

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

10 ES

11

21

22

NUMERO	468.560
FECHA DE PRESENTACION	5-4-1978

10 A1

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

**PATENTE DE INVENCION**

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
14623/777	6-4-1977	Gran Bretaña

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C09J//D21P	

54 TITULO DE LA INVENCION
"UN METODO PARA LA PREPARACION DE UN ADHESIVO ACUOSO A BASE DE ALMIDON"

71 SOLICITANTE (S)
CPC INTERNATIONAL, INC. (PP/3071)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
International Plaza, Englewood Cliffs, Nueva Jersey 07632, EE.UU.

72 INVENTOR (ES)
Alan Arthur Procter, Raymond Frederick Bryn Davies y Brian Henry McErlean

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-68.680)

jga

POOR QUALITY

La presente invención se refiere a composiciones adhesivas a base de almidón y a métodos para prepararlas. Más particularmente, la invención se refiere a composiciones adhesivas a base de almidón, adecuadas para uso en la fabricación de un cartón, tal como cartón ondulado, que comprende un almidón gelatinizado en proporción secundaria, y un almidón no gelatinizado en proporción principal.

En el momento actual el cartón ondulado se fabrica en una operación continua que implica varias etapas. Una tira de papel, ligeramente humedecida, se hace pasar por rodillos acanalados calentados. Por un lado del papel acanalado calentado se aplica adhesivo en el borde superior de cada canal. Inmediatamente después, el papel acanalado se pone en contacto, bajo calor y presión, con una tira de papel de revestimiento, formando una fuerte unión de adhesión entre las dos capas. Este producto se conoce en la técnica como cartón ondulado "de una sola cara". Otro tipo de cartón ondulado es la clase rígida, usada, por ejemplo, en la fabricación de cajas de papel. Para formar este tipo de cartón se aplica adhesivo adicional a las crestas acanaladas expuestas, en una operación adicional, y se pone en contacto una segunda tira de papel de revestimiento con la capa intermedia acanalada, y se une a la misma, bajo calor y presión, empleando una máquina de doble soporte.

El éxito de la producción de cartones ondulados en las máquinas de alta velocidad (200 metros o más por minuto) ahora usadas es muy sensible a las propiedades del adhesivo. Así, la viscosidad del adhesivo, para dar un producto satisfactorio, ha de ser tal que el adhesivo fluya

fácilmente en el equipo, mientras se está circulando para mantenerlo uniforme. Además, el adhesivo ha de ser suficientemente viscoso para permanecer en posición en la cresta del canal cuando se aplica, y para llenar cualquier depresión inherentemente presente en el papel. Además, debido a la gran velocidad de las máquinas actuales, ha de ser capaz de "unión instantánea" cuando se aplica calor y presión.

Los adhesivos para ondulación a base de almidón se formulan tradicionalmente alrededor del procedimiento Stein Hall. Este es un sistema en el que la parte principal del adhesivo es gránulos de almidón de maíz sin modificar, sin reventar, suspendidos en agua a aproximadamente 20% de sólidos, manteniéndose los gránulos en suspensión con ayuda de una porción vehículo consistente en una pasta de almidón cocido. El adhesivo se prepara en principio cociendo la porción vehículo en un depósito abierto, con vapor de agua activo, usualmente por tandas. Sin embargo, desarrollos recientes han conseguido la producción continua de adhesivo por uso de un cocedor de chorro, bajo condiciones de presión atmosférica, para preparar la porción vehículo. Luego se añade esta a un segundo depósito que contiene suspensión de almidón sin cocer (porción que no es vehículo). Un adhesivo Stein Hall típico tiene las siguientes propiedades:

Temperatura de gelatinización - 62°C a 65°C

Viscosidad Stein Hall a 35°C -

de una sola cara, 30 a 35 segundos

de doble soporte, 45 a 55 segundos

Contenido de sólidos - 20% en base comercial (b/c)

pH - 11,8 a 12

Relación de almidón vehículo a almidón no vehículo  
- aproximadamente 1:5,5

Tales adhesivos adolecen de diversas desventajas:

5

a) La cantidad de almidón vehículo (gelatinizado) determina la pegajosidad inicial del adhesivo, y esta y el contenido de sólidos del adhesivo determinan la velocidad a que puede funcionar una máquina de ondular.

10

Es difícil proporcionar un adhesivo Stein Hall que tenga una pegajosidad inicial y contenido de sólidos aceptables, sin tener también una viscosidad inaceptablemente alta.

15

Entre los esfuerzos para superar esta desventaja se ha incluido en el pasado el uso de almidones de viscosidad químicamente disminuida, que sí originan soluciones gelatinizadas de menor viscosidad, pero que son sustancialmente más caros que el almidón sin modificar, y los adhesivos para cartón son necesariamente productos de coste bastante bajo.

20

b) La estabilidad de la viscosidad del adhesivo es pobre, debido a la tendencia del almidón gelatinizado a retrogradarse o cuajar por reposo.

25

c) Cuando el producto de cartón ha de ser resistente al agua es usual incluir resinas de reticulación en el adhesivo. El calor usado para gelatinizar la porción vehículo también efectúa la reacción entre el almidón y la resina de reticulación, para conseguir una unión resistente al agua. Pero la reactividad de los adhesivos Stein Hall usuales con resinas de reticulación es pobre.

30

Un objeto de la presente invención es superar las desventajas antes mencionadas de los adhesivos usuales,

y proporcionar un método continuo por el que se pueden preparar adhesivos perfeccionados.

Por tanto, la presente invención proporciona, en un aspecto, un adhesivo acuoso a base de almidón, que tiene un contenido de sólidos de 10% a 40%, preferiblemente 10% a 35% en peso, una viscosidad Stein Hall a 35°C de 20 a 100 segundos, preferiblemente 25 a 55 segundos, y que comprende, en una relación en peso de 1:2 a 1:8:

a) una porción vehículo que comprende almidón gelatinizado dispersado molecularmente, y

b) una porción no vehículo que comprende almidón no gelatinizado, que tiene una temperatura de gelatinización, en dicho adhesivo, de 55°C a 75°C.

