



- 6 NOV 1978

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en el presente documento y según el contenido de la Memoria adjunta.

(11) NUMERO	460.603
(22) FECHA DE PRESENTACION	9 JUL. 1977

(10) A1

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
76 21140	9 Julio 1976	Francia

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C09J	- - -

(64) TITULO DE LA INVENCION

"Procedimiento de preparar colas de almidón"

(71) SOLICITANTE (ES)

ROQUETTE FRERES

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

62136 Lestrem, Francia

(72) INVENTOR (ES)

Guy Flèche y Michel Huchette

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

M. Curell Suñol

~~DE/FZ-0431-77-B - ROQUETTE FRERES~~
~~EX-FR-II~~

POOR QUALITY

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

por VEINTE años

- solicitada en España a favor de ROQUETTE FRÈRES, de nacionalidad francesa, domiciliada en 62136 Lestrem, Francia, por
5. "Procedimiento de preparar colas de almidón", con prioridad de la solicitud francesa 76 21140 de fecha 9 Julio 1976. - -

MEMORIA DESCRIPTIVA

- La invención se refiere a la preparación y uso de un agente para preparar colas de almidón insolubles en agua
10. o resistentes a la humedad. - - - - -

- Debe recordarse que las colas de almidón insolubles en agua o resistentes a la humedad permiten que las uniones de cola a obtener no se disuelvan en agua ni sean afectadas por la lluvia, nieve, etc., por lo que las cajas de cartón o de cartón ondulado fabricadas con estas colas
15. son consiguientemente también resistentes a la lluvia, etc., o incluso a la inmersión. - - - - -

Las necesidades de la industria, especialmente en adhesivos de almidón del tipo en cuestión, son crecientes, especialmente en el campo de la fabricación de cartón ondulado. - - - - -

5. Es bien conocido utilizar resinas, en particular resinas de urea o melamina y formaldehído, sus derivados y sus sales y sus polímeros como agentes adecuados para fabricar cola de almidón resistente a la humedad y al agua o también "resistente en húmedo". - - - - -

10. Es también conocido, para fabricar adhesivos de almidón resistentes al agua, utilizar simultáneamente, en un medio alcalino, formaldehído --o uno de sus derivados o polímeros-- y cianamida cálcica que, reaccionando con el almidón y con el formaldehído, imparte a la cola su resistencia a la humedad. - - - - -

15. De hecho sólo se ha tratado realmente de aplicar la cianamida cálcica técnica, cuya pureza es inferior al 65%. - - - - -

20. Realmente, las impurezas presentes en la cianamida cálcica técnica --especialmente carbón, creta y carburo cálcico-- se hallan en una proporción suficientemente baja, con respecto al volumen de la cola tratada, para no influenciar substancialmente las propiedades de resistencia a la humedad de las uniones de cola. Por consiguiente la cianamida

de cálcica técnica es totalmente satisfactoria desde el punto de vista de la insolubilización de las colas de almidón.

5. Por el contrario, la utilización de cianamida cálcica técnica da lugar a abundantes depósitos en las tuberías de las máquinas utilizadas para la fabricación de colas de almidón resistentes a la humedad y estos depósitos exigen la limpieza frecuente y, por consiguiente, paros frecuentes de estas máquinas. - - - - -

10. El solicitante ha logrado éxito en su investigación sobre el origen de estos depósitos, al descubrir que son debidos a la precipitación no sólo de impurezas llevadas por la cianamida cálcica técnica sino especialmente a partir del hidróxido cálcico que se forma in situ al contacto con los iones Cl^- presentes en la cola. - - - - -

15. Es por ello un objetivo de la invención proveer en particular a la preparación de un agente insolubilizante para las colas de almidón que sea económico, que no tenga las desventajas de la cianamida cálcica técnica y que no modifique ni la temperatura de gelatinización del almidón ni las colas de almidón durante el almacenaje. - - - - -

20. Según la invención, este agente insolubilizante se constituye por disolución acuosa de la sal dipotásica de cianamida utilizada en presencia de formaldehído o de derivados que incluyen formal. - - - - -

El procedimiento según la invención de preparar colas de almidón insolubles en agua se caracteriza porque se introduce en un medio de reacción que comprende la cola (especialmente la lechada de almidón y el soporte, es decir el almidón gelatinizado) y formaldehído o un derivado o un polímero del último, una disolución acuosa de la sal dipotásica de cianamida. - - - - -

5.

