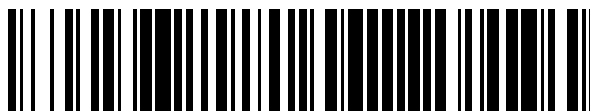


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 417 497**

51 Int. Cl.:

C09J 103/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.06.2006 E 06754215 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.05.2013 EP 1888702**

54 Título: **Composición adhesiva**

30 Prioridad:

08.06.2005 EP 05253510

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

08.08.2013

73 Titular/es:

**CARGILL, INCORPORATED (100.0%)
15407 MCGINTY ROAD WEST
WAYZATA, MN 55391, US**

72 Inventor/es:

**ANIC, JURE;
WOLF, ELVIRA y
ANDRIESEN, FREDDY, JOHANNES, MARTINA**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 417 497 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCION

Composición adhesiva

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a composiciones adhesivas, en particular a las composiciones adhesivas llamadas mezcla-en-una-bolsa (OBM), y a un procedimiento para prepararlas.

Antecedentes de la invención

Los adhesivos para usar en el procesamiento de papel e industrias de corrugados se clasifican típicamente como adhesivos de tipo Stein Hall o Minocar.

10 Los adhesivos de tipo Stein Hall se preparan dispersando aproximadamente 10-25% del almidón total en un líquido primario (agua). Esta porción del almidón total se llama "almidón primario". Esta mezcla se calienta y después se añade una cantidad definida de álcali. Esto conduce a la completa gelatinización del almidón primario, lo que da por resultado una pasta de almidón de alta viscosidad (conocida como "portador"). Después se incorpora agua secundaria para reducir la temperatura y la concentración de álcali en el portador. Finalmente se añade un almidón secundario (que representa aproximadamente 75-90% del almidón total), junto con otros compuestos tales como bórax si es necesario.

15 En cambio, los adhesivos de tipo Minocar se preparan con niveles mucho más altos de almidón primario (aproximadamente 40-60% del almidón total). Se añade gradualmente álcali al portador hasta que se consigue un nivel de viscosidad definido. Una vez que se alcanza este nivel de viscosidad, el hinchamiento del portador se detiene añadiendo muy rápidamente el líquido y almidón restante (secundario) (más otros compuestos, si es necesario).

20 Ambos tipos de estos adhesivos tienen el inconveniente de que han de ser preparados por el usuario, requiriendo de ese modo no solamente recursos adicionales de tiempo y equipo, sino también un cierto nivel de experiencia técnica. Por tanto se ha desarrollado un tercer tipo de adhesivo. Estos se conocen como adhesivos de "mezcla-en-una-bolsa" (OBM). Proporcionan un solo ingrediente seco pre-mezcla que se puede preparar en un procedimiento directo de un paso, simplemente mediante por adición a agua.

25 Los adhesivos OBM han estado disponibles en el mercado durante más de cuarenta años. Típicamente comprenden, junto con productos químicos productores de sosa cáustica y un compuesto de boro, tanto un almidón portador como un almidón secundario. Aunque el almidón secundario es habitualmente un almidón natural con una temperatura de gelatinización relativamente alta (por ejemplo, aproximadamente 70°C en el caso de almidón de maíz), los almidones portadores OBM se seleccionan tradicionalmente de almidones pre-gelatinizados (o secados por rodillos). Desgraciadamente el uso de tales almidones es muy costoso.

30 El documento JP-A-3012470 describe un adhesivo que contiene (A) almidón bruto como una parte principal del componente almidón, (B) almidón α poco viscoso como una parte portadora del componente almidón, y (C) una sal inorgánica.

35 El documento CN-A-1174223 describe un adhesivo de almidón para la preparación de cartón corrugado, el adhesivo se prepara mezclando agua y harina, añadiendo almidón de maíz, mezclando con disolución de NaOH y disolución de bórax, agitación y sedimentación durante 8 horas.

Por tanto se necesita una alternativa a los productos que existen en la técnica. La presente invención proporciona tal alternativa.

Breve descripción de las figuras

Figura 1: Sensibilidad a los álcalis de diferentes almidones a 25°C.

Figura 2: Sensibilidad a los álcalis de diferentes almidones a temperaturas variables.

Figura 3: Determinación de valores alcalinos Brabender de almidón de maíz y de trigo.

Figuras 4 + 5: Características de adhesivos preparados según diferentes procedimientos.

45 Figura 6: Aparato para la determinación de puntos de gelificación

Enunciados de la invención

Según un primer aspecto de la presente invención se proporciona una composición adhesiva seca que comprende un almidón portador, un almidón secundario y un álcali, caracterizada porque el almidón portador:

- comprende, basado en peso seco, menos de 50% de almidón pre-gelatinizado; y

- tiene una sensibilidad a los álcalis, calculada según el método 1 descrito más adelante, mayor que el almidón secundario.

La diferencia en sensibilidad a los álcalis entre el almidón portador y el almidón secundario es al menos 0,05% de NaOH, preferiblemente 0,1% de NaOH, más preferiblemente al menos 0,15% de NaOH.

- 5 Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para preparar un adhesivo que comprende los pasos de añadir la anterior composición a agua y mezclar, caracterizado porque se añade álcali suficiente para gelatinizar el almidón portador, pero no el almidón secundario durante la mezcla.

- 10 De acuerdo con un aspecto adicional de la presente invención, se proporciona un procedimiento para preparar un adhesivo que comprende las etapas de añadir un almidón portador, un almidón secundario y al menos un álcali a agua y mezclar, caracterizado porque el almidón portador:

- comprende, basado en peso seco, menos de 50% de almidón pre-gelatinizado; y
- tiene una sensibilidad a los álcalis, calculada según el método 1 descrito más adelante, mayor que el almidón secundario.

- 15 y porque se añade álcali suficiente para gelatinizar el almidón portador, pero no el almidón secundario durante la mezcla.

La diferencia en sensibilidad a los álcalis entre el almidón portador y el almidón secundario es al menos 0,05% de NaOH.

Preferiblemente, antes de la adición de los almidones y álcali, el agua se precalienta a 20-60°C, preferiblemente 30-50°C, más preferiblemente 35-45°C, más preferiblemente 40-45°C.

- 20 Se proporciona además un adhesivo preparado de acuerdo con el anterior procedimiento y se preparan materiales de cartón usando tal adhesivo.

Descripción detallada

La presente invención proporciona una composición adhesiva que comprende un almidón portador, un almidón secundario y un álcali, caracterizada porque el almidón portador:

- 25 - comprende, basado en peso seco, menos de 50% de almidón pre-gelatinizado; y
 - tiene una sensibilidad a los álcalis mayor que el almidón secundario.

- 30 Como se usa en la técnica, la expresión "composición adhesiva" puede referirse tanto a composiciones adhesivas secas como acuosas. Las composiciones secas (por ejemplo, de tipo mezcla-en-una-bolsa) comprenden algunos o todos los ingredientes necesarios para producir una composición acuosa por adición de agua y/u otros líquidos. Los ingredientes de una composición acuosa se pueden diluir solo parcialmente o se pueden diluir completamente y estar dispuestos para usar.

- 35 Con el fin de claridad solamente, y a menos que se exprese específicamente de otro modo, las composiciones secas se llamarán en esta memoria "composiciones adhesivas" y las composiciones acuosas se llamarán simplemente "adhesivos". Preferiblemente, la composición adhesiva de la presente invención es una composición adhesiva de tipo mezcla-en-una-bolsa.