A no ser que se indique otra cosa, los contenidos de sólidos en esta memoria descriptiva se expresan en base comercial (b/c), es decir, la proporción de almidón comercialmente disponible, y otros sólidos, a agua. El almidón comercialmente disponible contiene una pequeña proporción de agua, típicamente alrededor de 12%, de manera que un adhesivo con 20% de sólidos b/c es equivalente a un adhesivo con aproximadamente 18% de sólidos b/s (en base seca).

El almidón crudo comprende haces de moléculas mantenidas juntas por unión de hidrógeno. La gelatinización usual, p.ej. por tratamiento con vapor de agua a no más de 100°C, relaja y rompe parcialmente, pero no completamente, esos haces. En el almidón dispersado molecularmente, tal como el que se usa en la porción vehículo de los adhesivos de la presente invención, los haces están esencialmente rotos y las moléculas individuales de almidón esencialmente

5 separadas. La dispersión molecular del almidón se puede conseguir por gelatinización bajo condiciones severas, tal como el uso de exceso de vapor de agua y temperaturas por encima de 100°C, como se describe más completamente más adelante. Los almidones dispersados molecularmente se caracterizan por tener una viscosidad de no más de 1000 centipoises, medida a un contenido de sólidos del 10% y una temperatura de 50°C, típicamente del orden de 250 centipoises. Usualmente, el almidón gelatinizado tiene una viscosidad, bajo esas condiciones, bien por encima de 1000 centipoises.

10 Se prefiere usar almidones no modificados para preparar los adhesivos de la presente invención. Se pueden usar almidones modificados, tal como almidones ete-  
15 rificados o esterificados, pero dado que normalmente son más caros que el almidón ordinario, y de su uso resulta poca o ninguna ventaja, no se prefieren. Se pueden usar almidones parcialmente oxidados, o hidrolizados con ácido o enzimas, y darán como resultado una viscosidad menor al  
20 gelatinizar. Sin embargo, a no ser que estén dispersados molecularmente, no tienen la estabilidad de viscosidad necesaria, y no son adecuados para uso según la presente invención. Aunque en el adhesivo y método de la invención se puede usar en principio cualquier almidón cereal o ve-  
25 getal, normalmente se usan almidones de maíz o trigo en adhesivos para cartón ondulado.

30 Un cierto número de materiales polímeros poli-hidroxílicos, de alta viscosidad, dispersables en agua, se puede usar para sustituir hasta la mitad del almidón usado en la porción vehículo del adhesivo. Son ejemplos

los derivados de celulosa tales como carboximetilcelulosa sódica, polialcoholes vinílicos y poliacetatos de vinilo hidrolizados, y polivinilpirrolidona.

5

Como se ha indicado antes, las características de contenido de sólidos y relación vehículo no vehículo están relacionadas. Los adhesivos preferidos según la presente invención se formulan para que caigan dentro de un área de un gráfico lineal, de contenido de sólidos frente a relación en peso entre porción vehículo y no vehículo, limitada por los cuatro puntos:

Contenido de sólidos	10	20	35	35
Relación en peso	1:2	1:2	1:6	1:8

Este área se muestra gráficamente en la Figura 1 de los dibujos adjuntos.

15

En virtud de la menor viscosidad del almidón vehículo dispersado molecularmente, las composiciones adhesivas de la presente invención, de contenido de sólidos y viscosidad dados, tienen una relación vehículo: no vehículo menor (es decir, contienen más vehículo) que los adhesivos Stein Hall usuales. Esta propiedad se puede aprovechar de dos maneras. Si el contenido de sólidos se mantiene igual, el adhesivo tiene una pegajosidad inicial mejor que un valor Stein Hall uno. Bajo estas circunstancias, el adhesivo tiene preferiblemente una relación vehículo: no vehículo de 1:2,5 a 1:4,5, particularmente 1:3 a 1:4, y un contenido de sólidos de 15% a 25% en peso. Alternativamente, el contenido de sólidos se puede aumentar sin pérdida desastrosa de la pegajosidad inicial, para proporcionar un adhesivo más seco y permitir así que una máquina de ondular trabaje más rápida que cuando se usa

20

25

30

un adhesivo Stein Hall. Bajo estas circunstancias el adhesivo puede tener preferiblemente una relación vehículo: no vehículo de 1:4 a 1:6, y un contenido de sólidos de 20% a 30% en peso.

5

La temperatura de gelatinización de la porción no vehículo del almidón en dicho adhesivo está preferiblemente comprendida entre 60°C y 70°C, particularmente 63 a 66°C. Si esta temperatura es demasiado baja, puede haber una gelatinización prematura del almidón y espesamiento del adhesivo. Si la temperatura es demasiado alta, se puede requerir una cantidad desproporcionada de calor para hacer al adhesivo completamente eficaz. La temperatura de gelatinización está determinada principalmente por la proporción de hidróxido sódico en el adhesivo. El uso de hasta 5%, preferiblemente de 2 a 3,5% en peso, basado en el peso del almidón, de hidróxido sódico es usual, y también es apropiado en la presente invención.

10

15

20

25

También se utiliza usualmente bórax en adhesivos Stein Hall, para estabilizar la viscosidad y aumentar la pegajosidad. Se prefiere usar hasta 5% de bórax en los adhesivos de la invención, adecuadamente en cantidad de 0,75 a 3,25% en peso, basado en el peso del almidón. Cuando se requiere una unión impermeable, se pueden incorporar en el adhesivo agentes de reticulación o resinas previamente formadas, según práctica usual. También se pueden incluir otros aditivos según práctica usual.

30

La presente invención proporciona, en otro aspecto, un método para preparar un adhesivo acuoso a base de almidón, como aquí se describe, el cual método comprende:

5 a) preparar una porción vehículo, de almidón gelatinizado dispersado molecularmente, con un contenido de sólidos de 3% a 40% en peso, por cocción de una suspensión de almidón usando un cocedor de chorro que se hace funcionar a una temperatura de 110°C a 170°C, con al menos 1,1 veces la cantidad de vapor de agua necesaria para calentar la suspensión hasta la temperatura requerida,

10 b) mezclar la porción vehículo con una suspensión de almidón no gelatinizado, con un contenido de sólidos de 10% a 40% en peso, en proporción relativa que proporcione un contenido total de sólidos de 10% a 40% en peso, y una proporción en peso entre almidón gelatinizado y no gelatinizado de 1:2 a 1:8.