Otro objetivo de la invención es la utilización o la aplicación de una disolución acuosa de sal dipotásica de cianamida para preparar una cola de almidón insoluble en agua (lechada de almidón + soporte) que contenga formaldehído o un derivado o un polímero del último. - - - - -

10.

La disolución acuosa antes mencionada de sal dipotásica de cianamida tiene preferentemente un contenido de materias secas de al menos 30%. - - - - -

15.

Para preparar la sal dipotásica de cianamida, - -

partiendo de cianamida cálcica técnica en suspensión en un medio acuoso alcalino, se utiliza por mol de cianamida cálcica pura, por una parte, una cantidad de potasa técnica que contenga de 0,8 a 3,0 moles de potasa pura y, por otra parte, una cantidad de carbonato potásico de 0,4 a 1,5 moles; la reacción se realiza en presencia de carbonato potásico a un pH mínimo de 12; - - - - -

20.

partiendo de cianamida de hidrógeno, se utilizan 2 moles de potasa pura por mol de cianamida de hidrógeno, a un pH mínimo de 12. - - - - -

5. En cualquier caso la invención se comprenderá perfectamente a partir de la siguiente descripción y de los ejemplos siguientes, dándose dicha descripción y dichos ejemplos con respecto a realizaciones preferidas y simplemente a título de ejemplificación no limitativa. - - - - -

10. Según ello, a fin de preparar una cola de almidón resistente a la humedad, es decir de hacerla insoluble en agua, se procede como sigue o de forma equivalente. - - - - -

15. Ante todo se recuerda que las colas de almidón utilizadas en la industria, especialmente las colas para la fabricación de cartón ondulado, están compuestas por una primera fracción constituida por una suspensión de almidón o lechada de almidón y por una segunda fracción constituida por almidón gelatinizado (bajo la influencia de un hidróxido de alcalino, particularmente sódico) o "soporte" en cuyo medio se dispersa la lechada de almidón. - - - - -

20. Estas colas tienen en general aproximadamente 20% de materias secas. - - - - -

Para hacerlas resistentes al agua, se añade a estas colas formaldehído o uno de sus derivados o polímeros y

una disolución acuosa de la sal dipotásica de cianamida. -

7.

5.

La sal dipotásica de cianamida se prefiere a la sal monopotásica y a la mezcla de la sal monopotásica y de la sal dipotásica debido a su mayor estabilidad y a su mejor comportamiento, en particular en la fabricación de la cola para cartón ondulado "de una sola cara" (para el cual se utiliza una cola con superior punto de estallido que en el cartón "de doble cara" con sendos forros a cada cara del "ánima"). - - - - -

10.

15.

La cantidad de sal dipotásica de cianamida añadida a la cola de almidón así como las cantidades de formaldehído varían en general dentro de una amplia gama: 0,1 a 20% con respecto al almidón según la deseada resistencia al agua, los papeles utilizados, los depósitos de cola y la velocidad de paso por la máquina. - - - - -

De manera general, las disoluciones de sal dipotásica utilizadas tienen concentraciones de 400 a 500 g/l. -

20.

Puede suponerse que la sal dipotásica de la cianamida reacciona con el almidón para formar una pseudurea substituida, a saber iminocarbonato de almidón; este compuesto podría reaccionar con el formaldehído especialmente en el momento del secado (alta temperatura) para formar compuestos reticulados después de pasar a través de una forma intermedia, tal como metiliminocarbonato de almidón. El

alto grado de reticulación sería a causa de la resistencia de la cola al agua. Esta reticulación podría tener también lugar con el sustrato celulósico del cartón, lo que explicaría el notable comportamiento. - - - - -

5. Desde luego, el solicitante no desea quedar limitado en forma alguna por la anterior hipótesis. - - - - -

Para preparar la sal dipotásica de la cianamida es posible proceder como sigue: - - - - -

10. Esta preparación se realiza ya sea a partir de cianamida cálcica técnica o a partir de cianamida de hidrógeno por reacción sobre este material de partida de hidróxido potásico con o sin la presencia de carbonato potásico para mejorar la filtrabilidad en cuanto se refiere al primer caso. - - - - -

15. Cuando se utiliza cianamida cálcica técnica como material de partida ésta se suspende en una disolución acuosa alcalina (pH = 12 como mínimo) por agitación; el conjunto se calienta a 50°C durante un tiempo suficiente para que pueda realizarse la reacción; en la práctica, este tiempo
20. no sobrepasa en general los 30 minutos. Luego, por filtración, se efectúa una separación de los productos insolubles constituidos por creta, carbón, carburo cálcico, carbonato cálcico, cianamida cálcica no reaccionada y productos insolubles de nitrógeno. - - - - -