- 40 La composición adhesiva de la presente invención comprende, como mínimo, un almidón portador, un almidón secundario y un álcali. El papel principal del almidón portador, en el adhesivo acabado, es crear un cierto nivel de viscosidad, permitiendo con ello una dispersión estable (o "suspensión") del almidón secundario bruto, no gelatinizado. Esto se consigue tradicionalmente, para los adhesivos de tipo OBM, usando un almidón portador pre-gelatinizado (y por tanto soluble en agua fría).

- 45 Sin embargo, el almidón portador de la presente invención comprende menos de 50% de almidón pre-gelatinizado. Como se usa en esta memoria, la expresión "basado en peso seco" se refiere al contenido de un ingrediente (en este caso almidón pre-gelatinizado) expresado como un porcentaje del peso seco total de la composición, calculado a partir del peso seco en base comercial de ese ingrediente. Preferiblemente, el almidón portador comprenderá menos de 40%, más preferiblemente menos de 30%, más preferiblemente menos de 20%, más preferiblemente menos de 10%, más preferiblemente menos de 5% de almidón pre-gelatinizado. Según una realización lo más preferida, el almidón portador no comprenderá prácticamente almidón pre-gelatinizado. En cambio, el almidón portador de la presente invención se caracteriza por su sensibilidad a los álcalis, específicamente por una sensibilidad a los álcalis que es significativamente mayor que la del almidón secundario.

- 50 Se cree en efecto que, a una cierta concentración y cuando se mezcla con agua, el álcali gelatinizará solamente el almidón portador más sensible. El almidón secundario no será atacado. En cambio, el almidón secundario gelatinizará durante o después de la aplicación del adhesivo, bajo la acción del calor y/o presión (por ejemplo, en

una máquina corrugadora) para producir una pasta de almidón con una viscosidad drásticamente aumentada. Es este aumento de viscosidad el que conduce a la formación de un enlace adhesivo.

5 En teoría, siempre que los anteriores criterios de sensibilidad se cumplan y con la condición de que el almidón portador comprenda menos de 50% de almidón pre-gelatinizado, tanto el almidón portador como el secundario se pueden seleccionar de almidones naturales o modificados cualesquiera o derivados de almidón (que incluyen, por ejemplo, almidones esterificados, eterificados o diluidos). Según una realización preferida, el almidón portador será un almidón carboximetilado.

10 El almidón portador y el almidón secundario se elegirán de manera que la diferencia en la sensibilidad a los álcalis entre los dos es al menos 0,05% de NaOH, preferiblemente 0,1% de NaOH, más preferiblemente al menos 0,15% de NaOH (en donde la sensibilidad se mide de acuerdo con el Método 1 como se indica más adelante). Así, por ejemplo, si el almidón de maíz se selecciona como almidón secundario, el almidón portador puede ser uno cualquiera o más almidón de trigo, almidón de patata, almidón de tapioca y almidón de cebada. Sin embargo, cabe señalar que existen almidones de maíz con sensibilidades a los álcalis significativamente diferentes. Por tanto, para 15 los almidones portador y secundario sería posible que se deriven del maíz (o de cualquier otra fuente que produzca almidones con sensibilidades a los álcalis significativamente diferentes, por ejemplo tapioca o patata). Sin embargo, si se elige almidón de maíz como almidón secundario, el almidón portador será preferiblemente almidón de trigo.

A modo de ilustración solamente, la tabla siguiente (simplificada de Kofler, "Almidón: Química y Tecnología", 2ª edición – 1984, página 668, Tabla III) da las temperaturas de gelatinización estándar de un número de almidones normalmente disponibles.

20

| Tipo de almidón | Temperatura de gelatinización (°C) |
|----------------------|--|
| Maíz | 62 – 72 |
| Sorgo | 68 – 78 |
| Trigo | 58 – 64 |
| Tapioca – Brasileña | 49 – 64,5 |
| Tapioca – Dominicana | 58,5 – 70 |
| Tapioca - Tailandesa | 62 – 73 |
| Patata | 50 – 68 |
| Maíz ceroso | 63 – 72 |
| Sorgo ceroso | 67,5 – 74 |
| Cebada | 51,5 – 59,5 |
| Centeno | 57 – 70 |
| Guisante (jardín) | 57 – 70 |
| Arroz | 68 - 78 |
| Maíz rico en amilasa | 67 - *(gelatinización completa no efectuada en agua en ebullición) |

Las mismas diferencias, desplazadas hacia valores inferiores, se pueden observar cuando los almidones se suspenden en agua bajo condiciones alcalinas. Sin embargo, para el objetivo de la presente invención se usará el Método 1 (como se define más adelante) para determinar diferencias en sensibilidad a los álcalis.

25 Los ejemplos de algunas combinaciones preferidas de almidón portador/secundario incluyen:

| Almidón Portador | Almidón Secundario |
|---------------------------|-------------------------|
| Almidón natural de trigo | Almidón natural de maíz |
| Almidón natural de patata | Almidón natural de maíz |

| Almidón Portador | Almidón Secundario |
|--|---------------------------|
| Almidón natural de patata | Almidón natural de trigo |
| Almidón de patata CMS* | Almidón natural de trigo |
| Almidón de patata CMS* | Almidón natural de patata |
| Almidón natural de patata + natural de trigo | Almidón natural de maíz |
| Almidón de patata CMS* + natural de trigo | Almidón natural de maíz |

*CMS = almidón carboximetilado

5 La composición exacta del adhesivo final dependerá por supuesto de sus características deseadas (tales como sustancia seca total), uso final propuesto y la inclusión, por ejemplo, de aglutinantes sintéticos, hidrocoloideos, espesantes y otros aditivos químicos. No obstante, una composición preferida comprenderá, basado en peso seco, 0,5-60%, preferiblemente 5-40%, más preferiblemente 5-25%, más preferiblemente 5-15% de almidón portador y 40-99,5%, preferiblemente 75-95%, más preferiblemente 80-90% de almidón secundario.

10 La composición adhesiva comprenderá también un álcali. El álcali se puede seleccionar entre uno o más de carbonato sódico, hidróxido cálcico, hidróxido sódico y otros compuestos alcalinos adecuados conocidos por los expertos en la técnica. Según una realización preferida, las composiciones adhesivas comprenderán carbonato sódico e hidróxido cálcico que, cuando se añaden a agua, reaccionan para formar sosa cáustica (de acuerdo con la fórmula $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = 2 \text{NaOH} + \text{CaCO}_3$). Preferiblemente, la composición comprenderá álcali en una cantidad, basada en peso seco, de 1-8%, más preferiblemente en una cantidad de 3-6%.

15 La composición puede comprender también un compuesto de boro. Se usan compuestos de boro como reguladores reológicos y reforzadores de adhesión y se pueden seleccionar de entre uno o más de bórax decahidrato, ácido bórico, borato y otros compuestos de boro conocidos por el experto en la técnica. Según una realización preferida de la presente invención, el compuesto de boro será bórax decahidrato. Preferiblemente, la composición comprenderá compuestos de boro en una cantidad, basada en peso seco, de 0,1-3,5%, más preferiblemente 0,5-2,5%, más preferiblemente 1,2-1,7%.