15 c) y proporcionar álcali en la mezcla resultante, en cantidad de hasta 5% en peso, basado en el peso del almidón, de manera que la temperatura de gelatinización del almidón no gelatinizado es de 55°C a 75°C.

20 Una característica importante del método de la presente invención es el uso de un cocedor de chorro con exceso de vapor de agua a presión superior a la atmosférica, para cocer la porción vehículo del almidón. Tal cocción no es nueva, habiendo sido descrita, por ejemplo, en la patente de los EE.UU. nº 3.133.836, pero no ha sido usada con anterioridad en la producción de la porción vehículo de adhesivos a base de almidón. Un cocedor de chorro trabaja bajo condiciones de muy alto cizallamiento, y estas se hacen aún más severas por uso de presión superior a la atmosférica, temperaturas de cocción de 110°C a 170°C, preferiblemente de 130°C a 155°C, y un exceso de vapor de  
30 agua. Si la temperatura de cocción está previamente deter-

minada, se puede calcular fácilmente la cantidad de vapor de agua que será justamente suficiente para calentar la suspensión de almidón hasta esa temperatura, y que condensará completamente al hacerlo. Según la presente invención se usa un exceso de vapor de agua respecto al requerido para calentar la suspensión, pasando el exceso sin condensar a través del cocedor. La cantidad de vapor de agua usada debe ser al menos 1,1 veces la requerida para calentar la suspensión hasta la temperatura de cocción, preferiblemente de 1,25 a 5, particularmente de 1,5 a 3 veces la cantidad requerida. El uso de estas severas condiciones da como resultado una rotura de los gránulos de almidón mucho más completa que lo que es usual en los procedimientos de gelatinización. El almidón que ha sido sometido a este tratamiento está en estado dispersado molecularmente. La viscosidad de la pasta de almidón resultante (a un contenido de sólidos dado) depende del tiempo y de la temperatura de cocción, y de la cantidad de exceso de vapor de agua usada, pero siempre es sustancialmente menor que la de una solución de almidón que ha sido gelatinizada bajo condiciones normales. Específicamente, la viscosidad de almidón gelatinizado en un cocedor de chorro, usando una temperatura de al menos 110°C y al menos 1,1 veces la cantidad de vapor de agua requerida (medida a 10% de contenido de sólidos y una temperatura de 50°C), no es más de 1.000 centipoises, preferiblemente de 100 a 500 centipoises, particularmente de 150 a 200 centipoises. En contraste, una solución de almidón gelatinizado normalmente tendría una viscosidad, bajo las mismas condiciones, de 6-7.000 centipoises.

El contenido de sólidos de los adhesivos finales es de 10 a 40% en peso b/c, preferiblemente de 15 a 30% b/c, p.ej. 20% b/c, y se elige con vistas a la viscosidad, resistencia de pegajosidad inicial y resistencia de adhesión final del adhesivo. Se puede obtener un adhesivo que tiene un contenido de sólidos deseado (por ejemplo 20% b/c) mezclando proporciones apropiadas de porción vehículo con 20% de sólidos b/c y porción no vehículo con 20% de sólidos b/c; o mezclando una porción vehículo más diluida con una porción no vehículo más concentrada; o mezclando una porción vehículo más concentrada con una porción vehículo más diluida. El contenido de sólidos de la porción vehículo puede ser de 3 a 40%, preferiblemente 5 a 35%, particularmente 10 a 20% en peso, b/c. Por encima de 20% de sólidos, la solución de almidón gelatinizado tiende a gelificar por reposo, lo que es una molestia, aunque no un problema insoluble. Cuando se hace funcionar el cocedor de chorro a menos de 10% de sólidos, se ha tenido alguna dificultad para obtener la temperatura requerida en la mezcla adhesiva final. En lo que se refiere a la porción no vehículo del almidón, se pueden manipular fácilmente suspensiones que contienen 10 a 40% en peso de sólidos, b/c. El contenido de sólidos en la suspensión no vehículo se debe elegir, en relación al contenido de sólidos de la solución vehículo y las proporciones en que las dos se mezclen entre ellas, para proporcionar una composición adhesiva final del contenido de sólidos deseado.

La suspensión de almidón no vehículo se usa normalmente a temperatura ambiente. Sin embargo, la porción vehículo acaba de pasar por un cocedor de chorro a

alta temperatura. Si las porciones vehículo y no vehículo se mezclan simplemente entre ellas, es probable que tenga lugar gelatinización prematura del almidón no vehículo. Por tanto, es práctica normal asegurar que la temperatura de la mezcla no se eleve por encima de 40°C. Para conseguirlo se necesitaría normalmente enfriar la porción vehículo del almidón; la temperatura a que se necesite enfriar dependerá de los volúmenes relativos de las dos porciones, y se puede calcular fácilmente en cualquier caso concreto.

Las porciones vehículo y no vehículo se mezclan entre ellas en proporciones que den una composición adhesiva de la viscosidad deseada. A contenidos de sólidos usuales, de alrededor de 20% en peso b/c, debido a que la viscosidad de la porción vehículo es sustancialmente menor que la de los almidones gelatinizados antes usados como vehículos, la relación vehículo:no vehículo será necesariamente menor que el 1:5,5 en peso usual, y de hecho se halla que está comprendida entre 1:2,5 y 1:4,5, particularmente 1:3,0 a 1:4,0, en peso. A relaciones por encima de 1:4,0 se ha hallado que la viscosidad de la composición adhesiva es más bien demasiado baja para que sea conveniente. A relaciones por debajo de 1:3,0, las presentes composiciones adhesivas tienen una viscosidad excesivamente alta, que sólo se puede reducir hasta un nivel aceptable por dilución excesiva con agua. En el trabajo de los autores de la presente invención, una composición adhesiva con 20% b/c de sólidos, que tiene una relación en peso vehículo:no vehículo de 1:3,5, ha proporcionado una composición adhesiva que tiene una viscosidad deseable, o que se puede diluir fácilmente con una pequeña cantidad de agua para dar una

viscosidad deseable. Sin embargo, sería de esperar que el uso de diferentes condiciones de cocción, o de un contenido de sólidos diferente, diese lugar a una proporción preferida diferente entre vehículo y no vehículo. Las composiciones adhesivas de la presente invención tienen una viscosidad Stein Hall preferida, a 35°C, de 25 a 55 segundos, preferiblemente de 28 a 38 segundos, para composiciones adhesivas de una sola cara, y de 45 a 55 segundos para composiciones de doble soporte.