Se obtiene una torta de color negro debido a la presencia de carbón. - - - - -

5. El filtrado contiene la sal dipotásica de cianamida, surgiendo a veces exceso de potasa o urea por ligera descomposición. Tiene un color amarillo más o menos pronunciado y tiene un alto pH --del orden de 12-- debido a la hidrólisis de sus sales, siendo la cianamida de hidrógeno un ácido débil. - - - - -

10. Para garantizar que el filtrado contiene sólo la sal dipotásica debe añadirse una cantidad de potasa por lo menos suficiente para satisfacer las condiciones estequiométricas. De manera general se utilizan por lo menos 2 moles de KOH por mol de cianamida de hidrógeno o 2,5 moles de KOH por mol de cianamida cálcica. Una modificación consiste en
15. añadir por lo menos 1,25 moles de potasa acompañados por 1,25 moles de carbonato potásico por mol de cianamida cálcica. - - - - -

20. Cuando se utiliza cianamida de hidrógeno como material de partida sigue la neutralización de la última por medio de la potasa. Para evitar que durante la neutralización se alcance un valor de pH dentro de una zona que facilite la formación de diocianamida (pH de 6 a 10) y cianurea (pH 10 a 12), la cianamida de hidrógeno se vierte en una solución acuosa de potasa (a pH 12) con agitación y con refrigeración para evitar que el producto se lleve a una tem-
25.

peratura superior a 30°C, que originaría la descomposición en cianuro, urea, amoníaco y otras sustancias. - - - - -

5. La sal dipotásica así obtenida puede presentarse en forma seca, en estado puro o sobre un soporte, o en disolución. Se utiliza en forma de una disolución acuosa. - - -

Su estabilidad a temperaturas crecientes será función del contenido de materias secas. - - - - -

10. Tiene lugar una indeseable descomposición en productos, a saber en cianuro, dicianamida, urea, carbonato potásico, etc., tanto cuando la temperatura aumenta como cuando disminuye el contenido de materias secas de la disolución. - - - - -

15. A fin de caracterizar estas diferentes estabilidades se determinó el número de moléculas de sal dipotásica que permanecen después de varios tiempos, por medio del ensayo de muestras de sal dipotásica que tenían contenidos crecientes de materias secas y mantenidas a varias temperaturas. - - - - -

20. En las tablas siguientes se indica el número de moléculas que quedan en cada medida por 100 moléculas de sal de partida - - - - -

TABLA I
(30°C)

TABLA II
(40°C)

Tiempo en días	0	2	3	6	10	Tiempo en días	0	1	2	3	6	7	10
5 MS ²⁰	100	83		61	54	5 MS	100	80	75	69	52	50	44
20 MS	100	84	82	80		20 MS	100		80	78	81		
30 MS	100		91	89	87	30 MS	100		89		89		89
38 MS	100	100	100	99	99	38 MS	100		100		99		98

MS²⁰ = contenido de materias secas en %.

5. Por consiguiente, es preferible utilizar la sal dipotásica con un contenido de materias secas de por lo menos 30. En el estado seco (el secado puede realizarse por ejemplo recurriendo a una cristalización convencional a partir de una disolución superenfriada), las sales se conservan muy fácilmente sin descomposición. - - - - -

10. A fin de demostrar la superioridad de las sales dipotásicas con respecto a la sal monopotásica se realizaron las mismas experiencias con la última, indicándose los resultados en la siguiente tabla - - - - -

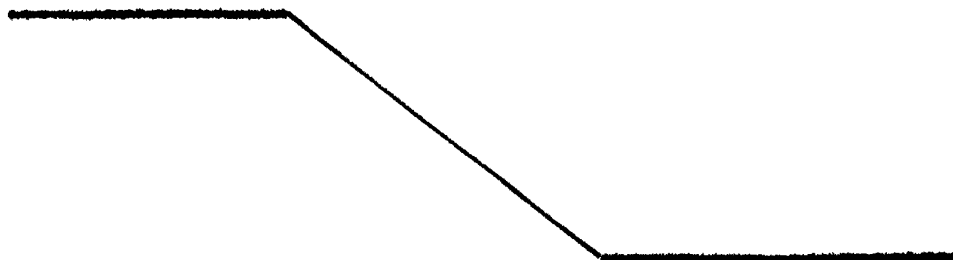


TABLA III
(30°C)

TABLA IV
(40°C)

Tiempo en días	0	2	3	6	Tiempo en días	0	1	2	3	6	7
5 MS ²⁰	100	66		56	5 MS	100	65	59	54	41	40
30 MS	100		73	68	30 MS	100		73		68	

MS²⁰ = contenido de materias secas en %.