20 Así, según una realización preferida, la composición adhesiva de la presente invención comprenderá un almidón portador, un almidón secundario, un álcali y un compuesto de boro, caracterizada porque el almidón portador comprende menos de 50% de almidón pre-gelatinizado y tiene una sensibilidad a los álcalis mayor que el almidón secundario. Tras la adición de esta composición al agua de lote, el álcali atacará al almidón portador causando que se hinche. En cambio, en esta etapa, el almidón secundario de sensibilidad inferior no se hinchará.

25 En consecuencia, la presente invención proporciona además un procedimiento para preparar un adhesivo que comprende los pasos de añadir a agua la composición básica definida anteriormente y mezclar, caracterizado porque se añade álcali suficiente para gelatinizar el almidón portador, pero no el almidón secundario, durante la mezcla.

30 La invención proporciona además un procedimiento para preparar un adhesivo que comprende los pasos de añadir a agua un almidón portador, un almidón secundario y al menos un álcali y mezclar, caracterizado porque el almidón portador:

- comprende, basado en peso seco, menos de 50% de almidón pre-gelatinizado; y
- tiene una sensibilidad a los álcalis, calculada de acuerdo con el método 1 descrito más adelante, mayor que el almidón secundario;

35 y porque se añade álcali suficiente para gelatinizar el almidón portador, pero no el almidón secundario, durante la mezcla.

La diferencia en sensibilidad a los álcalis entre el almidón portador y el almidón secundario es al menos 0,05% de NaOH.

Preferiblemente, el almidón portador y almidón secundario se premezclan.

40 Preferiblemente, la relación de agua a otros ingredientes se determinará de manera que la sustancia seca total del adhesivo final es 15-40% en peso, preferiblemente 20-35% en peso, más preferiblemente 20-30% en peso.

La gelatinización de cualquier almidón dado, en presencia de un álcali, es dependiente de un número de factores, y en particular de la temperatura del agua y concentración alcalina. Estos factores tendrán que determinarse, entre otros, de acuerdo con el tipo de almidón portador y almidón secundario que se usan en el procedimiento de la invención y con la temperatura de gelatinización del adhesivo final considerado. Así, por ejemplo, cuanto mayor es el

punto de gelificación requerido del adhesivo, menos álcali se necesitará y mayor debe ser la temperatura del agua de lote.

5 Preferiblemente, el agua se precalentará a 20-60°C, más preferiblemente a 30-50°C, más preferiblemente a 35-45°C, lo más preferiblemente a 40-45°C; la cantidad y tipo de álcali a usar se determinará fácilmente por el experto en la técnica, pero será preferiblemente entre 1 y 8%, más preferiblemente entre 3 y 6%, basado en peso seco. Ejemplos de compuestos alcalinos que se pueden usar están definidos anteriormente.

10 Además de los factores anteriores, al almidón portador se le debe dar tiempo suficiente para hincharse antes de que se use el adhesivo. Por tanto, el agua, almidón portador, almidón secundario, álcali y otros ingredientes opcionales cualesquiera deben mezclarse preferiblemente durante al menos 10 min, más preferiblemente durante 10 min a 1 hora, más preferiblemente durante 20-40 min, más preferiblemente durante 30 minutos aproximadamente. Según una realización, los almidones portador y secundario pueden mezclarse con el agua antes de que se añadan el álcali, compuestos de boro y/u otros ingredientes opcionales.

15 La composición líquida así preparada estará lista para usar. Así, la presente invención proporciona además un adhesivo preparado de acuerdo con el anterior procedimiento. Tales adhesivos se pueden usar en cualquier número de aplicaciones que incluyen, en particular, aplicaciones en procesamiento de corrugación y/o papel. Por tanto, la invención proporciona también productos preparados usando el anterior adhesivo. Estos productos (generalmente llamados "materiales de cartón") incluyen, por ejemplo, materiales de cartón corrugado y papel multicapa.

Ventajas de la invención

20 Un número de ventajas están asociadas a la composición adhesiva de la presente invención. En particular, son fáciles de preparar (en comparación con los típicos adhesivos Stein Hall o de tipo Minocar), requieren menos tiempo, equipo y experiencia técnica. Se pueden entregar como mezcla-en-una-bolsa, pero no dependen del uso de un almidón portador pre-gelatinizado modificado químicamente. Por tanto son más económicas, más seguras y más ecológicas de fabricar y usar. En efecto, el almidón portador de la presente invención puede ser un almidón natural que se genera efectivamente *in situ* durante el procedimiento de mezcla. Tienen buena funcionalidad adhesiva y propiedades reológicas deseables (tales como una estructura relativamente corta, viscosidad estable, buena capacidad de funcionamiento y una conducta tixotrópica). En este aspecto, son comparables a los adhesivos tradicionales de tipo Minocar. Los ensayos de corrugación a escala industrial han mostrado también que el uso del presente adhesivo conduce a mejor calidad de cartón (por ejemplo, placas más planas, menos ondulación, etc.), menor consumo de pegamento y mayor velocidad de producción.

30 Método 1: Método de prueba para sensibilidad a los álcalis de almidones

1. Preparar un primer lote de 500 g de suspensión de almidón al 10% de sólidos (basado en peso seco) añadiendo 50 g de almidón a un vaso de precipitados de vidrio de 600 ml que contiene 450 g de agua destilada. La disolución se debe agitar continuamente con una barra magnética y mantenerse a 25°C (+/- 1°C);

2. Determinar la viscosidad Stein Hall (SH) de la suspensión (ésta debe ser próxima a la del agua, es decir, 15-16 s);

35 3. Preparar una disolución de NaOH al 20% de sólidos (basado en peso seco);

4. Calcular la cantidad de disolución de NaOH necesaria para dosificar exactamente 0,375% de NaOH en peso (sólido seco) a los 500 g de suspensión;

5. Añadir la cantidad calculada de NaOH a la suspensión lentamente, pero de una sola vez. Continuar agitando durante 10 minutos exactamente;

40 6. Determinar la viscosidad SH de la suspensión alcalina. Desechar este primer lote;

7. Repetir los pasos 1 a 6 con un segundo lote, pero aumentar la concentración de NaOH en el paso 4 a 0,4% en peso (sólido seco);

8. Continuar el procedimiento (es decir, aumentar la concentración de NaOH) hasta que se obtiene una viscosidad muy alta;

45 9. Preparar una gráfica de viscosidad frente a concentración alcalina y determinar el punto de partida de la gelatinización de almidón.

50 Una serie de almidones normalmente usados se analizó de este modo. Los resultados se muestran en la gráfica de la Figura 1. Como se puede ver en esta gráfica, el almidón de patata y almidón de trigo necesitan mucho menos álcali (0,45% en peso) para iniciar la gelatinización que el almidón de maíz (0,58% en peso). En otras palabras, tanto el almidón de patata como el de trigo tienen mayor sensibilidad a los álcalis que el almidón de maíz.

Puesto que la temperatura también afecta a las propiedades de gelatinización, se puede realizar un análisis adicional como se ilustra en la gráfica de la Figura 2. Esta gráfica muestra la conducta de diferentes almidones

5 respecto a la concentración alcalina y temperatura. Permite una estimación precisa, para cada tipo de almidón y a una cierta concentración alcalina, de la temperatura de gelatinización (es decir, de la temperatura a la que comienza el hinchamiento). La gráfica se preparó repitiendo el método descrito anteriormente (para la Figura 1) a diferentes temperaturas y representando, para cada concentración alcalina, la temperatura exacta a la que se observó por primera vez un aumento de la viscosidad. Una diferencia en sensibilidad alcalina entre dos tipos de almidón puede entonces establecerse comparando, a cualquier temperatura dada, la diferente concentración de álcali necesario para iniciar la gelatinización.

