

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 424 839**

51 Int. Cl.:

**C09J 103/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.10.2003 E 03778453 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.05.2013 EP 1558690**

54 Título: **Composición adhesiva acuosa basada en almidón de leguminosas**

30 Prioridad:

**06.11.2002 FR 0213910**

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

**09.10.2013**

73 Titular/es:

**ROQUETTE FRÈRES (100.0%)  
62136 Lestrem, FR**

72 Inventor/es:

**GOMBERT, HERVÉ;  
LADRET, MARIKA;  
CORRIETTE, PASCAL;  
HOUZE, RÉGIS y  
BOUXIN, CHRISTIAN**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 424 839 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).

## DESCRIPCIÓN

Composición adhesiva acuosa basada en almidón de leguminosas

La presente invención se refiere a nuevas composiciones adhesivas acuosas elaboradas esencialmente a partir de almidones de leguminosas.

- 5 La invención se refiere más particularmente a nuevas composiciones adhesivas acuosas basadas en almidón de leguminosas especialmente concebidas para la fabricación de cartones corrugados.

Se dirige también a un procedimiento de preparación de cartón corrugado que recurre a dichas composiciones constituidas esencialmente por almidón de leguminosas en la parte primaria y/o secundaria.

Se refiere también al cartón corrugado así obtenido.

- 10 Se entiende por "almidón", en el sentido de la presente invención, cualquier clase de almidón, en particular de cualquier origen, incluyendo los almidones de cereales como el de trigo y los almidones de tubérculos. Los almidones según la invención pueden tener diferentes grados de pureza, especialmente los almidones que presentan una riqueza en almidón elevada, en particular superior al 90% (seco/seco), al mismo tiempo que un contenido muy bajo, por ejemplo inferior al 1% (seco/seco) de materiales coloidales y residuos fibrosos.

- 15 Preferiblemente, la riqueza en almidón es superior al 95%, más preferiblemente superior al 98% (seco/seco).

Al mismo tiempo, el contenido de proteínas es bajo, o sea inferior al 1%, de preferencia inferior al 0,5%, más preferiblemente comprendido entre 0,1 y 0,35% (seco/seco).

Los almidones utilizados según la invención pueden estar en su estado nativo o bien en estado modificado.

- 20 Se entiende más particularmente por "leguminosas", en el sentido de la presente invención, la familia de las papilionáceas, cuyos representantes más importantes son judía, guisante, lenteja, haba, alfalfa, trébol y altramuç.

Se entiende por "almidón de leguminosas", en el sentido de la presente invención, los almidones extraídos de leguminosas y, en particular, de guisante, que presentan especialmente una riqueza en almidón elevada, en particular superior al 90% (seco/seco), a mismo tiempo que un contenido muy bajo, por ejemplo inferior al 1% (seco/seco) de materiales coloidales y residuos fibrosos.

- 25 Preferiblemente, la riqueza en almidón es superior al 95%, más preferiblemente superior al 98% (seco/seco).

Al mismo tiempo, el contenido de proteínas es bajo, o sea inferior al 1%, con preferencia inferior al 0,5%, más preferiblemente comprendido entre 0,1 y 0,35% (seco/seco).

- 30 Se entiende por "composiciones adhesivas acuosas", en el sentido de la presente invención, cualquier composición adhesiva acuosa destinada especialmente a la confección de cartones corrugados, que incluye una parte de almidón solubilizado, presentando dicho soporte o parte primaria propiedades de suspensión suficientes, especialmente frente al almidón granular, y una parte de almidón no solubilizado y/o solamente hidratado que se encuentra en estado de gránulos insolubles y/o de gránulos al menos parcialmente hinchados, igualmente llamada parte secundaria.

- 35 Por ejemplo, dichas composiciones que recurren, en la parte secundaria, a un almidón en estado de gránulos insolubles, se elaboran lo más frecuentemente según los principios conocidos por el experto en la materia con el nombre de "procedimiento de Stein-Hall".

- 40 En virtud de las reglas que caracterizan dicho procedimiento, se presentan al menos un almidón, agua y un agente alcalino. Se calienta todo, por ejemplo moderadamente en cubeta abierta y con vapor vivo, o más fuertemente mediante un digestor continuo, de forma que se obtenga una solución coloidal alcalina que presenta especialmente características reológicas y la capacidad de mantener en suspensión las partículas insolubles y/o solamente hidratadas adaptadas.

Este procedimiento constituye un modo de preparación de la parte llamada "primaria" o "soporte".

- 45 Según otras reglas del procedimiento de "Stein-Hall", se prepara a la temperatura de alimentación del agua una dispersión que reúne al menos agua y almidón granular. Lo más a menudo, se les asocia un derivado de boro, corrientemente bórax. La leche obtenida constituye la parte "secundaria".

Se procede a un mezclado cuidadoso de las partes primaria y secundaria según diversas modalidades, por ejemplo procedimientos continuos o discontinuos.

Según un procedimiento semejante, es posible añadir sucesivamente a la parte primaria agua y almidón granular, y lo más frecuentemente, bórax.

Este procedimiento de "Stein-Hall" es el más antiguo. Aún muy extendido, permite la preparación de composiciones acuosas de adhesivos cuyo extracto seco final, parámetro esencial, varía en la práctica normal entre 20 y más de 30%.

- 5 Otro procedimiento, que incluye una parte primaria con almidón solubilizado y una parte secundaria con almidón en forma de gránulos insolubles, es conocido con el nombre de procedimiento "PRISTIM®" (patente europea EP 0.229.741, a nombre de la solicitante). En el marco de este procedimiento, la parte primaria o soporte se prepara mediante un notable aumento de la temperatura y sin agente alcalino.