Además, el solicitante ha realizado ensayos comparativos utilizando como agente insolubilizante en agua, por una parte, la disolución acuosa de la sal de cianamida potásica (procedimiento según la invención) y, por otra parte, tanto la sal de cianamida cálcica como la sal de cianamida disódica. - - - - -

5.

Según estos ensayos comparativos - - - - -

1) La temperatura de gelatinización de una cola de almidón se determinó, por una parte, sin ningún agente insolubilizante y, por otra parte, después de haber añadido a otras tres muestras de estas colas de almidón cada una de las tres sales de cianamida mencionadas anteriormente. - -

10.

2) Se comprobó la variación de la viscosidad de la misma cola de almidón con y sin las tres sales de cianamida como agente insolubilizante al agua. - - - - -

15.

En cuanto se refiere a la temperatura de gelatinización, los ensayos antes mencionados han demostrado que el agente insolubilizante en agua utilizado según la invención no tiene prácticamente influencia pero que las otras dos sales de cianamida afectan seriamente esta temperatura. La consecuencia es que cuando se utiliza el agente insolubilizante en agua según esta invención es posible fabricar alternativamente cartón con cola normal de almidón o con cola de almidón insoluble al agua sin ninguna adaptación de la formulación a dicha cola. Esto es imposible con las otras dos sales de cianamida, cuyo uso exige una adaptación de la formulación de la cola de almidón. La imprevisible ventaja de la invención resulta clara. - - - - -

Por lo que se refiere a la variación de la viscosidad estos ensayos han demostrado también la superioridad del agente insolubilizante al agua utilizado según la invención. - - - - -

Los siguientes ejemplos se refieren a la fabricación de la sal dipotásica de cianamida que constituye el agente insolubilizante según la invención, así como al procedimiento de preparar colas de almidón insolubles en agua según la invención. - - - - -

EJEMPLO 1

Fabricación de la sal dipotásica a partir de cianamida cálc-

cica y de una mezcla de potasa y carbonato potásico.

5. En un recipiente de 2.000 litros, provisto de agitador con serpentín de calentamiento para la tubería de alimentación de agua y la potasa técnica, así como un dispositivo de fosificación, se introducen sucesivamente: - - - -

1.080 litros de agua,
800 kg de potasa técnica al 50%,
324 kg de carbonato potásico,

10. el contenido se agita y se calienta a 50°C durante unos 30 minutos, - - - - -

se introducen 600 kg de cianamida cálcica de una pureza del 50%, - - - - -

se deja que el contenido reaccione durante 1 hora y luego se filtra. - - - - -

15. Se obtienen 660 litros de filtrado con 285 g/l de sal dipotásica pura, conteniendo el filtrado, además, pequeñas cantidades de productos de descomposición, especialmente dicianamida, cianuros, etc. - - - - -

EJEMPLO 2

20. Fabricación de la sal dipotásica a partir de cianamida de hidrógeno.

En un recipiente de 2.000 litros, provisto de agitador, con tuberías de entrada para agua, KOH técnica, cianamida de hidrógeno en disolución y un serpentín de refrigeración, se introducen, sucesivamente: - - - - -

- 5. 1.040 kg de potasa técnica al 50%,
400 kg de disolución acuosa al 50% de cianamida de hidrógeno. - - - - -

- 10. La temperatura se mantiene inferior a 25°C durante 1 hora. Se obtienen 1,4 toneladas de cianamida dipotásica con 500 g/l y que contiene las mismas trazas de impurezas que las indicadas en particular en el Ejemplo 1. - - -

EJEMPLO 3

En el laboratorio se insolubiliza cola de almidón como sigue: - - - - -

- 15. En una cola de almidón obtenida a partir de un soporte de la siguientes composición: - - - - -

- 300 cm³ de agua,
33 g de almidón de maíz y
5 g de sosa cáustica pura (diluida antes de la adición), - - - - -

y una lechada de almidón de la siguiente composición: - - -

500 cm³ de agua,
167 g de almidón de maíz y
47 g de bórax.