10 Así, se puede ver que, por ejemplo a 38°C, el almidón de trigo necesita 0,355% en peso de sólido seco de NaOH para comenzar la gelatinización mientras que un almidón de maíz (AB 5,8 min) requiere 0,49% en peso de sólido seco de NaOH: el almidón de trigo tiene mayor sensibilidad a los álcalis que el almidón de maíz. La diferencia en sensibilidad a los álcalis entre estos dos tipos de maíz es aproximadamente 0,135% en peso de sólido seco de NaOH.

Método 2: método Brabender alcalino para determinar sensibilidad a los álcalis

15 Una definición alternativa para la sensibilidad a los álcalis, de almidones usados en la industria de corrugados, es el valor Brabender alcalino (AB). El valor AB de cualquier almidón particular es el tiempo que tarda ese almidón en alcanzar 100 Unidades Brabender (BU) bajo condiciones estrictamente definidas:

20 1. Puesta en marcha y calibración de un viscosímetro E Viscograph (Brabender) de acuerdo con el manual de instrucciones del proveedor. Deben fijarse los siguientes parámetros: par de torsión de medida (250 cmg), velocidad del registrador (1 cm/min), velocidad en revoluciones (75 rpm), temperatura inicial (17°C), temperatura nominal (50°C), velocidad de calentamiento (1,5°C/min), velocidad de la gráfica (1 cm/min). Se debe usar un cartucho de 350 cmg.

2. Colocar un vaso de precipitados achatado de vidrio de 600 ml en la balanza de laboratorio y poner a cero la balanza.

3. Pesarse una muestra de almidón con precisión de 0,01 g, usando la fórmula siguiente:

| Maíz | Trigo | Patata |
|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| $m = (25 \times 88) / d.s.$ | $m = (25 \times 88) / d.s.$ | $m = (25 \times 82) / d.s.$ |

25 donde m es el peso de la muestra de almidón expresada en g, y d.s. es la sustancia seca del almidón expresada en tanto por ciento en peso.

30 4. Añadir con precisión (445 – m) g de agua refrigerada desmineralizada (entre 4 y 10°C) al vaso de precipitados. Colocar el vaso de precipitados en el agitador magnético, introducir un seguidor y preparar la suspensión de almidón.

5. Mientras se está agitando el almidón, llenar una bureta de 100 ml con sosa cáustica refrigerada (hidróxido sódico 1,0 M – Merck No. 109137).

6. Cuando se consigue una suspensión homogénea, con una temperatura entre 14°C y 16°C, añadir (en 90 segundos aproximadamente) 50 ml de sosa cáustica refrigerada de la bureta.

35 7. Verter la suspensión en la cubeta del viscosímetro Brabender (que se ha enfriado a 4-15°C en la nevera o en un baño de agua), e insertar el cabezal de medida y el sensor.

8. Iniciar el programa Brabender de acuerdo con el manual de instrucciones. En esta etapa, la temperatura de la suspensión debe ser inferior a 17°C.

40 9. Cuando se alcanza una temperatura de 20°C, poner en marcha el cronómetro y anotar el tiempo (en minutos) necesario para llegar a 100 BU.

Según este método se puede determinar la diferencia en sensibilidad a los álcalis entre almidón de maíz y de trigo, como se ilustra en la gráfica de la Figura 3. De esta gráfica resulta evidente que el valor AB de almidón de maíz (20,8) es más del doble que el de almidón de trigo (9,9) y que el almidón de maíz es por tanto mucho menos sensible a los álcalis que el almidón de trigo.

45 Para el objetivo de la presente invención la diferencia en sensibilidad alcalina entre un almidón portador y un almidón secundario se puede expresar como sigue:

$$(\text{Valor AB de almidón secundario}) - (\text{Valor AB de almidón portador})$$

La diferencia entre estos dos valores debe ser al menos 5 min, preferiblemente al menos 8 min.

Método 3: temperatura de gelatinización de adhesivos

1. Usando el aparato mostrado en la Figura 6, llenar con agua desionizada la cámara de vidrio exterior (1) hasta la línea de marca azul superior (75) de la cámara de vidrio interior (2).
- 5 2. Colocar un agitador magnético (6) en la cámara de vidrio interior (2), después llenar (hasta la marca azul inferior (45)) con adhesivo de corrugación a probar.
3. Ensamblar el aparato como se muestra en la Figura 5 – en donde (3) representa una tapa de vidrio; (4) representa un trazador termoelectrico de 145 mm, retenido en una posición fija en un tubo de vidrio de tal manera que su punta está aproximadamente a 25-30 mm del fondo del tarro de vidrio interno; y (5) representa un indicador para medida de temperaturas – y colocarlo en una placa calefactora puesta exactamente a 250°C.
- 10 4. Encender el indicador (5). Durante los primeros minutos la temperatura se reducirá en 2 – 3°C debido al agua fría de la cámara de vidrio exterior. Después de unos minutos, la temperatura comenzará a subir continuamente hasta la temperatura de gelatinización (o “punto de gelificación”). Una vez que se alcanza el punto de gelificación, el aumento de temperatura se detendrá y comenzará a disminuir ligeramente en aproximadamente 0,1 a 0,5°C (al mismo tiempo, el agitador magnético dejará de girar debido a un aumento súbito de la viscosidad). La temperatura más alta alcanzada antes de esta disminución corresponde al punto de gelificación del adhesivo.
- 15

Ejemplos

Se realizó una serie de ensayos para comparar las características de un adhesivo OBM estándar (ensayo 1), un adhesivo de tipo SH (ensayo 2) y una serie de adhesivos de acuerdo con la presente invención (ensayos 3-12). Los detalles de cada uno de estos ensayos se muestran en las Tablas 1 y 2.

20 Todos los adhesivos se prepararon con 1050 g de agua de lote y se agitaron a 930 l/min durante 30 minutos iniciales. El adhesivo de tipo SH del ensayo 2 se preparó con 404,4 g de agua primaria y 629,17 g de agua secundaria. La temperatura del agua de lote se fijó en 40°C para todos los ensayos excepto el ensayo 1 en donde se fijó a 25-30°C.

25 Tras el periodo inicial de preparación de 30 minutos, se midió la viscosidad Stein Hall (SHV), viscosidad Brookfield (BV) y la temperatura de gelatinización (GT). Tanto la viscosidad Stein Hall como la Brookfield se midieron a 30°C. La viscosidad Stein Hall se midió usando una cubeta Stein Hall y de acuerdo con la metodología estándar. La viscosidad Brookfield se midió también de acuerdo con la metodología estándar, usando el husillo 3 a 100 rpm/min. La temperatura de gelatinización del adhesivo se determinó usando el método 3 como se ha descrito anteriormente. Estas medidas se repitieron a continuación tras agitación durante una noche. Los resultados se exponen en las Tablas 3 y 4 y se resumen en las Figuras 4 y 5.