Como se ha indicado antes, las composiciones adhesivas de la presente invención contienen preferiblemente hidróxido sódico para disminuir la temperatura de gelatinización del almidón no vehículo. Este hidróxido sódico se incorpora más convenientemente en la porción vehículo del almidón, y se puede incluir en la suspensión de almidón crudo que se pasa al cocedor de chorro. Alternativamente, el hidróxido sódico se puede incorporar en la porción no vehículo, o en la mezcla de las porciones vehículo y no vehículo. El hidróxido sódico se distribuye preferiblemente entre las suspensiones de suministro de vehículo y no vehículo.

Como se ha indicado antes, las composiciones adhesivas de la presente invención contienen preferiblemente bórax. El bórax se puede incluir convenientemente en la porción no vehículo del almidón. Alternativamente, se puede añadir durante el mezclado final de las porciones vehículo y no vehículo. La inclusión de todo el bórax en la suspensión de almidón que se pasa al cocedor de chorro a presión puede originar problemas de viscosidad.

Puede ser ventajoso proporcionar una sola sus-

pensión de almidón crudo, conteniendo posiblemente algo de o todo el hidróxido sódico y bórax que se deseen en la composición adhesiva final, y escindir esta suspensión en dos corrientes, una de las cuales se pasa por el cocedor de chorro para gelatinizar el almidón, y volver a mezclar luego las dos corrientes, añadiendo en esta etapa cualquier hidróxido sódico o bórax adicionales que se puedan desear.

La composición y método de la presente invención ofrecen las siguientes ventajas respecto al adhesivo Stein Hall usual y método para prepararlo:

1) Es posible una relación mayor entre vehículo y no vehículo sin tener que recurrir a caros almidones modificados de baja viscosidad. Las relaciones entre vehículo y no vehículo de 1:2,5 a 1:4,5 se pueden conseguir sin el aumento usual de viscosidad asociado con el almidón vehículo sin modificar gelatinizado por medios usuales.

2) El adhesivo tiene una resistencia de pegajosidad inicial mayor, para ayudar durante el principio de la formación de la unión.

3) Alternativamente, es posible un contenido de sólidos mayor a la misma relación vehículo:no vehículo, sin dar como resultado una viscosidad alta imposible de manipular, como resultado de lo cual las máquinas de ondular pueden funcionar más deprisa.

4) La porción vehículo, por estar totalmente dispersada a un nivel monomolecular, tiene una estabilidad de viscosidad mayor que el almidón preparado de forma usual, y el adhesivo final es menos susceptible a las fuerzas de cizallamiento.

5) La mezcla final tiene mayor adherencia, debido

a la manera en que está dispersado el vehículo, y a la mayor proporción de vehículo presente.

5 6) La mayor relación de vehículo da un adhesivo que reacciona mejor con las resinas de reticulación, consiguiendo una unión resistente al agua.

7) El método permite preparar adhesivo para ondular en base continua.

10 En los siguientes Ejemplos 1 y 2 se adoptó el siguiente método generalizado. Se prepararon dos suspensiones acuosas separadas de almidón de maíz, una para que sirviese como porción vehículo y la otra como porción no vehículo. El hidróxido sódico se dividió a prorrato entre las suspensiones vehículo y no vehículo; todo el bórax se añadió a la suspensión no vehículo. La suspensión vehículo se coció a presión superior a la atmosférica en un cocedor de chorro, bajo las condiciones siguientes:

15 Presión de vapor de agua 5,3 - 5,6 kg/cm<sup>2</sup> manométricos  
Temperatura de cocción 152 - 155°C  
Contrapresión 4,9 - 5,4 kg/cm<sup>2</sup> manom.  
20 Caudal de vehículo 7,6 l/min

La porción vehículo resultante tenía una viscosidad (medida a 10% en peso de sólidos y 50°C) de 150 a 200 centipoises, y se mezcló con la porción no vehículo para proporcionar la composición adhesiva deseada.

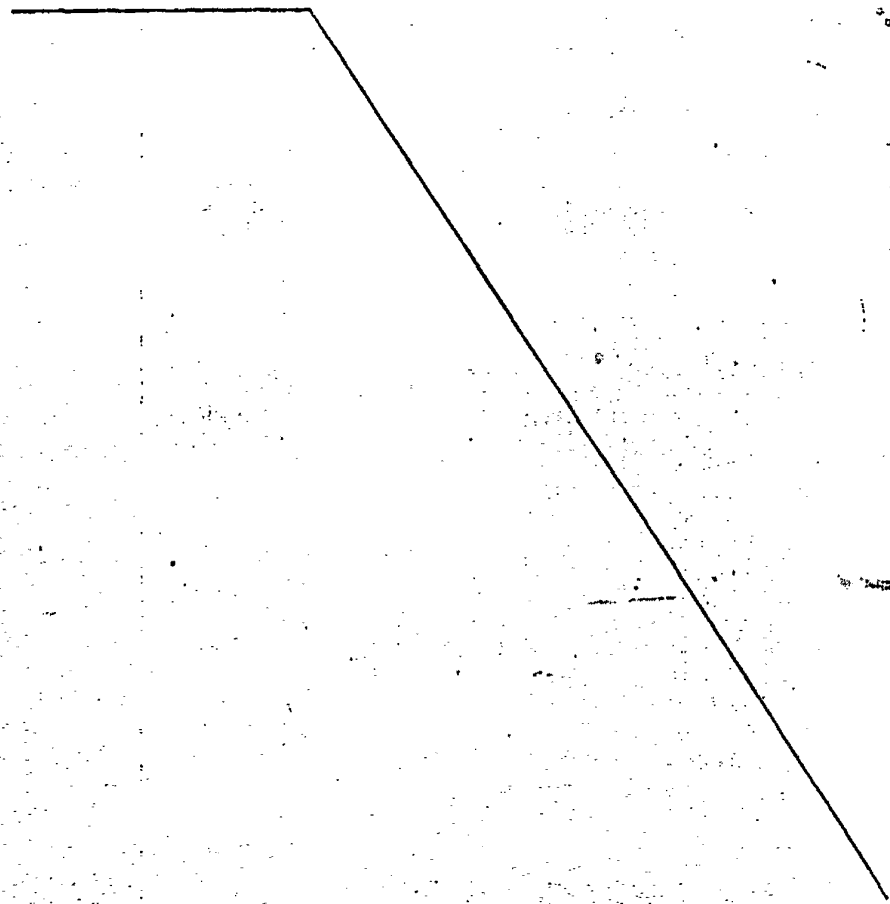
#### 25 EJEMPLO 1

En este experimento, el contenido de sólidos de la composición adhesiva se mantuvo constante a 20% b/c en peso, y se determinó el efecto de variar la relación