5. se introducen 10 g de una disolución de cianamida dipotásica preparada como se ha indicado en el Ejemplo 2, así como 6 g de disolución de formaldehído técnico. - - - - -

10. En vez de introducir la sal de cianamida dipotásica en la cola, puede introducirse en uno de los constituyentes de la última, soporte o lechada. Se toman muestras inmediatamente después de la constitución de la cola insolubilizada y luego 2 horas y 4,5 horas después. Con estas muestras se realiza un encolado "de doble cara" aplicando el ánima (ondulado) de un cartón "de una sola cara" sobre una placa sobre la que se ha depositado previamente una delgada película de cola lo que deposita la cola en las puntas de las ondulaciones. Con una ligera presión durante algunos segundos las puntas encoladas de las ondulaciones se aplican a una hoja de papel kraft colocada sobre una placa de calentamiento calentada a por ejemplo 120°C. El cartón así fabricado se corta y se ensaya según el método N° 9 de la
15. F.E.F.C.O. (Federación Europea de Fabricantes de Cartón Ondulado) por medio del cual se mide la resistencia a la humedad. - - - - -
20.

Las tres muestras poseen una resistencia a la humedad de 100%. - - - - -

Por consiguiente, la reacción de reticulación que hace que la cola de almidón sea resistente a la humedad es prácticamente instantánea. - - - - -

5. Además, la cola insolubilizada preparada para el uso se mantiene durante 1 a 2 turnos laborales (un turno es de 8 horas). - - - - -

10. Se han realizado experimentos similares, no con almidón de maíz como base de almidón, sino con almidón de patata, almidón de maíz ceroso, almidón de tapioca y sus derivados hidrolizados con ácido, oxidados con hipoclorito sódico, esterificados y esterificaciones. - - - - -

EJEMPLO 4

A escala industrial, una cola de almidón de maíz se insolubilizó de la siguiente manera: - - - - -

15. A una cola de almidón obtenida por dispersión en un soporte de la composición: - - - - -

900 l de agua,

100 kg de almidón de maíz y

20. 15 kg de sosa pura introducidos en forma de una disolución térmica con 45% de materia seca - - - - -

una lechada de almidón de la siguiente composición: - - - - -

1500 l de agua,
500 kg de almidón de maiz y
14 kg de bórax

se introdujeron, con agitación, a temperatura ambiente: - -

5. 20 kg de una disolución de la sal dipotásica de cianamida con 38% de materia seca después de dilución en 30 litros de agua - - - - -

18 l de formaldehído técnico al 33%. - - - - -

10. De esta forma se obtuvieron 3.000 litros de una cola de almidón resistente a la humedad. - - - - -

Esta cola se utilizó en una máquina de fabricación de cartón ondulado. - - - - -

15. Una vez utilizada toda la cola, la inspección de la máquina demostró que no existían depósitos que requirieran limpieza, es decir al paro de la máquina. - - - - -

Una cantidad idéntica de cola se fabricó y se hizo resistente a la humedad introduciendo: - - - - -

una suspensión de 12 kg de cianamida cálcica técnica al 50% en una disolución de sosa a pH 12, - - - - -