30

| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|-----------------------------|-----------|------|------|------|------|------|-----|
| Después de la prep. | SHV (s) | 69 | 62 | 70 | 79 | 59 | 54 |
| | BV (mPas) | 444 | 300 | 620 | 680 | 256 | 355 |
| | GT (°C) | 53,6 | 57,3 | 56,5 | 56,3 | 55,6 | 56 |
| Agitación durante una noche | SHV (s) | 59 | 50 | 52 | 76 | 59 | 48 |
| | BV (mPas) | 322 | 220 | 475 | 434 | 256 | 249 |
| | GT (°C) | 55,5 | 58 | 58,5 | 57,2 | 57 | 56 |

Tabla 3

| | | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|---------------------|-----------|------|------|------|------|------|------|
| Después de la prep. | SHV (s) | 54 | 32 | 41 | 48 | 30 | 88 |
| | BV (mPas) | 348 | 158 | 279 | 285 | 153 | 580 |
| | GT (°C) | 50,9 | 49,8 | 50,1 | 49,5 | 51,8 | 48,8 |

| | | | | | | | |
|-----------------------------|-----------|------|------|------|------|------|------|
| Agitación durante una noche | SHV (s) | 50 | 35 | 34 | 40 | 59 | 55 |
| | BV (mPas) | 332 | 220 | 240 | 283 | 256 | 474 |
| | GT (°C) | 53,8 | 53,2 | 52,9 | 53,0 | 54,1 | 53,4 |

Tabla 4

A partir de estos resultados se puede observar que los pegamentos preparados de acuerdo con la presente invención tienen propiedades que son al menos comparables a pegamentos tradicionales OBM o Stein Hall.

| Ensayo No. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|--|-------------|-------------------------------------|-------------------------------------|---|---|---|
| Contenido de sólidos | 25% = 350 g | 25% = 350 g | 25% = 350 g | 25% = 350 g | 25,2% = 353,4 g | 25% = 400 g |
| Almidón Primario o Portador | -- | Goma C* 03431 | Almidón de trigo natural PT 20002 | Almidón de trigo natural PT 20002 | Almidón de patata natural 30082 | Almidón de tapioca Amilogill 500 |
| % | -- | 12 | 12 | 12 | 10 | 12 |
| g | -- | 40,44 | 40,44 | 38,76 | 32,6 | 44,4 |
| Goma C* 03627 ^a | 350 g | -- | -- | -- | -- | -- |
| Almidón secundario: Goma C* 03431 ^b | -- | 296,54 g | 296,54 g | 284,25 g | 293,8 g | 325 g |
| Alcali | -- | Disolución de NaOH (33% de sólidos) | Disolución de NaOH (33% de sólidos) | Na ₂ CO ₃ Ca(OH) ₂ | Na ₂ CO ₃ Ca(OH) ₂ | Na ₂ CO ₃ Ca(OH) ₂ |
| g | -- | 24,55 | 24,55 | 13 | 13 | 14,8 |
| % de sólido seco basado en OBM total | -- | 0,58 | 0,58 | 3,71 | 3,69 | 3,70 |
| Bórax decahidrato (g) | -- | 4,9 | 4,9 | 4,9 | 4,9 | 5,4 |
| % de sólido seco basado en OBM total | -- | 1,4 | 1,4 | 1,4 | 1,39 | 1,35 |

^a Goma C* 03627 es un adhesivo mezcla-en-una-bolsa disponible en Cargill

^b Goma C* 03431 es un almidón de maíz natural disponible en Cargill

Tabla 1

| Ensayo No. | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|--|---|---|---|---|---|---|
| Contenido de sólidos | 20% = 280 g | 25% = 350 g | 25% = 350 g | 30% = 420 g | 30% = 420 g | 30% = 420 g |
| Almidón Primario o Portador | Almidón de patata natural 30082 | Almidón de patata natural 30082 | Almidón de patata natural 30082 | Almidón de patata natural 30082 | Almidón de patata natural 30082 | Almidón de patata natural 30082 |
| % | 19 | 14 | 15 | 17 | 12 | 12 |
| g | 55 | 49 | 52 | 60 | 50 | 50 |
| Goma C* 03627 | 350 g | -- | -- | -- | -- | -- |
| Almidón secundario: Goma C* 20004 ^c | 205 g | 281 g | 277 g | 270 g | 350 g | 350 g |
| Alcali | Na ₂ CO ₃ Ca(OH) ₂ | Na ₂ CO ₃ Ca(OH) ₂ | Na ₂ CO ₃ Ca(OH) ₂ | Na ₂ CO ₃ Ca(OH) ₂ | Na ₂ CO ₃ Ca(OH) ₂ | Na ₂ CO ₃ Ca(OH) ₂ |
| g | 9 6 | 9,5 6,5 | 9,5 6,5 | 9 6,5 | 9,5 6,7 | 10,5 7,5 |
| % de sólido seco basado en OBM total | 0,8 0,45 | 0,7 0,45 | 0,7 0,45 | 0,8 0,6 | 0,65 0,45 | 0,75 0,5 |
| Bórax decahidrato (g) | 2,8 | 3,5 | 3,5 | 3,5 | 4,2 | 4,2 |
| % de sólido seco basado en OBM total | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |

^cGoma C* 20004 es un almidón de trigo natural disponible en Cargill

Tabla 2

REIVINDICACIONES

1. Una composición adhesiva seca que comprende un almidón portador, un almidón secundario y un álcali, caracterizada porque el almidón portador:
 - comprende, basado en peso seco, menos de 50% de almidón pre-gelatinizado; y
 - tiene una sensibilidad a los álcalis, calculada según el método 1 indicado en la descripción, mayor que el almidón secundario, en donde la diferencia en sensibilidad a los álcalis entre el almidón portador y el almidón secundario es al menos 0,05% de NaOH.
2. Una composición adhesiva seca según la reivindicación 1, caracterizada porque la diferencia en sensibilidad a los álcalis entre el almidón portador y el almidón secundario es al menos 0,1% de NaOH.
3. Una composición adhesiva seca según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el almidón portador comprende, basado en peso seco, menos de 40%, preferiblemente menos de 30%, más preferiblemente menos de 20%, más preferiblemente menos de 10%, más preferiblemente menos de 5% de almidón pre-gelatinizado.
4. Una composición adhesiva seca según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el almidón portador no comprende almidón pre-gelatinizado.
5. Una composición adhesiva seca según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el almidón secundario se selecciona del grupo consistente en almidón de maíz, almidón de patata, almidón de trigo y mezclas de dos o más de ellos.
6. Una composición adhesiva seca según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el almidón portador se selecciona del grupo consistente en almidón de trigo, almidón de patata, almidón de tapioca, almidón de cebada y mezclas de dos o más de ellos.
7. Una composición adhesiva seca según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el almidón portador es un almidón carboximetilado.
8. Una composición adhesiva seca según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque comprende, basado en peso seco, 0,5-60%, preferiblemente 5-40%, más preferiblemente 5-25%, más preferiblemente 5-15% de almidón portador.
9. Una composición adhesiva seca según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque comprende, basado en peso seco, 40-99,5%, preferiblemente 75-95%, más preferiblemente 80-90% de almidón secundario.
10. Una composición adhesiva seca según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el álcali se selecciona de carbonato sódico, hidróxido cálcico, hidróxido sódico o mezclas de dos o más de ellos.
11. Una composición adhesiva seca según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque comprende, basado en peso seco, 1-8%, preferiblemente 3-6% de álcali.
12. Una composición adhesiva seca según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque comprende además un compuesto de boro, preferiblemente bórax decahidrato.
13. Una composición adhesiva seca según la reivindicación 12, caracterizada porque comprende, basado en peso seco, 0,1-3,5%, preferiblemente 1,5-2,5%, más preferiblemente 1,2-1,7% de compuesto de boro.
14. Procedimiento para preparar un adhesivo que comprende los pasos de añadir la composición, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, a agua y mezclar, caracterizado porque se añade álcali suficiente para gelatinizar el almidón portador, pero no el almidón secundario durante la mezcla.
15. Procedimiento para preparar un adhesivo que comprende los pasos de añadir un almidón portador, un almidón secundario y al menos un álcali a agua y mezclar, caracterizado porque el almidón portador:
 - comprende, basado en peso seco, menos de 50% de almidón pre-gelatinizado; y
 - tiene una sensibilidad a los álcalis, calculada según el método 1 indicado en la descripción, mayor que el almidón secundario, en donde la diferencia en sensibilidad a los álcalis entre el almidón portador y el almidón secundario es al menos 0,05% de NaOH;
 y porque se añade álcali suficiente para gelatinizar el almidón portador, pero no el almidón secundario.
16. Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque el almidón portador y el almidón secundario se pre-mezclan.