Según aún otro procedimiento, conocido con el nombre de procedimiento "Minocar", se asocia la parte primaria con una dispersión de almidón parcialmente hinchado (patente europea EP 0.038.627).

- 10 Cualquiera que sea el medio elegido que permita acceder a la existencia de las partes primaria y secundaria, la evolución tecnológica de los materiales ha conducido al experto en la materia a orientarse hacia composiciones adhesivas acuosas de extractos secos elevados.

Dicho planteamiento ofrece el interés de reducir la cantidad de agua para evaporar y de alcanzar un equilibrio calórico más favorable.

- 15 El procedimiento de "Stein-Hall" se ha rechazado especialmente de esta forma en numerosas patentes. Se pueden citar:

- la patente francesa FR 2.386.593 que reivindica composiciones adhesivas que presentan un extracto seco comprendido entre 10 y 40% en peso,

- 20 - la patente europea EP 0376301 que reivindica composiciones particulares cuyos materiales secos pueden llegar hasta un 60%,

- la patente US 4.787.937 que reivindica una composición adhesiva en que un almidón rico en amilosa participa en el soporte, y una fécula de mandioca en la parte secundaria.

Se comprueba que numerosos planteamientos basados en el aumento del extracto seco de la composición adhesiva se basan en la utilización mayoritaria de almidón de maíz, eventualmente de almidón de trigo.

- 25 En el marco de estas diferentes soluciones, la riqueza en amilosa en almidón de la parte primaria puede ser muy variable, o sea convencionalmente de 20 a 28% de amilosa, o mucho más elevada y pudiendo alcanzar un 70% o más.

En contraposición, solo las patentes europeas EP 0627477 y EP 0849342 prevén el uso de un almidón que presenta un contenido de amilosa elevado para la parte secundaria.

- 30 Para la primera, el almidón modificado contiene al menos un 40%, preferiblemente un 50%, de amilosa. En la segunda, el almidón contiene más de un 60% de amilosa.

Otra solución atrayente consiste en utilizar la fécula de patata en la parte secundaria, esté modificada o no.

- 35 Si dichas formulaciones presentan el interés del "doble beso" (facultad de despegar/volver a pegar), es absolutamente imperativo prever, para la parte primaria o soporte, un material amiláceo distinto de los obtenidos de fécula de patata.

Efectivamente, la fécula de patata solubilizada no posee, a los extractos secos considerados, esté modificada o no, química o físicamente, la capacidad suficiente de mantener en suspensión los gránulos de material amiláceo de la parte secundaria, cualquiera que sea su naturaleza, especialmente si esta es a su vez fécula de patata nativa.

- 40 Este aspecto tiene como consecuencia directa la necesidad, para estas composiciones, de proporcionar al menos dos materiales amiláceos diferentes lo que, en el marco de las instalaciones actuales de recepción y preparación, especialmente continuas, constituye un inconveniente importante para su utilización.

En otro plano, se comprueba que el abastecimiento de fécula de patata se vuelve difícil, esencialmente por los costes de extracción así como por la reglamentación que se le aplica.

- 45 Comparativamente, entre las diversas fuentes de materiales amiláceos, las constituidas por almidones de leguminosas, especialmente de guisante, pueden considerarse como fácilmente accesibles en buenas condiciones, en particular económicas.

La patente US 4.942.191 se interesaba ya en la participación de harinas de guisante en la formulación de colas industriales que incluyen resinas formoladas, especialmente destinadas a la fabricación de materiales contrachapados.

- 50 La patente US 4.587.332 reivindica esencialmente un almidón de trigo llamado "B", conocido también por el experto

en la materia con la denominación “almidón segundo”, de viscosidad reducida, especialmente obtenido por hidrólisis, pero describe también un almidón de guisante modificado, sujeto a los mismos requisitos de viscosidad. El almidón de guisante postulado presenta una cierta riqueza en sustancias coloidales y proteínas.

5 Se reivindica a continuación, en esta patente, la contribución del almidón de trigo segundo (fracción b) modificado preferiblemente, o del almidón de guisante modificado, en la parte primaria de una composición adhesiva para cartones corrugados, así como los cartones corrugados obtenidos.

Sobre bases relativamente similares, la patente europea EP 0627478 examina, en su descripción, la participación, entre otros almidones, de almidones de guisante en la parte primaria o soporte, pero solos; se consideran almidones que presentan una riqueza en amilosa muy elevada, superior al 60%, preferiblemente superior al 70%.

10 Con un espíritu similar, la patente europea EP 0849342 reivindica la intervención, esta vez en la parte secundaria, de un almidón cuya riqueza en amilosa es superior al 60%, y de tal forma que el contenido de amilosa, calculado con relación al almidón total, sea al menos del 15%. Se menciona también, en dicho contexto, la fuente de dichos almidones que puede constituir el guisante.

15 La patente EP 0627477 reivindica, a su vez, la participación en la parte secundaria de un almidón cuya riqueza de amilosa permanece elevada, o sea superior al 40%, preferiblemente 50%, almidón para el que se requiere obligatoriamente una modificación química, especialmente por oxidación, hidrólisis, esterificación u otra, para permitir un encolado en bruto o “pegajosidad” conveniente, así como una velocidad de la máquina susceptible de aumentarse. Se precisa especialmente, mediante la cita de las enseñanzas de la patente US 3.532.648, que un  
20 aporte, incluso parcial, a la parte secundaria de un almidón no transformado cuya riqueza en amilosa sea superior al 35%, permite mejorar la resistencia al agua, pero está acompañado por una reducción de la velocidad de la máquina, incompatible con las exigencias actuales.