20. 18 litros de formaldehído técnico al 33%. - - - - -

Esta cola se utilizó en la misma máquina que anteriormente. - - - - -

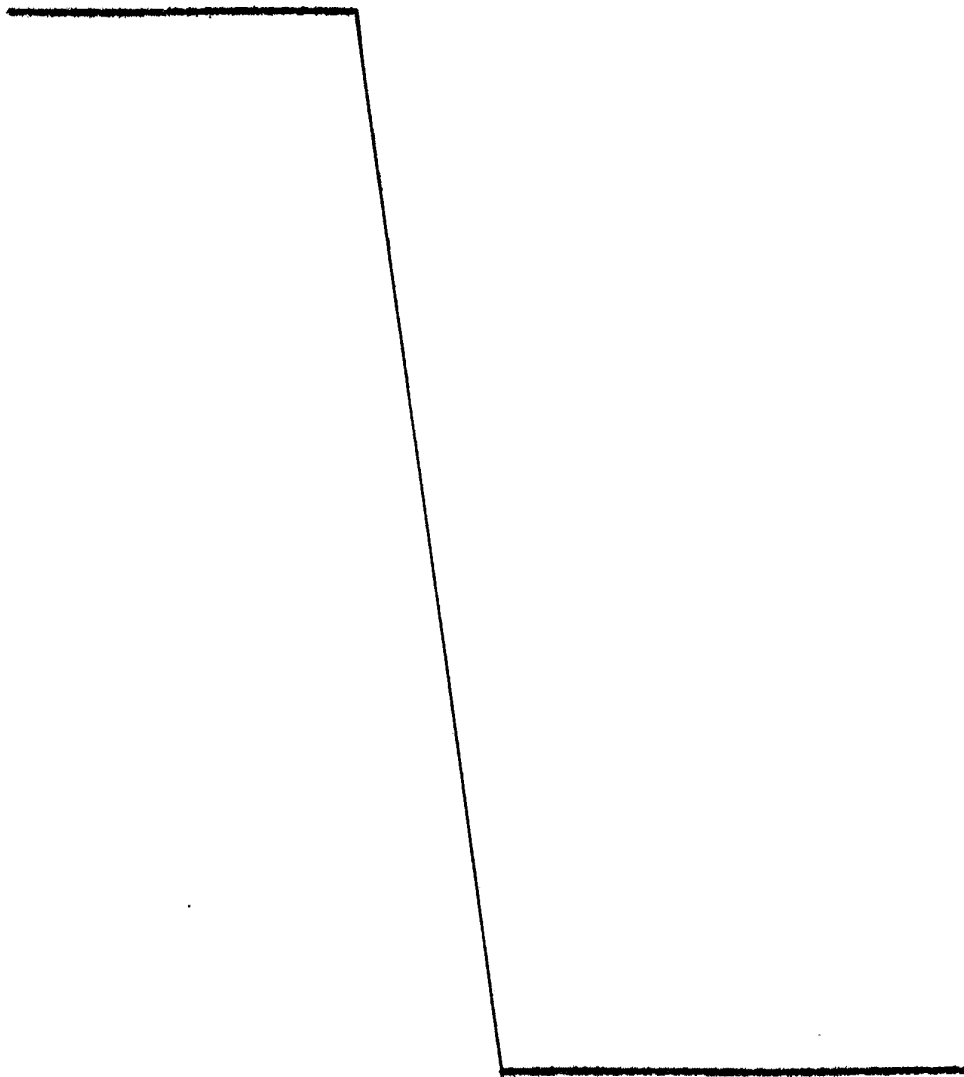
5. Una vez utilizada toda la cola, se inspeccionó la máquina y se observó la presencia de tal cantidad de depósitos en las tuberías y en los recipientes que exigió una limpieza completa, es decir un paro de la máquina. - - - - -

10. Como resultado de lo anterior y sea la que fuere la realización adoptada se provee a la preparación de un agente y a un procedimiento para preparar cola de almidón insoluble en agua o resistente al agua; con la invención, cuyas características resultan claramente de la lectura de la descripción anterior, se puede eliminar prácticamente todo limpiado y se evitó así el paro de las máquinas de fabricación de cartón ondulado motivada por la obstrucción de las tuberías de estas últimas; la viscosidad de la cola no tiene efecto alguno y esta cola puede por lo tanto mantenerse lista para el uso durante 1 ó 2 turnos de trabajo sin afectar significativamente la temperatura de gelatinización, dando así la posibilidad de utilizar alternativamente cola de almidón que contiene o que no contiene el agente para hacerla resistente al agua, siendo posible este uso alternativo sin adaptación alguna, en particular, de la formulación de la cola. - - - - -

25. Como resulta evidente por sí mismo y como sobra decir además de lo que precede, la invención no está limitada

en forma alguna a aquéllos de sus modos de aplicación ni de realización que se han previsto más especialmente; abarca, por el contrario, todas las modificaciones. - - - - -

A los efectos consiguientes se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las reivindicaciones que siguen. - - - - -



II

REIVINDICACIONES

5. 1.- Procedimiento de preparar colas de almidón, insolubles en agua, caracterizado porque se hace reaccionar, con el medio de reacción que comprende la cola (especialmente la lechada de almidón y el soporte, es decir el almidón gelatinizado) y formaldehído o un derivado o un polímero del último, una disolución acuosa de la sal dipotásica de cianamida. - - - - -

10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la disolución acuosa de la sal dipotásica de cianamida tiene un contenido de materias secas de por lo menos 30%. - - - - -

15. 3.- "PROCEDIMIENTO DE PREPARAR COLAS DE ALMIDON".
 Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de veinte hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

MADRID, 9 JUL. 1977
 P.A. E. CURELL SUÑOL



noa.