17. Procedimiento según la reivindicación 15 o reivindicación 16, caracterizado porque el álcali se selecciona de carbonato sódico, hidróxido cálcico, hidróxido sódico o mezclas de dos o más de ellos.
18. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 17, caracterizado porque basado en peso seco se añade 1-8%, preferiblemente 3-6% de álcali.
- 5 19. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 18, caracterizado porque comprende además añadir un compuesto de boro, preferiblemente bórax decahidrato.
20. Procedimiento según la reivindicación 19 caracterizado porque se añade, basado en peso seco, 0,1-3,5%, preferiblemente 1,5-2,5%, más preferiblemente 1,2-1,7% de compuesto de boro.
- 10 21. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 20, caracterizado porque los almidones portador y secundario se mezclan con el agua antes de que se añadan el álcali y/o compuesto de boro.
22. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 21, caracterizado porque el agua se precalienta a 20-60°C, preferiblemente 30-50°C, más preferiblemente 35-45°C, más preferiblemente 40-45°C.
- 15 23. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 22, caracterizado porque el almidón portador, almidón secundario, álcali y agua se mezclan durante 10 minutos a 1 hora, preferiblemente durante 20-40 minutos, más preferiblemente durante 30 minutos aproximadamente.
24. Adhesivo preparado según el procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 15-23.
25. Adhesivo según la reivindicación 24, en donde el adhesivo tiene una sustancia seca total de 15 a 40% en peso.
26. Adhesivo según la reivindicación 24 ó reivindicación 25 para usar en procesos de corrugación y/o papel.
27. Materiales de cartón preparados usando el adhesivo de una cualquiera de las reivindicaciones 24 a 26.

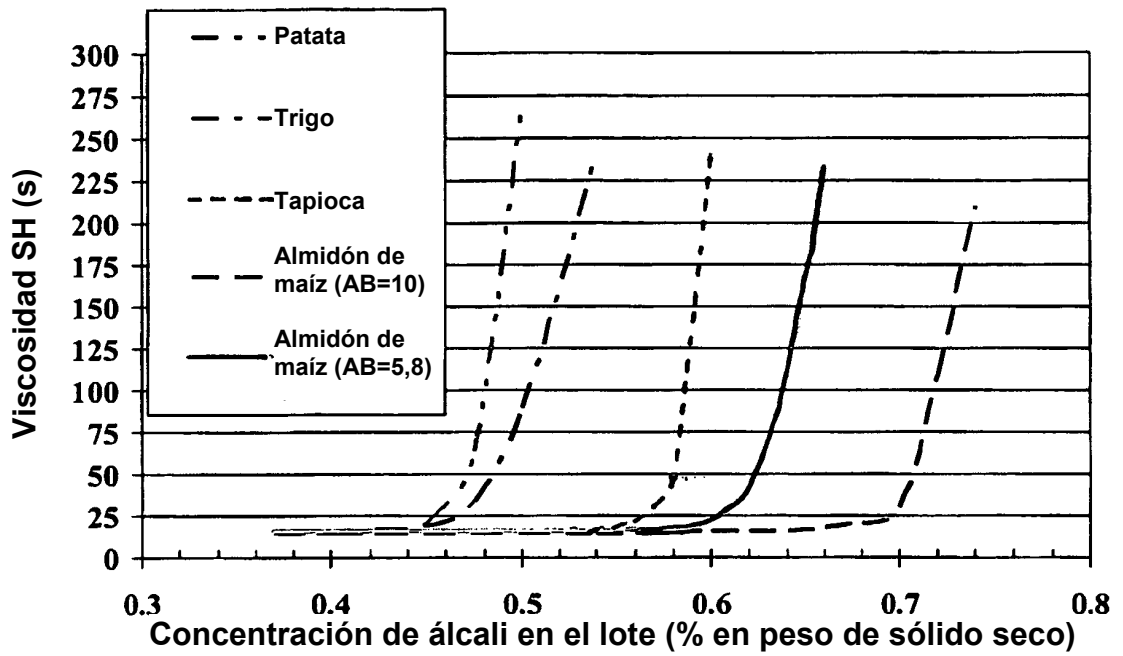


Figura 1: Sensibilidad a los álcalis de diferentes almidones a 25°C

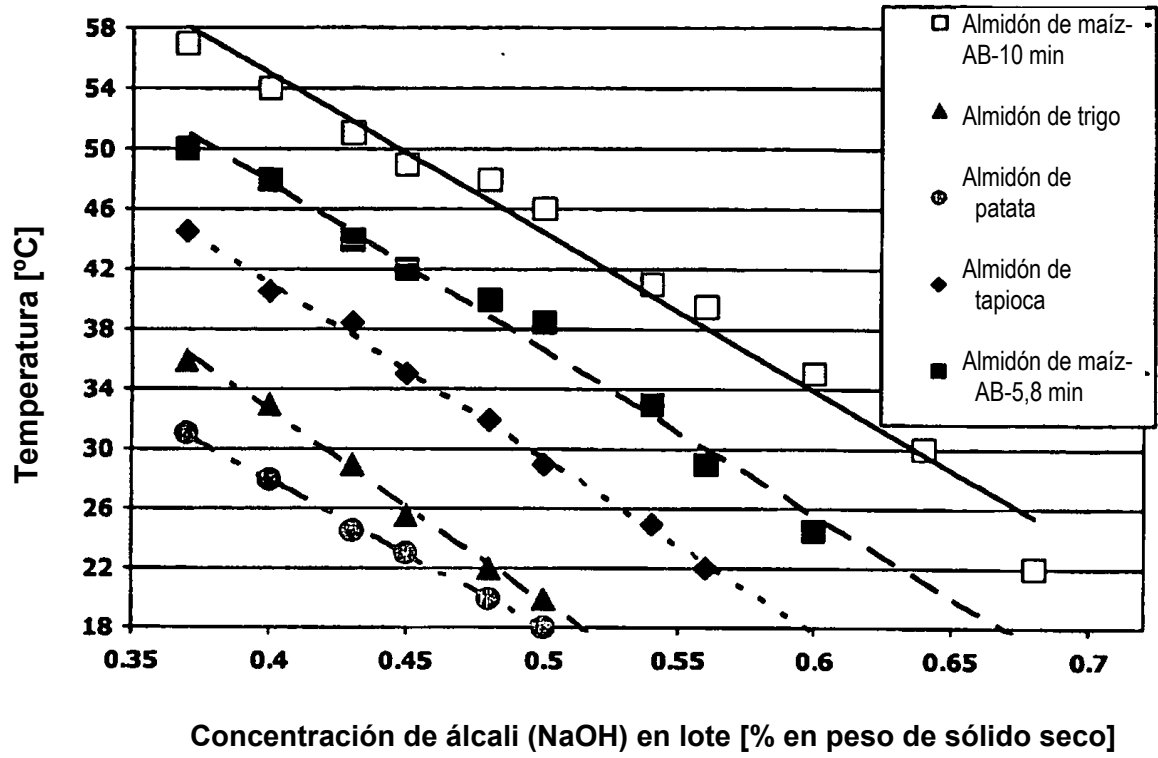


Figura 2: Sensibilidad a los álcalis de diferentes almidones a temperatura y concentración alcalina variable