Sobre las diferentes bases enunciadas anteriormente, se ha podido comprobar que el aumento del material seco constituye un medio que ha mostrado sus límites en las operaciones de ensamblado de materiales modernos. Aunque estos límites demostrados son variables según los materiales utilizados, no son menos reales por ello y  
25 constituyen inconvenientes tanto se trate de manifestaciones en la realización de la parte de soporte, en la preparación de la composición adhesiva en su conjunto, en sus características reológicas, en su comportamiento en la máquina, criterio tanto más importante cuanto sea dicha máquina rápida, o en los rendimientos que permita.

Hace falta considerar efectivamente que la calidad de los encolados depende, a la vez, de las velocidades de las máquinas y de las características y propiedades de la composición adhesiva.

30 Al volverse exigentes los criterios relativos a la viscosidad o a la reología, las características de las composiciones a que se refieren deben evolucionar de forma estricta para una circulación satisfactoria de la composición adhesiva en los diferentes elementos materiales, operativos o de almacenamiento.

En particular, la evolución de las características reológicas debe ser suficientemente baja para que la composición adhesiva conserve una viscosidad conveniente, necesaria para su buena colocación sobre la vértice de la  
35 acanaladura, así como un enganche adecuado sobre el papel, especialmente mediante una penetración adaptada.

Más aún, para el experto en la materia, las necesidades de encolado denominado “en bruto” o “instantáneo” o también “pegajosidad” son particularmente imperiosas por el hecho del aumento de las velocidades y de la  
reducción del tiempo de mantenimiento de la temperatura y presión.

40 El experto en la materia es tanto más sensible a estos aspectos cuanto que desea también reducir los costes energéticos.

Estas consideraciones adquieren un carácter más agudo cuando la fabricación referida se revela difícil. Se puede considerar efectivamente, en cualquier generalidad, que la fabricación del cartón llamado “de una cara” (SF) o “de  
doble cara” (DF) no entraña dificultades importantes y que, en contraposición, la de los cartones “dobles-dobles” (DD) o “de triple acanaladura”, de microacanaladuras y/o cartones pesados incluye numerosas dificultades.

45 En este examen, se puede concluir que el experto en la materia no dispone actualmente de medios que conduzcan a composiciones adhesivas capaces de satisfacer todas las exigencias generadas por las necesidades de un buen funcionamiento en máquinas modernas de ensamblado, especialmente de alta rapidez, que sean a la vez:

- sencillos, con respecto a la importancia atribuida a la reducción del número de materiales, hasta la unicidad del material amiláceo, especialmente en el marco de instalaciones de preparación automáticas y/o continuas,

50 - poco costosos o, al menos, de costes reducidos, en comparación con los inherentes, por ejemplo, a la utilización de fécula de patata,

- libres en términos de abastecimiento y reglamentación,

- eficientes, al comprobarse los límites revelados por el almidón de maíz, incluso rico en amilosa, en particular por la

elevación de material seco.

Más aún, los fabricantes de cartones corrugados se enfrentan, corrientemente, a obligaciones relativas a cartones corrugados que presentan resistencia al agua. Disponen, para estos cuadernos de cargas particulares, de fórmulas adaptadas que comprenden resinas y materiales amiláceos particulares, abastecidos con este único fin, que multiplican el número de productos amiláceos.

Este aspecto reviste un carácter de incoherencia en la medida en que el abastecimiento múltiple se enfrenta a una producción de cartones corrugados resistentes al agua a menudo minoritaria, en términos de cantidades y proporciones, ante las producciones tradicionales muy mayoritarias.

Se añade un problema industrial importante y prioritario, que consiste en integrar las necesidades de salubridad y salud pública con el rendimiento global de los cartones resistentes al agua. La problemática es grave por el hecho de que esta propiedad se garantiza corrientemente por el uso de resinas formoladas. Se adquiere afortunadamente gracias a resinas formoladas que presentan cantidades de formol libre cada vez menores, permitiendo limitar sensiblemente las emisiones.

Se comprueba que, bajo esta óptica, las resinas pobres en formol libre son relativamente numerosas en el mercado. La elección puede guiarse especialmente por la naturaleza de la materia prima, sin que pueda esperarse eliminar los inconvenientes.

Aunque el cuidado permanente aportado ha permitido reducir muy sensiblemente el nivel de emisiones, la importancia y la gravedad de los daños sobre la salud son tales que todos desean su desaparición pura y dura.

Desde este punto de vista, y de manera bastante general, el experto en la materia todavía no ha aprendido a prescindir de estas resinas, en la medida en que las soluciones que se le proponen son poco numerosas.

Con este espíritu de supresión, se recuerdan las patentes europeas EP 0.627.477, EP 0.627.478 y EP 0.849.342, ya citadas, que proponen la elaboración de composiciones adhesivas que no incluyen derivados formolados.

Pero, aunque tengan el mérito de proposiciones preocupadas por la salud de los manipuladores y consumidores, solo lo logran al precio de inconvenientes importantes:

- El del coste: efectivamente, la patente europea EP 0627477 propone la utilización de un almidón rico en amilosa (contenido al menos igual al 40%) para el que la modificación química, paso obligado, es costosa. Los ejemplos consideran además, esencialmente, un almidón de maíz cuya riqueza en amilosa es de aproximadamente el 50%, materia prima que intensifica el coste, esto en el marco del almidón secundario, fracción mayoritaria en gran medida de la totalidad del almidón.

