios de dicho invento e incluyendo las  
5 desviaciones con respecto de la presente memoria descripti-  
va que estén dentro de la práctica conocida o acostumbrada  
en la técnica a la que pertenece el invento, y que puedan  
ser aplicadas a las características esenciales aquí indica-  
das, y que estén dentro del alcance del invento.

10

15

#### REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se  
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Paten-  
te de Invención en España, por VEINTE años, son los que se  
20 recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Un procedimiento para unir al menos dos ob-  
jetos de material, que comprende: aplicar entre los obje-  
tos una composición apropiada para utilizarse en una má-  
quina ondulatora, que permite el funcionamiento de la má-  
25 quina ondulatora con velocidades de funcionamiento al me-  
nos aproximadamente 20% mayores que las que pueden obtener-  
se utilizando almidón de maíz no modificado como componente  
activo primario, y que incluye como componente activo pri-  
30 tá caracterizado por tener un área al menos aproximadamente

1 30% mayor bajo una curva de calentamiento fuerza-tiempo  
Instron y un área al menos aproximadamente 30% mayor bajo  
una curva de enfriamiento fuerza-tiempo Instron, comparado  
5 con almidón de maíz no modificado en las mismas condicio-  
nes de ensayo, y suficiente cantidad de álcali para saponi-  
ficar sustancialmente de modo completo dicho material de  
éster de almidón saponificable; y activar la composición  
para desarrollar una unión adhesiva.

2<sup>a</sup>.- Un procedimiento de acuerdo con la reivin-  
10 dicación 1<sup>a</sup>, en el que la composición, que es como un adhe-  
sivo para ondulación, incluye al menos dos fases, compren-  
diendo: una fase de vehículo y una fase adhesiva latente  
que está dispersada en dicha fase de vehículo; comprendien-  
do dicha fase adhesiva latente: a) un éster de almidón sa-  
15 ponificable granular, no gelatinizado, que está caracteri-  
zado por tener un área al menos aproximadamente 30% mayor  
bajo una curva de calentamiento fuerza-tiempo Instron y un  
área al menos aproximadamente 30% mayor bajo una curva de  
enfriamiento fuerza-tiempo Instron, comparado con almidón  
20 de maíz no modificado en las mismas condiciones de ensayo;  
y b) una cantidad de álcali suficiente para saponificar de  
modo sustancialmente completo dicho éster de almidón saponi-  
ficable.

3<sup>a</sup>.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquie-  
25 ra de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> y 2<sup>a</sup>, en el que dicho mate-  
rial de éster de almidón saponificable está caracterizado  
además por tener un G.S. (grado de sustitución) saponifica-  
ble de al menos aproximadamente 0,015.

4<sup>a</sup>.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindi-  
30 cación 1<sup>a</sup>, en el que el componente activo primario es un

1 material de almidón modificado constituido por el produc-  
to de reacción de un éster de almidón saponificable carac-  
terizado por tener un área al menos aproximadamente 30%  
mayor bajo una curva de calentamiento fuerza-tiempo Instron  
5 y un área al menos aproximadamente 30% mayor bajo una cur-  
va de enfriamiento fuerza-tiempo Instron, comparado con  
almidón de maíz no modificado en las mismas condiciones de  
ensayo, y suficiente álcali para saponificar de modo sus-  
tancialmente completo dicho éster.

10 5ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivin-  
dicación 4ª, en el que dicho éster de almidón saponifica-  
ble esté caracterizado además por tener un G.S. saponifi-  
cable de al menos aproximadamente 0,015.

15 6ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivin-  
dicación 4ª, en el que el material de almidón modificado  
se caracteriza además por ser granular y no estar gelatini-  
zado.

20 7ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivin-  
dicación 4ª, en el que el material de almidón modificado  
se caracteriza además por comprender gránulos parcialmente  
hinchados.

25 8ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cual-  
quiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, en el que dicho  
éster de almidón saponificable está seleccionado del grupo  
que consiste en acetato de almidón, succinato de almidón,  
acetato-succinato de almidón y mezclas de los mismos.

30 9ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cual-  
quiera de las reivindicaciones 1ª a 8ª, en el que dicho  
éster de almidón saponificable es un acetato-succinato de  
almidón de maíz, que tiene un G.S. saponificable dentro

1 del margen de aproximadamente 0,025 y aproximadamente  
0,045.

5 10ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cual-  
quiera de las reivindicaciones 1ª a 9ª, en el que la compo-  
sición incluye además hasta aproximadamente 5% de álcali  
adicional y hasta aproximadamente 5% de borax (10 molar)  
basado en el material total de almidón, sobre base comer-  
cial.

10 11ª.- Un procedimiento para unir al menos dos  
objetos de material.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-  
tecede y con los fines que se han especificado.

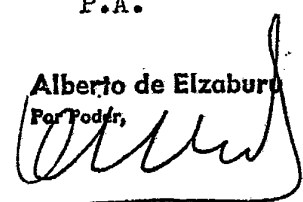
Esta Memoria consta de cuarenta hojas escritas  
a máquina por una sola de sus caras.

15

Madrid, 16. ACB. 1917

P.A.

Alberto de Elzaburo  
Por Poder,



20

25

30