Alcali Brabender de almidón de trigo y de maíz
 [bajo las mismas condiciones (50 ml de NaOH 1n)]

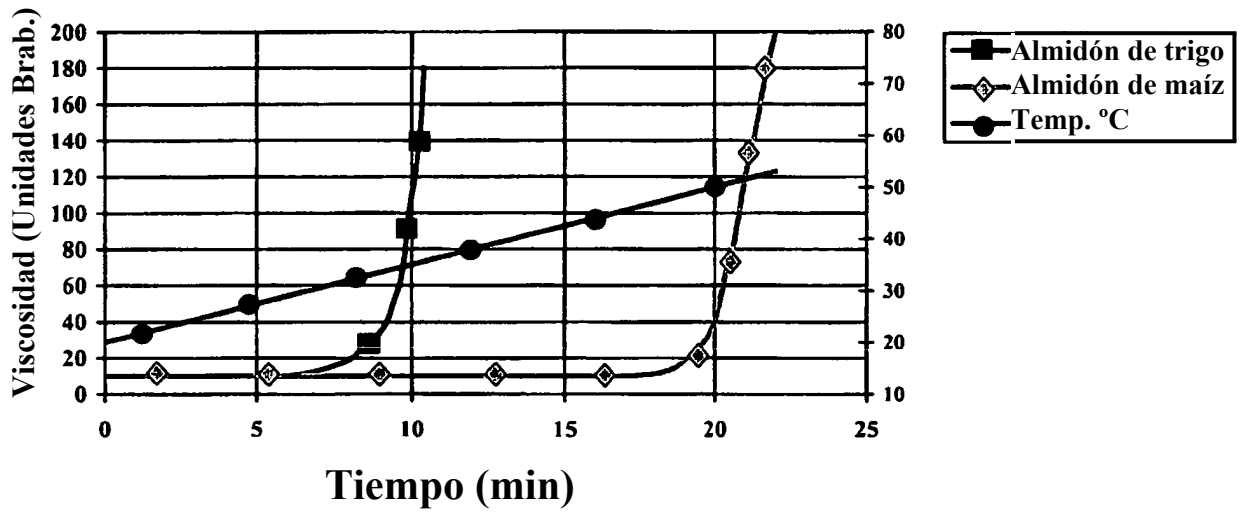


Figura 3: Determinación de valores alcalinos Brabender de almidón de maíz y de trigo

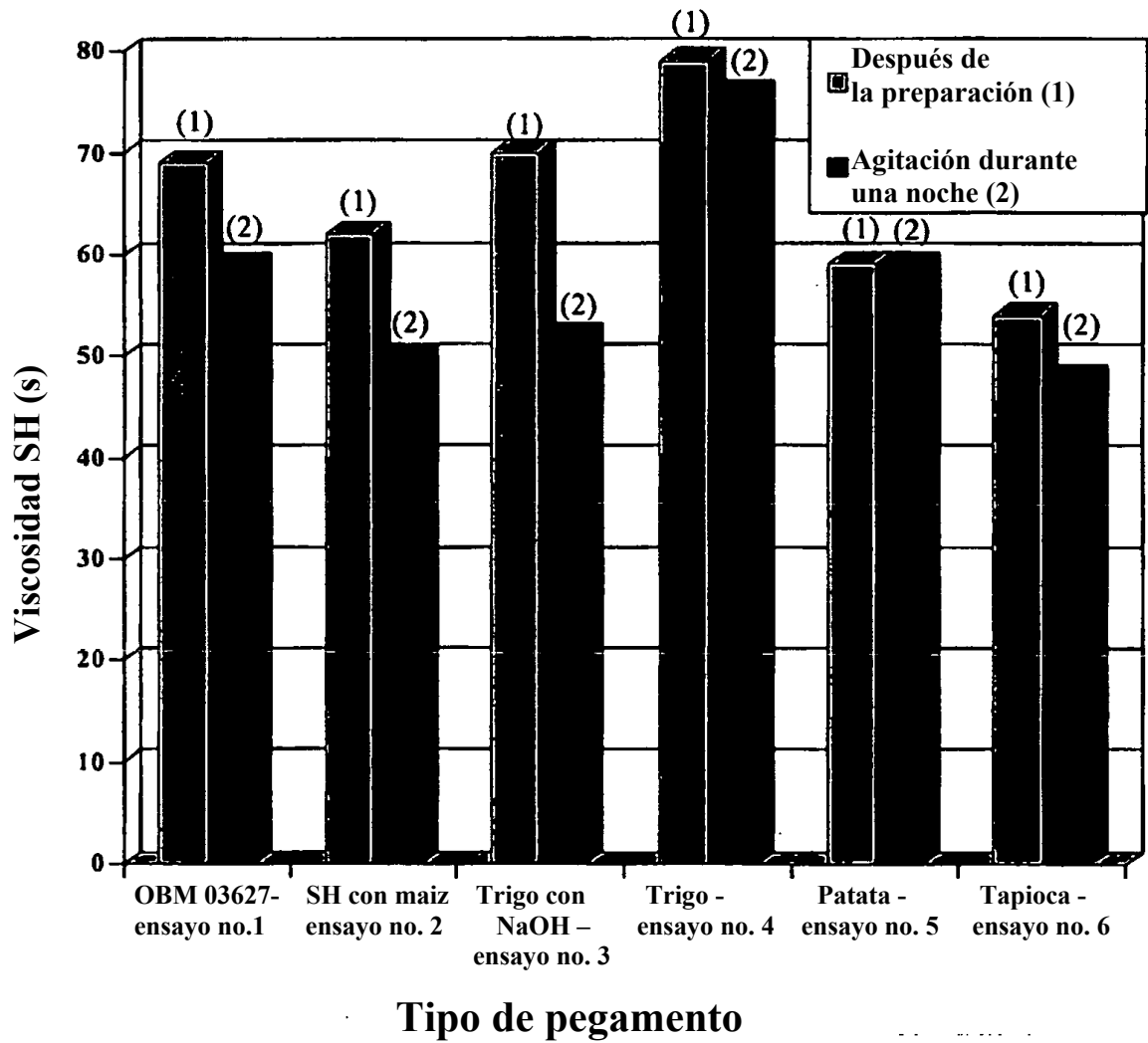


Figura 4: Características de adhesivos preparados según diferentes procedimientos