Las patentes EP 0627478 y EP 0849342 describen la utilización de almidones cuya riqueza en amilosa es superior al 60%, procedentes de plantas particulares que abarcan un genotipo favorable a la producción de amilosa. Estas plantas, maíz, guisante, cebada o arroz, requieren un cultivo particular pesado, complejo y costoso.

- El del abastecimiento: las patentes europeas referidas no describen expresamente la unicidad de la materia prima. Efectivamente, las diferentes reivindicaciones principales se refieren a uno u otro de los componentes de la parte primaria o de la parte secundaria, que participan en la heterogeneidad de los materiales, o la fomentan.

- El de los rendimientos: el criterio expuesto para deducir la conformidad de la composición adhesiva frente a la resistencia al agua está constituido por el ensayo llamado de "resistencia del encolado" húmedo, ensayo que no corresponde forzosamente a los criterios utilizados en otras regiones del mundo, especialmente en Europa, en que existe una norma europea que se aplica y se expresa en forma de la prueba "FEFCO n° 9", ni a su rigor.

A la vista de estos aspectos, la compañía solicitante considera que dichos patentes solo son la expresión de soluciones parciales e imperfectas del problema planteado.

De forma sintética, se puede afirmar que existe una primera necesidad de poner a disposición composiciones acuosas adhesivas que puedan satisfacer todas las exigencias presentadas por los materiales modernos, especialmente en términos de reología y rendimientos, que sean sencillas de emplear y que sean de un coste razonable y, al mismo tiempo, fáciles de acceder en términos de abastecimiento y reglamentación.

Existe una segunda necesidad de elaborar composiciones adhesivas susceptibles de desarrollar juntas encoladas resistentes al agua que recurran a la misma materia prima, con la esperanza de unicidad total del abastecimiento y, al mismo tiempo, respetuosas del ambiente y la salud pública.

Así puso, es mérito de la solicitante haber establecido que dichas composiciones, que responden al conjunto de estos requisitos, pueden elaborarse a partir de almidones de leguminosas, especialmente de almidones de guisante, en el sentido de la presente invención.

En otros términos, la presente invención se refiere a nuevas composiciones acuosas adhesivas perfectamente

adaptadas a máquinas que prevén un desarrollo rápido del encolado.

5 Se dirige también a la mejora de las características denominadas de encolado en bruto, del desarrollo del encolado sobre dichas máquinas consideradas rápidas, de la calidad del ensamblado, especialmente en términos de resistencia de la junta encolada, así como otras ligadas, por ejemplo, del comportamiento del cartón corrugado realizado por corte frontal de la máquina de ensamblado, de la facilidad de conformado o también de la permanencia de los encolados y de las formas.

Se refiere también a composiciones adhesivas particulares aptas para la realización de ensamblados resistentes al agua.

10 Más precisamente, una composición adhesiva según la invención, que satisface la primera serie de requisitos respecto a las exigencias de los materiales modernos, especialmente en términos de reología y rendimientos, se caracteriza porque comprende una dispersión acuosa que presenta una parte primaria, constituida esencialmente por un almidón solubilizado, y una parte secundaria que incluye esencialmente un almidón que se encuentra en estado de gránulos insolubles y/o de gránulos al menos parcialmente hinchados, en la que el almidón de la parte  
15 primaria comprende un almidón elegido del grupo constituido por los almidones de leguminosas nativos y modificados, los almidones de cereales nativos y modificados y los almidones de tubérculos nativos y modificados, solos o mezclados entre ellos.

20 Ventajosamente según la invención, cuando el almidón de la parte primaria comprende un almidón de leguminosas, el almidón de la parte secundaria se elige entonces del grupo constituido por almidones de leguminosas nativos, almidones de cereales y tubérculos nativos y modificados que tengan preferiblemente un contenido de amilosa inferior al 35% (preferiblemente de 30%, más preferiblemente de 27%, más preferiblemente aún de 25%) solos o mezclados entre ellos.

De forma igualmente ventajosa según la invención, cuando el almidón de la parte primaria es un almidón de cereales o de tubérculos nativo o modificado, el almidón de la parte secundaria comprende al menos un almidón de leguminosas nativo.

25 Ventajosamente según la invención, dichos almidones de leguminosas presentan por otro lado una pureza superior al 90%, de preferencia superior al 95%, y más preferiblemente aún superior al 98%, al mismo tiempo que contenidos inferiores al 1% (seco/seco) de materiales coloidales y/o residuos fibrosos, y inferiores al 1% (seco/seco) de proteínas, y un contenido de amilosa comprendido entre 30 y 52% (seco/seco).

30 Este contenido es especialmente superior al 30,5%, de preferencia superior al 31% y especialmente inferior al 45%, de preferencia inferior al 40%. Está comprendido ventajosamente entre 31,5 y 39,5%.

35 La invención se refiere igualmente a una composición adhesiva caracterizada porque comprende una dispersión acuosa que presenta una parte primaria, constituida esencialmente por un almidón gelatinizado, y una parte secundaria que incluye esencialmente un almidón no gelatinizado y/o un almidón hinchado, en la que el almidón de la parte secundaria es un almidón de leguminosas nativo y el almidón de la parte primaria es eventualmente un almidón de leguminosas nativo o modificado.

Ventajosamente según la invención, dichos almidones presentan una pureza elevada, superior al 90%, de preferencia superior al 95%, más ventajosamente aún superior al 98%, al mismo tiempo que contenidos bajos, por ejemplo y respectivamente, inferior al 1% (seco/seco) de materiales coloidales y residuos fibrosos, e inferior al 1% de proteínas, y un contenido de amilosa comprendido entre 30 y 52%.

40 Este contenido es especialmente superior al 30,5%, de preferencia superior al 31% y especialmente inferior al 45%, de preferencia inferior al 40%. Está comprendido ventajosamente entre 31,5 y 39,5%.