30

(vehículo:no vehículo) sobre la viscosidad del adhesivo resultante. Los resultados se exponen en la siguiente Tabla 1. Se incluyen en esta tabla las temperaturas de las porciones vehículo y no vehículo, y del adhesivo final; se observará que en tres casos la temperatura del adhesivo final era mayor que 40°C; esto no parece haber hecho daño alguno bajo las condiciones de pequeña escala que se emplearon en el experimento, pero sería indeseable en una operación comercial. La viscosidad del adhesivo a una relación vehículo:no vehículo de 1:3 fué bastante alta, pero se podría haber reducido modificando las condiciones de cocción del vehículo, o diluyendo el adhesivo final.

5  
10  
15  
20  
25  
30



RESULTADOSTABLA 1

Efecto de variar la relación de vehículo:-  
almidón sin cocer, sobre las propiedades  
del adhesivo final

<u>Relación (vehículo:almidón sin cocer)</u>	<u>1:6</u>	<u>1:5</u>
Sólidos vehículo (% b/c)	20	20
Sólidos de almidón sin cocer (% b/c)	20	20
Temperatura del vehículo (°C)	70	92
Temperatura del almidón sin cocer (°C)	16	12
Temperatura del adhesivo final (°C)	23	26
Viscosidad Stein Hall a 35°C (seg)	21	22
Viscosidad Brookfield a 35°C (cps)	-	-

Para las mezclas anteriores:

Temperatura de gelatinización 64-65°C

Contenidos de sólidos 20% b/c, 17,5-18,5% b/s

pH 11,9-12,3

Hidróxido sódico: 2,5% basado en almidón b/c

Bórax: 2,5% basado en almidón b/c

1:4				1:3,5			1:3,0
20	9,3	7,2	7,2	20	20	10	20
20	28	36	36	20	20	28	20
92	79	77	50	80	50	88	90
12	17	20	21	19	21	24	12
29	41	50	36	30	27	51	33
30	28	32	32	42	44	31	>100
136	138	152	156	180	186	140	440

EJEMPLO 2

En este experimento el contenido de sólidos del adhesivo se mantuvo a 20% b/c, y la relación vehículo: no vehículo se mantuvo a 1:3,5. Se determinó el efecto de variar los contenidos de hidróxido sódico y bórax en los adhesivos, y los resultados se exponen en la siguiente Tabla 2. En esta tabla no eran utilizables los adhesivos que contenían 3,75% y 5% de bórax. Los adhesivos que contenían 1,5%, 1,0% y 0,5% de hidróxido sódico tenían una viscosidad bastante grande, pero se podrían haber mejorado por dilución.

TABLA 2

Efecto de variar las concentraciones de NaOH y bórax

% de NaOH en el almidón	2,5	2,5	2,5
% de bórax en el almidón	0	1,25	2,5
Viscosidad Stein Hall a 35°C (seg)	25	32	42
Viscosidad Brookfield a 35°C (cps)	168	176	180
pH	12,0	12,0	11,9
Temperatura de gelatinización (°C)	64/65	64/65	64/65
Contenido de sólidos (% b/c)	17,6	-	17,6

2,5	2,5	2,0	1,5	1,0	0,5
3,75	5,0	2,5	2,5	2,5	2,5
fibroso		51	100	>100	82
textura larga		188	250	420	208
tipo gel		11,6	11,4	10,4	9,3
adhesivos		-	67/68	-	69/70
		17,3	-	-	17,2

EJEMPLO 3

Se hace referencia a la Figura 2 de los dibujos adjuntos, que es un diagrama esquemático de una instalación para hacer funcionar el método de la presente invención. El tanto por ciento de hidróxido sódico y de bórax son en peso, basados en almidón b/c.

Haciendo referencia a la Figura 2, el número 10 indica un depósito de suspensión en el que se introducen: agua por la tubería 12; hidróxido sódico por la tubería 14; bórax por la tubería 16; y almidón de maíz granular por la tubería 18. El depósito de suspensión contiene 20% de sólidos en peso b/c, 2,5% de hidróxido sódico y 0,1% en peso de bórax. La suspensión se retira continuamente del fondo del depósito 10, por la tubería 20, y se divide en dos corrientes separadas, 22% por la tubería 22 y 78% por la tubería 24 (es decir, una relación de 1:3,5). La suspensión de la tubería 22 pasa a un cocedor de chorro, disponible comercialmente bajo la marca registrada Nemo Junior, donde se cuece como en los Ejemplos 1 y 2, con exceso de vapor de agua suministrado por la tubería 28, y se pasa luego a un depósito 30 de retención. La corriente de suspensión de la tubería 24 se pasa a otro depósito 32 de retención, donde se mezcla con otro 3% en peso de bórax procedente de la tubería 33 (para proporcionar 2,5% en peso en la composición final).

La porción vehículo de la composición, procedente del depósito 30, y la porción no vehículo procedente del depósito 32, se llevan a un mezclador 34 en línea en el que se mezclan íntimamente, y desde allí a un depósito 35 de almacenamiento. Puede ser ventajoso, al menos durante

la puesta en marcha del sistema, y posiblemente durante el funcionamiento, recircular una proporción de la composición adhesiva desde el depósito 36 de almacenamiento, por la tubería 38, al mezclador 34. La composición adhesiva resultante tiene una viscosidad Stein Hall a 35°C de 41 a 45 segundos. Se retira según se requiera, por la tubería 40, para uso en una máquina de doble soporte, o por la tubería 42 para dilución antes de uso en una máquina de una sola cara, si es aplicable.