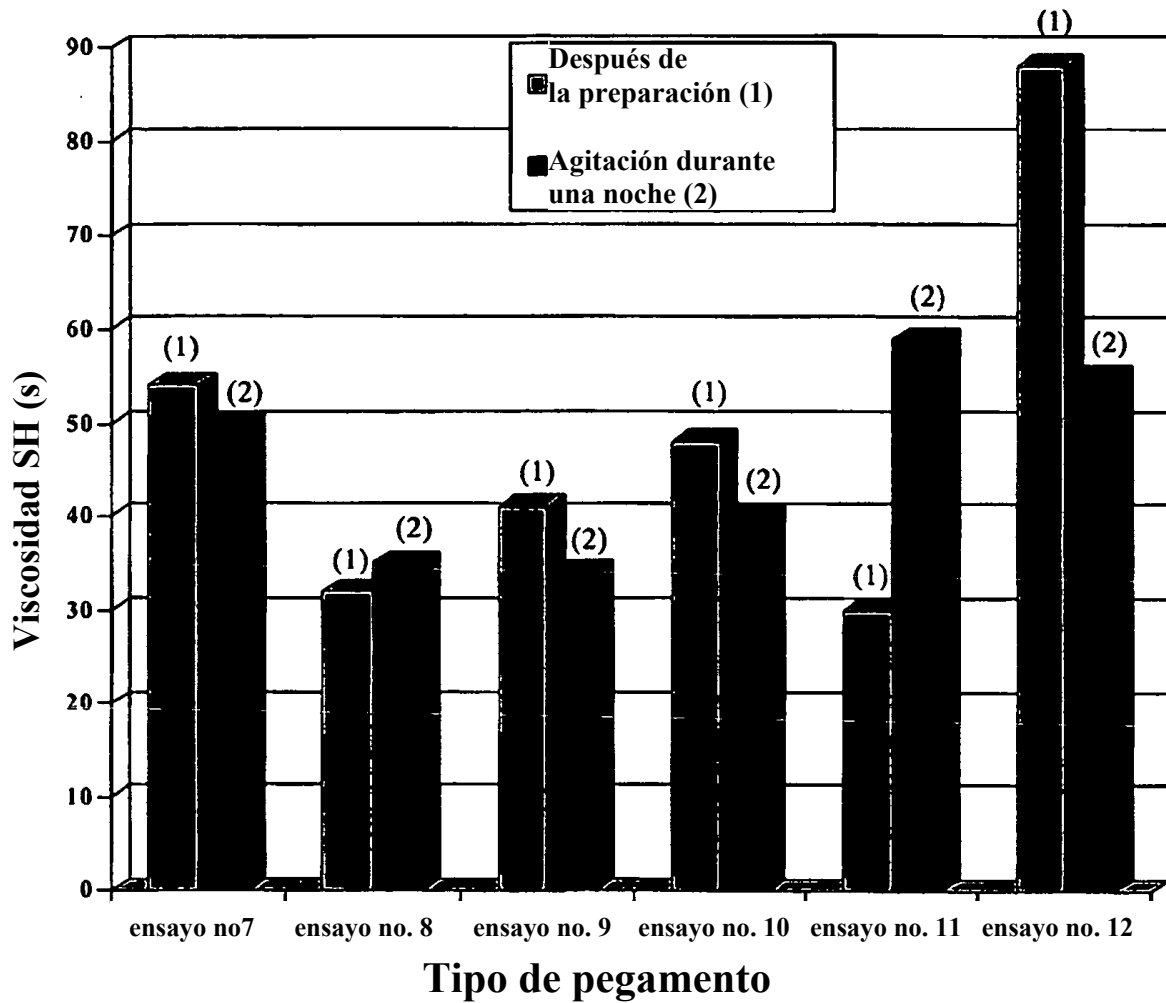


Figura 5: Características de adhesivos preparados según diferentes procedimientos

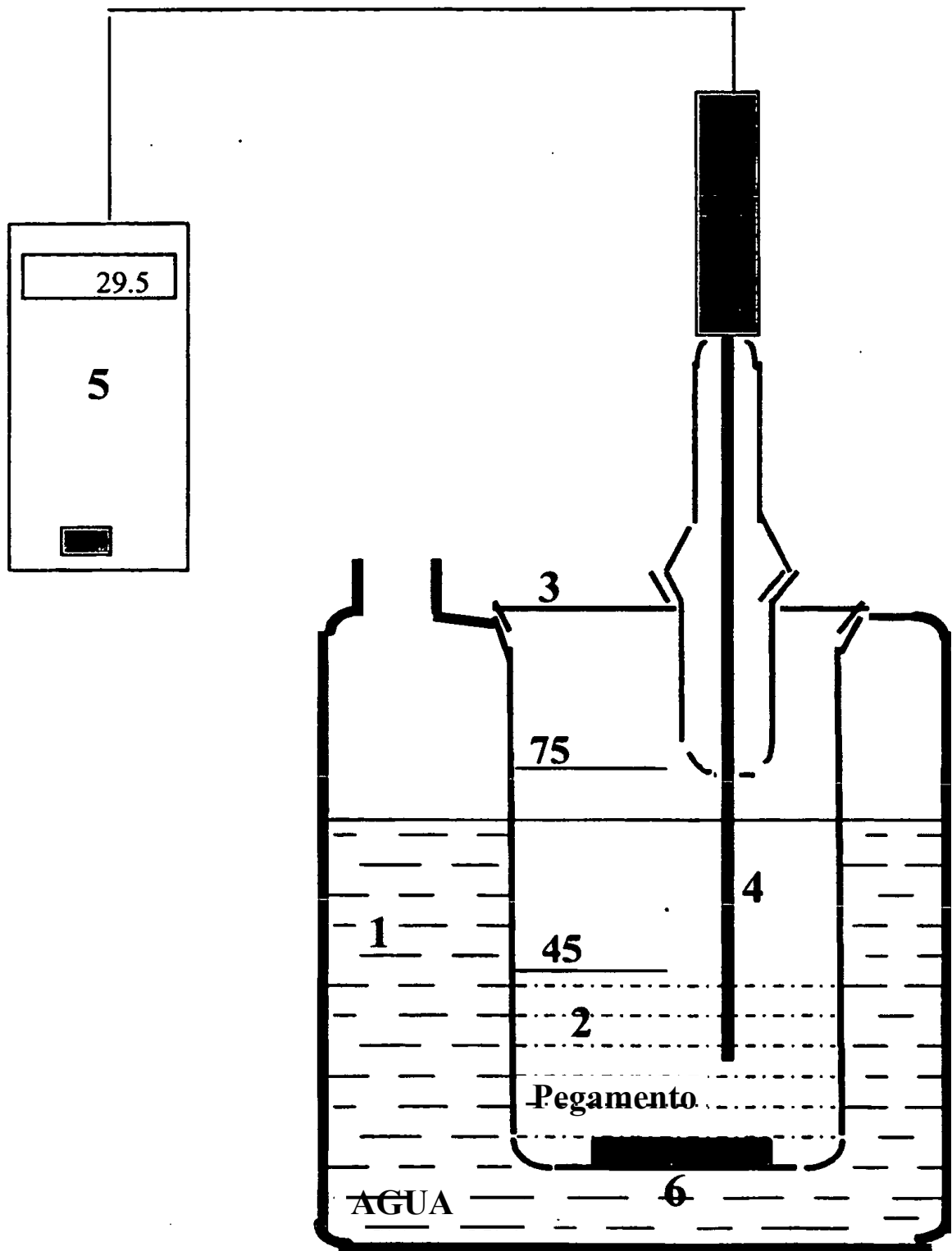


Figura 6: Aparato para determinación de puntos de gelificación