45 De preferencia, dicha composición comprende entre 10 y 40% en peso de almidón de leguminosas y entre 0,3 y 5% en peso de una sustancia alcalina, expresándose estos porcentajes con relación a la totalidad de dicha composición. Comprende además, ventajosamente, entre 0,01 y 5%, en peso con relación al almidón total, de bórax o de cualquier otro compuesto químico portador de boro.

Más aún, una composición adhesiva según la invención y que responda a un conjunto de requisitos tanto en términos de exigencias elevadas ligadas a los materiales modernos como en términos de resistencia al agua, se caracteriza porque comprende una cantidad eficaz de una resina elegida del grupo constituido por resinas formoladas y resinas sintéticas no formoladas.

50 Según otra variante, una composición adhesiva según la invención que satisfaga los criterios de resistencia al agua, pero también de higiene y salubridad pública, se caracteriza porque, de preferencia, está exenta de resina formolada o incluso de resina sintética, y comprende una cantidad eficaz de un agente químico elegido entre los sulfatos, especialmente de cinc, aluminio o cobre, los compuestos portadores de circonio o fosfato de diamonio.

Se entiende aquí por "cantidad eficaz" una cantidad de resina o de agente químico al menos igual a la que permite a

dicha composición adhesiva conferir al cartón corrugado final buenas propiedades de resistencia al agua según el ensayo FEFCO n°9.

5 Es también mérito de la solicitante proponer un procedimiento de preparación de cartón corrugado adaptado a dichas composiciones, caracterizado porque comprende al menos una vez las etapas consistentes en distribuir la composición adhesiva según la invención sobre los vértices de las acanaladuras de una banda de papel preformada, aplicar un papel o cartón plano sobre los vértices de las acanaladuras así revestidas y proceder al secado.

10 Es así sencillo, mediante el uso de composiciones según la invención y con medios adaptados, confeccionar cartones corrugados que satisfagan las exigencias de la industria, incluyendo para la preparación de cartones a menudo definidos y conocidos por el experto en la materia con las denominaciones de cartones “de doble cara”, “de triple acanaladura” o cartones llamados pesados, o bien de gramaje (masa por metro cuadrado) elevada o también que presentan un número de acanaladuras superior a 3 y/o microacanaladuras.

15 En otros términos, el almidón de leguminosas, más particularmente de guisante, constituye en el sentido de la invención, como se desea, un medio simple, especialmente por la unicidad permitida de material amiláceo, poco costoso, fácilmente abastecido, exento de una reglamentación estricta y eficaz ya que, en el marco de las formulaciones adaptadas, dicho almidón de leguminosas, y más particularmente de guisante, representa una proporción significativa del material amiláceo presente en la composición adhesiva.

20 Es también mérito de la solicitante haber comprobado que, de forma sorprendente e inesperada, los objetivos de resistencia al agua de las juntas encoladas ligadas a la utilización de resinas pobres en formol libre, o en ausencia total de resina formolada, e incluso de cualquier resina de reticulación o intrínsecamente hidrófoba, pueden alcanzarse de forma satisfactoria por el uso de composiciones adhesivas concebidas basándose esencialmente en almidones de leguminosas, más particularmente de almidones de guisante.

Más particularmente, según si contienen una reina formolada o no, un agente de resistencia al agua no sintético y no formolado elegido juiciosamente, son susceptibles de responder a las exigencias particulares de resistencia y no dañar el medio ambiente, ni perjudicar las condiciones de higiene y salubridad.

25 Se ha comprobado además que todos los almidones de leguminosas utilizables según la invención podían convenir para dichas formulaciones.

Más específicamente, se ha podido observar que un almidón de guisante cuya riqueza en amilosa sea inferior al 52%, de preferencia inferior al 45%, utilizado en la parte primaria, contribuía a mejorar sensiblemente las propiedades reológicas de la composición adhesiva.

30 De la misma manera, el uso de un almidón de guisante cuya riqueza en amilosa sea inferior al 52%, de preferencia inferior al 45%, en la parte secundaria total o parcialmente, permite mejorar sensiblemente la “pegajosidad”, el encolado llamado “en bruto”, la velocidad de desarrollo del encolado y la calidad de dicho encolado.

35 Se ha comprobado así que el hecho de prever un almidón de leguminosas, más particularmente un almidón de guisante, tanto como parte primaria como secundaria de la composición adhesiva según la invención tiene como efecto actuar de forma muy positiva sobre el conjunto de criterios enunciados anteriormente, o sea mejorar el conjunto de parámetros de funcionamiento así como todas las características útiles para cartones corrugados.

La solicitante considera por otro lado que es perfectamente posible, para la mayor satisfacción del usuario, contentarse para la preparación de composiciones adhesivas según la invención con la utilización de almidones de guisante no modificados, en particular químicamente.

40 Sin embargo, está bien claro que los almidones de leguminosas modificados, eterificados, esterificados o reticulados especialmente pueden utilizarse en la parte primaria, sabiendo que su empleo no está justificado en la parte secundaria.

45 Efectivamente, estos materiales, que son normalmente de un coste más elevado, contrariamente a las enseñanzas de la patente US 5.454.863, son difícilmente justificables en la parte secundaria, en comparación con la ausencia de interés industrial ante los almidones de leguminosas nativos. En contraposición, encuentran justificación, dentro de la parte primaria, como una mejora suplementaria de las propiedades reológicas y la estabilidad de las colas, pero una ganancia en términos de encolado “en bruto”, de desarrollo de ese encolado, de calidad del encolado acabado y su resistencia, en comparación con las características desarrolladas por almidones no modificados.