Las propiedades de adhesivos producidos en ensayos en instalación piloto, usando el equipo anterior, se exponen en la Tabla 3, en la que también se dan para comparación las propiedades de un adhesivo Stein Hall usual. Se verá que la reproducibilidad es bastante buena, y que las propiedades dadas reproducen satisfactoriamente las del adhesivo Stein Hall usual. Se debe observar que la Tabla 3 está destinada a demostrar que se puede producir en base continua un adhesivo para papel ondulado con propiedades comercialmente aceptables; la Tabla no está destinada a demostrar la superioridad de las presentes composiciones adhesivas respecto a las usuales.

25

30

17048

TABLA 3

Ensayos de reproducibilidad y estabilidad en almacenamiento del adhesivo experimental

Tipo del adhesivo	<u>Experimental</u>			
Viscosidad Stein Hall a 35°C. (seg)	45	43	41	45
Viscosidad Brookfield a 35°C (cps)	216	208	210	224
Temperatura de gelatinización (°C)	64/65	65/66	64/66	64/65
Contenido de sólidos (%)	17,7	18,1	18,0	18,3
pH	11,9	12,0	11,9	12,0
Estabilidad: 24 horas a 20°C, comentarios	textura larga, tipo gel			
Viscosidad Stein Hall (seg)	>100	>100	-	>100
Viscosidad Brookfield (cps)	570	465	-	720
24 horas a 35°C, comentarios	ligera separación, fácil de volver a agitar			
Viscosidad Stein Hall (seg)	43	48	-	43
Viscosidad Brookfield (cps)	200	210	-	206

Stein Hall usual

40

200

63/65

18,3

11,8

se formó estructura de gel

>100

895

ligera separación

41

208

Handwritten notes in Arabic script, including the word 'مركب' (compound) and 'مركب' (compound).

Los ejemplos 4 y 5 son ejemplos comparativos destinados a mostrar la diferencia de relación vehículo:-- no vehículo requerida para preparar adhesivos a dos contenidos diferentes de sólidos, usando el enfoque de la invención y el enfoque Stein Hall usual.

#### EJEMPLO 4

##### 20% de sólidos

##### 1. Técnica normal Stein Hall

Se suspendieron 18 g de almidón de maíz en 80 g de agua y se calentó a 70°C. Se añadieron a esta suspensión 3,2 g de hidróxido sódico disueltos en 8 g de agua. La mezcla se agitó y se mantuvo a 70°C durante 15 minutos, tiempo tras el cual se añadieron 100 g de agua fría.

Esta pasta de almidón cocido (el vehículo) se añadió a una suspensión que contenía 88 g de almidón de maíz, 260 g de agua y 3,2 g de bórax en polvo, y se agitó durante 15 minutos.

##### Propiedades del adhesivo:

Viscosidad Stein Hall	= 48 seg a 20°C
Contenido de sólidos	= 20,1% base comercial
Relación almidón vehículo:soportado	= 1:4,9

##### 2. Técnica de la invención

Una suspensión que contenía 83,5 partes de agua, 13,2 partes de almidón de maíz y 3,3 partes de solución de sosa cáustica al 10% se trató, por un calentador de chorro, a 150°C, usando 5,5 atmósferas de presión de

vapor de agua. La pasta de almidón resultante, tras condensación con vapor de agua, tenía un contenido de sólidos del 11%, en base comercial.

180 g de esta pasta vehículo se añadieron a una suspensión que contenía 230 g de agua, 70 g de almidón de maíz, 1,7 g de hidróxido sódico y 2,2 g de bórax en polvo, y se agitó durante 10 minutos.

Propiedades adhesivas:

Viscosidad Stein Hall = 47 seg a 20°C  
Contenido de sólidos = 19,4% base comercial  
Relación almidón vehículo:soportado = 1:3,5

EJEMPLO 5

25% de sólidos

1. Técnica normal Stein Hall

Se suspendieron 18 g de almidón de maíz en 30 g de agua, y se calentó a 70°C. Se añadieron a esta suspensión 3,9 g de hidróxido sódico disuelto en 10 g de agua. La mezcla se agitó y mantuvo a 70°C durante 15 minutos, tiempo tras el cual se añadieron 100 g de agua fría.

Esta pasta de almidón cocido (el vehículo) se añadió a una suspensión que contiene 112 g de almidón de maíz, 220 g de agua y 3,9 g de bórax en polvo, y se agitó durante 15 minutos.

Propiedades adhesivas:

Viscosidad Stein Hall = 50 seg a 20°C  
Contenido de sólidos = 25,2% base comercial  
Relación almidón vehículo:soportado = 1:6,2

30

17048

2. Técnica de la invención

Una suspensión que contenía 83,5 partes de agua, 13,2 partes de almidón de maíz y 3,3 partes de solución de sosa cáustica al 10%, se trató en un calentador de chorro a 150°C, usando 5,5 atmósferas de presión de vapor de agua. La pasta de almidón resultante, tras condensación del vapor de agua, tenía un contenido de sólidos de 11% en base comercial.

Se añadieron 180 g de esta pasta vehículo a una suspensión que contenía 210 g de agua, 100 g de almidón de maíz, 2,5 g de hidróxido sódico y 3,0 g de bórax en polvo, y se agitó durante 10 minutos.

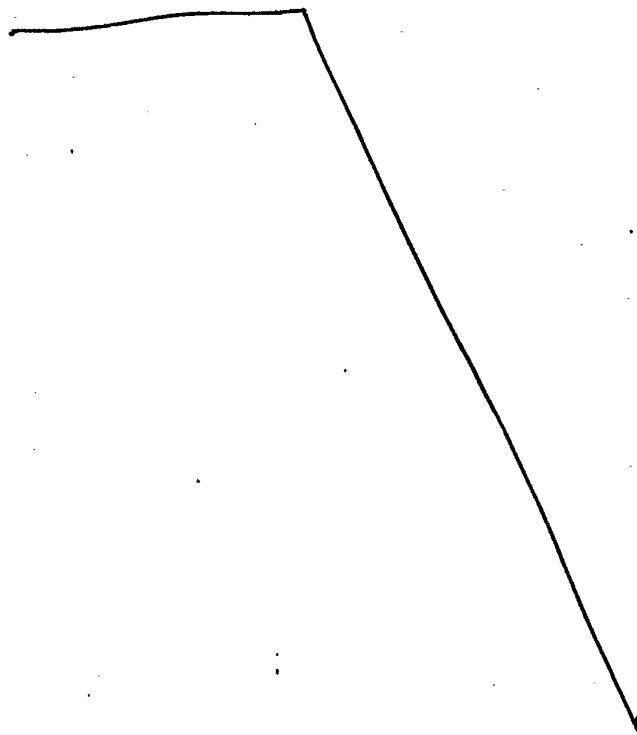
Propiedades adhesivas:

Viscosidad Stein Hall	= 52 seg a 20°C
Contenido de sólidos	= 25,3% base comercial
Relación almidón vehículo:soportado	= 1:5,1

20

25

30



REIVINDICACIONES

1

5

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

10

15

20

25

30

1ª.- Un método para la preparación de un adhesivo acuoso a base de almidón, que tiene una viscosidad Stein Hall a 35°C de 20 a 100 segundos, cuyo método comprende: a) preparar una porción vehículo de almidón gelatinizado dispersado molecularmente, con un contenido de sólidos de 3% a 40% en peso, cociendo una suspensión de almidón usando un cocedor de chorro que funciona a una temperatura de 110°C a 170°C, con al menos 1,1 veces la cantidad de vapor de agua necesaria para calentar la suspensión hasta la temperatura requerida; b) mezclar la porción vehículo con una suspensión de almidón no gelatinizado, con un contenido de sólidos de 10% a 40% en peso, en proporción relativa que proporcione un contenido total de sólidos de 10% a 40% en peso, y una relación en peso entre almidón gelatinizado y no gelatinizado de 1:2 a 1:8; y c) proporcionar álcali en la mezcla resultante, en cantidad de hasta 5% en peso, basado en el peso del almidón, de manera que la temperatura de gelatinización del almidón no gelatinizado es de 55°C a 75°C.

2ª.- Un método según la reivindicación 1ª, donde el cocedor de chorro se hace funcionar en la etapa

1 a) a una temperatura de 130°C a 155°C, con desde 1,5 a 3  
veces la cantidad de vapor de agua necesaria para calentar  
la suspensión hasta la temperatura requerida.

5 3<sup>a</sup>.- Un método según la reivindicación 1<sup>a</sup> ó  
la reivindicación 2<sup>a</sup>, donde se proporciona una sola suspen-  
sión de almidón crudo, conteniendo posiblemente algo o to-  
do de cualquier hidróxido sódico y bórax que se puedan  
desear en el adhesivo final, esta suspensión se escinde  
en dos corrientes, una de las cuales constituye la porción  
10 no vehículo y la otra de las cuales se pasa por el cocedor  
de chorro, para formar la porción vehículo, y las dos co-  
rrientes se vuelven a mezclar luego, añadiendo en esta eta-  
pa cualquier hidróxido sódico o bórax adicionales que se  
puedan desear.

15 4<sup>a</sup>.- Un método según una cualquiera de las  
reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 3<sup>a</sup>, donde el contenido de sólidos y  
la relación en peso entre las porciones vehículo y no  
vehículo caen dentro de un área de un gráfico lineal, de  
contenido de sólidos frente a la relación en peso de por-  
20 ciones vehículo a no vehículo, limitada por los cuatro pun-  
tos:

Contenido de sólidos	10	20	35	35
Relación en peso	1:2	1:2	1:6	1:8

25 5<sup>a</sup>.- Un método según una cualquiera de las  
reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 4<sup>a</sup>, donde el adhesivo tiene un con-  
tenido de sólidos de 15% a 25% en peso.

30 6<sup>a</sup>.- Un método según una cualquiera de las  
reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 5<sup>a</sup>, donde el adhesivo tiene una re-  
lación en peso entre porción vehículo y no vehículo de  
1:2,5 a 1:4,5.

1 7<sup>a</sup>.-- Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 6<sup>a</sup>, donde la porción vehículo comprende almidón de maíz o trigo gelatinizado, no modificado, dispersado molecularmente.

5 8<sup>a</sup>.-- Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 7<sup>a</sup>, donde el almidón dispersado molecularmente tiene una viscosidad de 100 a 500 centipoises (medida a un contenido de sólidos de 10% a una temperatura de 50°C).

10 9<sup>a</sup>.-- Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 8<sup>a</sup>, donde la porción no vehículo comprende almidón de maíz o trigo no gelatinizado, no modificado, que tiene una temperatura de gelatinización en el adhesivo de 63°C a 66°C.

15 10<sup>a</sup>.-- Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 9<sup>a</sup>, donde se proporciona de 2% a 3,5% de hidróxido sódico y de 0,75% a 3,25% de bórax, ambos en peso basado en el peso del almidón.

20 11<sup>a</sup>.-- Un método para la preparación de un adhesivo acuoso a base de almidón.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

25

30

1

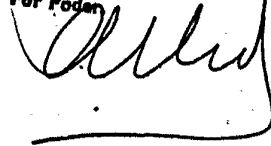
Esta Memoria consta de veintisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid, 12. ENE. 1979

P.A.

Fernando de Elizaburu  
Por Poder



10;