50 Es también perfectamente posible utilizar almidones de guisante parcialmente oxidados o hidrolizados por la acción de al menos un ácido o una enzima, en particular para la elaboración de la parte primaria, de forma que se adapte la viscosidad o se aumente la concentración en la preparación. Otra solución ventajosa dirigida al mismo objetivo de ajuste de la viscosidad de la parte primaria, o de aumento de su concentración en la preparación y que permite por otro lado mantener el mismo material para las partes primaria y secundaria, consiste en preparar el soporte utilizando un dispositivo de cocción llamado “de vapor directo” para la disolución del almidón de la parte primaria, especialmente de forma continua.

55

Dichos dispositivos dirigidos a la reducción de la viscosidad tienen el mérito de permitir un aumento del material seco que, en el marco de la puesta a disposición del almidón de guisante, conduce a una capacidad de desarrollo del encolado más rápida sin que esto perjudique las características reológicas de las composiciones adhesivas referidas.

- 5 Son posibles otras operaciones de modificación tales como físicas como, por ejemplo, las operaciones térmicas conocidas por el experto en la materia con el nombre de "recocido" o "tratamiento con calor y humedad (HMT)", termomecánicas como pregelatinización en tambores secadores o extrusión.

- 10 De manera particularmente ventajosa, puede considerarse asociar el almidón de leguminosas, nativo o modificado, con al menos un agente plastificante elegido entre ácidos hidroxicarboxílicos, sus sales y derivados, especialmente entre lactatos y gluconatos, glicerina, etilenglicol, propilenglicol, polietilenglicoles (PEG), polipropilenglicoles (PPG) y, en particular, los representantes de estas dos familias que tengan una masa molecular inferior a 3.000, urea y/o nitratos.

Los índices de plastificante introducidos están preferiblemente comprendidos entre 0,1 y 20%, evaluados con relación al almidón, de preferencia comprendidos entre 1 y 15%, más de preferencia comprendidos entre 2 y 10%.

- 15 Un cierto número de materiales poliméricos polihidroxilados, que presentan generalmente altas viscosidades, conocidos para dichos usos como derivados de celulosa, alcoholes, polivinilo, poli(acetatos de vinilo) o polivinilpirrolidona pueden constituir un aporte complementario, especialmente a la parte primaria.

- 20 Los diferentes aspectos de la presente invención, relativos a la formulación y elaboración de composiciones adhesivas habituales, se describirán de forma más detallada con la ayuda de los ejemplos siguientes, que no son limitantes en modo alguno.

- 25 En otro plano, pero consiguientemente a las comprobaciones particularmente alentadoras realizadas a partir de la elaboración de dichas composiciones adhesivas enteramente formuladas con diferentes calidades de almidón de guisante que presentan índices de amilosa variables, especialmente comprendidos entre 30 y 52%, los trabajos realizados han encontrado, siempre con el interés principal de unicidad de la materia prima y el abastecimiento, un resultado con el estudio y la puesta a punto de fórmulas destinadas específicamente a la resistencia al agua.

Más precisamente, se ha observado que todos los almidones de leguminosas, y especialmente los almidones de guisante, podían convenir para este papel en el sentido de la presente invención, especialmente aquellos cuyo índice de amilosa está comprendido entre 30 y 52%, de preferencia comprendido entre 30,5 y 45%, más de preferencia entre 31 y 40%. Este índice está ventajosamente comprendido entre 31,5 y 39,5%.

- 30 La solicitante ha concluido que estas comprobaciones son sorprendentes e inesperadas y se oponen a los planteamientos seguidos hasta ahora con los almidones particularmente ricos en amilosa, especialmente almidones de maíz ricos en amilosa, en particular aquellos cuya riqueza es del orden del 70% o incluso más.

Aparte del contenido de amilosa, el material seco global de la composición adhesiva es un parámetro primordial para el nivel de prestaciones en términos de resistencia al agua.

- 35 Se ha comprobado que esta noción es tanto más importante en el caso de una composición adhesiva según la invención, elaborada a partir de almidones de leguminosas, especialmente de almidón de guisante y que, más particularmente en este caso, condiciona en gran medida el grado de resistencia al agua.

- 40 Más precisamente, sin resina formolada ni resina sintética de reticulación o intrínsecamente hidrófoba, sin intervención ya de ningún otro agente mejorante de la resistencia al agua, la solicitante considera que, para satisfacer las exigencias en términos de resistencia al agua, en particular las europeas traducidas por el ensayo FEFCO n° 9, es necesario utilizar, en el caso de elaboración a partir de almidón de leguminosas, más particularmente de almidón de guisante, una composición adhesiva cuyo material seco sea superior a aproximadamente 26%, de preferencia de al menos aproximadamente 28%.

- 45 En contraposición, y en comparación, se ha comprobado también que existían medios fácilmente accesibles y fáciles de emplear para obviar estas recomendaciones, medios que consisten en utilizar, de forma complementaria y en cantidades bajas, al precio de modificaciones mínimas de las fórmulas, agentes mejorantes de la resistencia al agua. Estos agentes se eligen, en particular, entre las sales como sulfatos, en particular de cinc, cobre o aluminio, fosfato de diamonio o también un compuesto portador de circonio.

- 50 El sulfato de aluminio, especialmente, es un producto fácilmente disponible. A menudo postulado en las patentes, utilizado en gran medida tanto en papelería como en cartonería, su intervención está justificada lo más a menudo por la necesidad de la presencia de iones Al+++ en la parte húmeda de la máquina de papel, para funciones conocidas tales como la corrección del pH que permiten, especialmente, la detención de una reacción enzimática (patente japonesa JP 49143) o el hinchamiento del almidón (patente US 3.487.033, por ejemplo), para el control de la viscosidad (patente US 3.622.388, por ejemplo) y a veces para una función muy particular como, por ejemplo, una acción de limpieza (patente US 4.018.959). Al mismo tiempo, su utilización no se ha sugerido sin embargo nunca

con los fines precisos de mejora de la resistencia al agua.

De forma aún más precisa, las adiciones de cantidades perfectamente razonables de una de estas sales elegidas juiciosamente permiten acceder, para muy buenos efectos de resistencia al agua respetando la norma europea, a composiciones cuyo material seco es solamente superior a aproximadamente 20%, de preferencia igual o superior a 22%.

Según una variante preferida de la invención, el agente mejorante de la resistencia al agua es sulfato de cinc.

De aún otra forma, sigue siendo posible utilizar, en el marco de la puesta a disposición de una composición adhesiva según la invención, las resinas añadidas corrientemente para la obtención de una resistencia al agua conveniente, tales como resinas formoladas como resinas de urea-formol, cetona-formol, resorcina-formol, fenol-formol o no formoladas, que presentan generalmente capacidad de puente y/o un carácter hidrófobo intrínseco.

Dentro de dicho contexto, se considera que es posible reducir sensiblemente, y en la mayoría de casos, la cantidad útil de dicha resina, cualquiera que sea su naturaleza, y/o reducir el material seco de la cola. Se pueden considerar también, de forma razonable, materiales secos de aprox. 24%, de preferencia superiores a este valor, especialmente iguales o superiores a 26%.

Se describirán de forma más detallada, con la ayuda de ejemplos que no son limitantes en modo alguno, los diferentes aspectos de la presente invención respecto a los medios accesibles para satisfacer las exigencias de resistencia al agua, especialmente europeas.

**Ejemplo 1:**

Se elabora una composición adhesiva según la invención, de tipo "Stein-Hall", a partir de un almidón de guisante que presenta una riqueza en almidón superior al 95%, un contenido de proteínas del 0,38% y de sustancias coloidales inferior al 1%.

La riqueza en amilosa de dicho almidón es del 36,7%.

Se conduce su elaboración de forma similar a la practicada corrientemente para la utilización única de almidón de trigo en las partes primaria y secundaria.

Se llega a fórmulas comparativas cuyos parámetros esenciales son los siguientes:

	Almidón de guisante	Almidón de trigo
<u>Parte primaria</u> : agua	450 ml	450 ml
Almidón	41 g	45 g
Calentamiento	45°C	45°C
Sosa pura y agua	4,5 g/10 ml	4,5 g/10 ml
Agitación	10 minutos	10 minutos
<u>Parte secundaria:</u>	675 ml	675 ml
Agua		
Almidón	332,5 g	330 g
Bórax	4 g	4 g
Agitación	10 minutos	10 minutos
Características		

## ES 2 424 839 T3

	Almidón de guisante	Almidón de trigo
Viscosidad de Lory	25 segundos	26 segundos
Viscosidad de Brookfield	370 mPa.s	360 mPa.s
Viscosidad de Stein-Hall	104 segundos	109 segundos
Índice de refracción	4,2	4,3
Viscosidad de Lory:		
Después de 2 min.	27,5 segundos	30 segundos
Después de 5 min.	30,5 segundos	34,5 segundos
Después de 10 min.	35 segundos	43 segundos

Se procede a un encolado de tipo “de doble cara”:

Pt de gelatinización - parte secundaria después de ensamblado	53°C	53,5°C
Encolado en bruto- 95% en aparato Strohleim		
Tiempo abierto O.T. 0	6,2 segundos	6,8 segundos
Tiempo abierto O.T. 5	4,4 segundos	4,2 segundos
“Resistencia del encolado en seco”		
6,5 s de calentamiento a 95°C	41,1 daN	41,1 daN

- 5 Se comprueba así que el comportamiento, tanto reológico como en términos de punto de gelatinización y calidad de los encolados producidos, de las composiciones adhesivas obtenidas a partir de almidón de guisante según la invención, es muy parecido al presentado por composiciones elaboradas con almidón de trigo.

Las aplicaciones son además muy parecidas.

### **Ejemplo 2:**

- 10 Se procede a una comparación basándose en composiciones tradicionales de tipo “Stein-Hall”.

Más precisamente, una primera composición comprende un almidón de maíz en su parte primaria y una fécula de patata en su parte secundaria.

Se establece comparativamente una fórmula que permite acceder a una composición que solo contiene un único y el mismo almidón de guisante, tanto en la parte primaria como en la secundaria, en este caso el almidón de guisante descrito en el ejemplo 1.

- 15

Las composiciones realizadas corresponden así a las aplicaciones siguientes:

- Fórmula A: almidón de maíz/fécula de patata,
- Fórmula B: almidón de guisante/almidón de guisante.

## ES 2 424 839 T3

Materiales: primario, secundario	Almidón de maíz, fécula de patata	Almidón de guisante, almidón de guisante (invención)
Parte primaria: agua amilácea	116 14	132,4 12,2
Calentamiento	45°C	42°C
Sosa (pura)	1,5	1,36
Agitación	15 minutos	10 minutos
Secundaria: agua	177	191,4
Temperatura	25°C	25°C
Bórax	2 x 0,4	1,2
Amiláceo	108	106
Agitación	15 minutos	10 minutos
Total: agua	296,6	328,6
Total amiláceo	122	118,2
Material seco global	29,25%	26,65%
Viscosidad de Lory	25 segundos	24 segundos
Temperatura	33°C	33°C

Las composiciones, de control a partir de la fórmula A por una parte y según la invención a partir de la fórmula B por otra parte, se someten a continuación a ensayos comparativos, a partir de diferentes papeles, en el marco de la fabricación de cartones llamados "de doble cara" (DF) y "doble-doble" (DD).