15

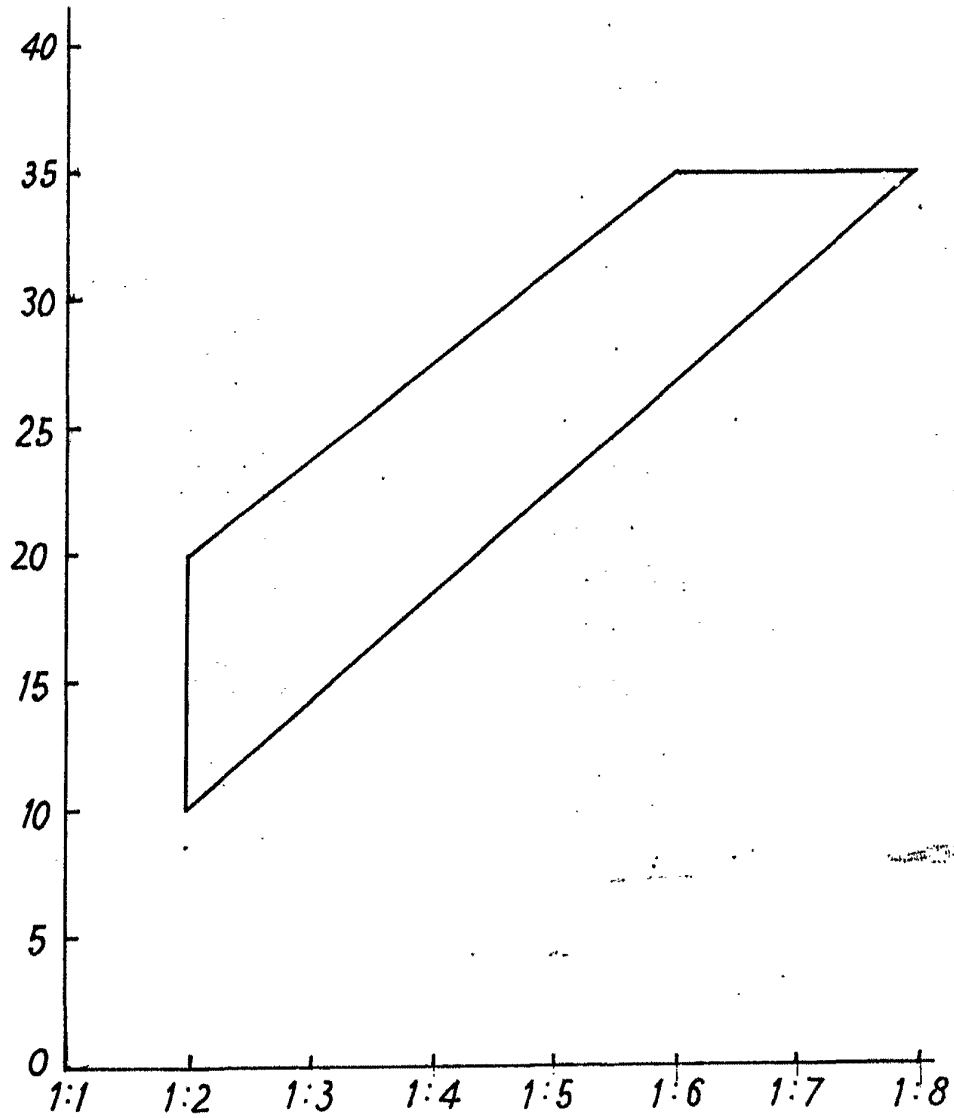
20

25

30

68680

FIG. 1



Fernando de Elizaburu  
Por Poder.

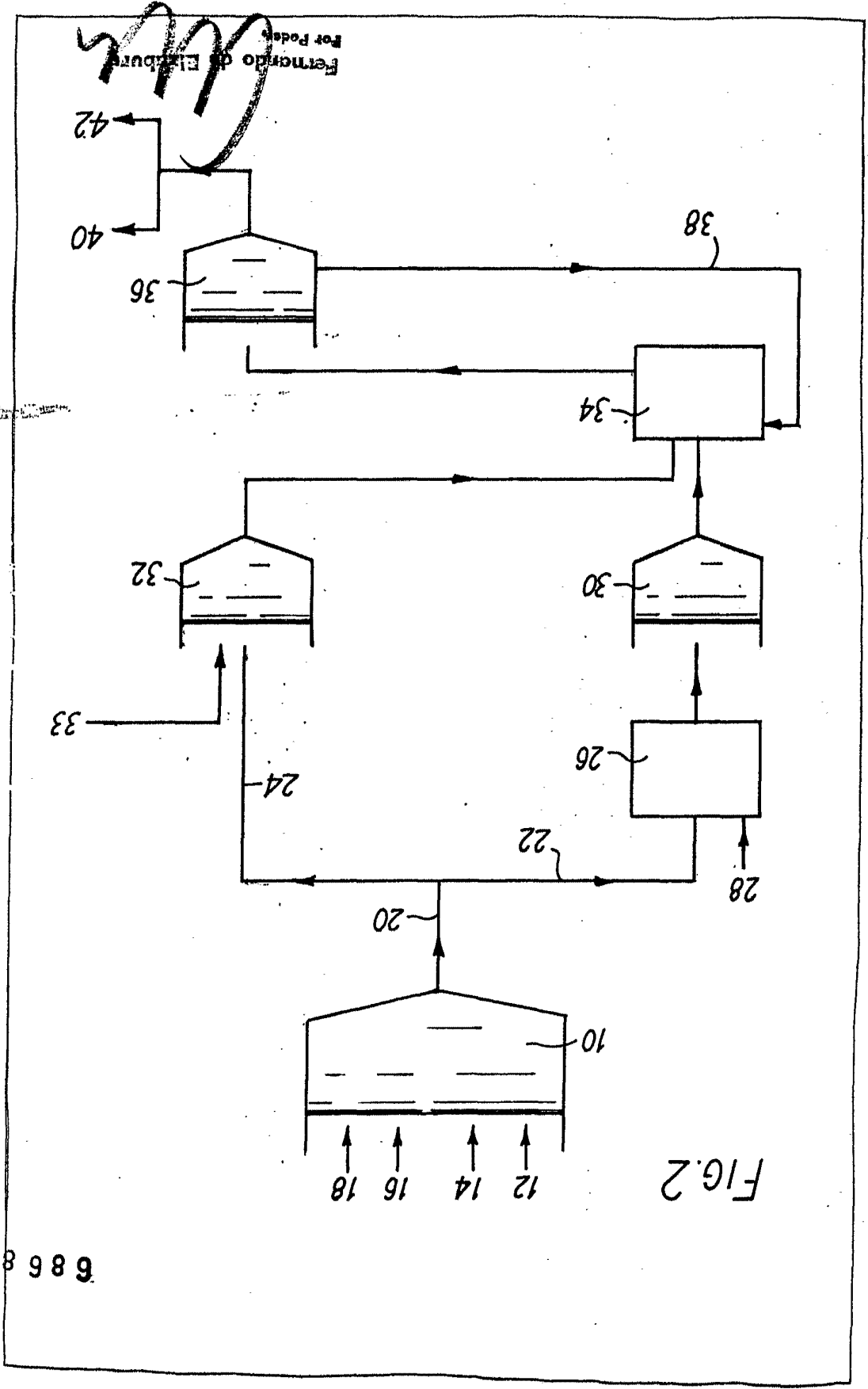


FIG. 2

6 8 6 6 8 0