- 5 Se comprueba que es perfectamente posible mantener, con los dos tipos de formulación A o B, las mismas características relativas a deposición de cola y al grosor de película.

Un examen atento, pero sencillo, efectuado a la salida de la máquina, muestra un encolado de mejor calidad con la utilización de la composición adhesiva según la invención, en comparación con la fórmula de control. Parece también por otra parte visiblemente más seco.

- 10 Se confirma la sensación de un mejor encolado por un examen en apilamiento, apreciación reforzada por el hecho de que los cartones ensamblados con almidón de guisante no "humean" en apilamiento, al contrario que los cartones confeccionados con fécula de patata.

### **Ejemplo 3:**

- 15 Se procede a la preparación de composiciones adhesivas obtenidas con almidón de guisante de acuerdo con la invención, o almidón de trigo según el ejemplo 1.

Se busca una buena resistencia al agua añadiendo, al final de la preparación, a una y otra de estas composiciones, un 7% de resina LYSPAC 1070 L, calculado con relación a la cantidad de almidón.

Después de la adición de resina, las características de las colas son las siguientes:

Características de las colas	Almidón de guisante (invención)	Almidón de trigo
Viscosidad de Lory	22 segundos	18 segundos
Viscosidad de Brookfield	280 mPa.s	320 mPa.s
Viscosidad de Stein-Hall	97 segundos	100 segundos
Índice de refracción	7,2	7,3
Viscosidad de Lory:		
Después de 2 min.	30,5 segundos	35 segundos
Después de 5 min.	41 segundos	47 segundos
Después de 10 min.	64 segundos	77,5 segundos
Pt de gelatinización- parte secundaria después del ensamblado	56,5°C	57,25°C
Encolado en bruto- 95°C en aparato Strohlein OT = 0	170 mJ	145 mJ
Energía húmeda (Strohlein)	215 mJ	135 mJ
Ensayo FEFCO n°9 - después de 24 h	100%	60%
Ensayo FEFCO n°9 - después de 48 h	100%	40%

5 Se observa que las características de viscosidad de la composición adhesiva obtenida a partir de almidón de guisante son, en presencia de resina, en conjunto interesantes, especialmente cuando se comparan con composiciones corrientemente utilizadas aquí, elaboradas con almidón de trigo.

La estabilidad de la viscosidad de las composiciones adhesivas según la invención, después de la adición de la resina, es notable.

Los rendimientos de estas composiciones, tanto en energía húmeda ("Resistencia del encolado" húmedo) como en el marco de los requisitos europeos del ensayo FEFCO n°9, son bastante excepcionales.

10 **Ejemplo 4:**

Se procede a la preparación de composiciones que corresponden a las fórmulas A y B del ejemplo 2.

Se añaden al final de la preparación, respectivamente:

Para la fórmula A, un 1,66%, evaluado en seco, de una resina de cetona-formol pobre en formol libre, de 40% de material seco, con relación a la cola total.

15 Para la fórmula B, un 0,77%, evaluado en seco, de la misma resina, o sea una reducción de dosis de más de un 50%.

Se procede a la realización de encolados en las mismas condiciones experimentales que en el ejemplo 1 y después en los cartones obtenidos, con medidas de "Resistencia del encolado" en estado húmedo según la norma TAPPI Standard T-821 om-87.

20 Se comprueba que la formulación de tipo B, caracterizada por la presencia de solo almidón de guisante y por una cantidad de resina muy sensiblemente reducida, permite una ganancia de un 19% de resistencia según la resistencia del encolado en estado húmedo, ganancia expresada comparativamente a la formulación de tipo A, con almidón de maíz y fécula de patata.

**Ejemplo 5:**

Se retoma, en este ejemplo, un planteamiento de comparación entre almidón de trigo y almidón de guisante.

Una primera fase consiste en intentar verificar y confirmar las tendencias observadas en el ejemplo 1.

- 5 Una segunda fase consiste en encontrar una formulación que permita conseguir la resistencia al agua deseada y que esté al mismo tiempo exenta de cualquier resina formulada o incluso de cualquier resina sintética de reticulación o intrínsecamente hidrófoba.

Se elige, para intentar obtener los mejores resultados, o sea satisfacer los requisitos expresados en el marco del ensayo FEFCO n°9, añadir sulfato de aluminio en cantidades suficientes.

Como se comprueba (tabla siguiente), es entonces preferible modificar ligeramente la fórmula.

- 10 - Almidón de trigo que presenta un índice de amilosa de un 21% - Evolución de los parámetros:

	Fórmula básica	Fórmula con sulfato de Al	Fórmula con sulfato de Al modificada
Parte primaria: agua	450 ml	450 ml	450 ml
Almidón de trigo	43 g	43 g	49 g
Sosa pura y agua	5 g/10ml	5 g/10ml	6 g/10ml
Calentamiento	45°C	45°C	45°C
Agitación	10 minutos	10 minutos	10 minutos
Parte secundaria: agua	630 ml	630 ml	630 ml
Almidón de trigo	377 g	377 g	371 g
Bórax	4 g	1 g	1 g
Sulfato de aluminio	No	2 g	2 g
Características			
Viscosidad de Lory	24 segundos	20 segundos	23 segundos
Viscosidad de Brookfield	470 mPa.s	500 mPa.s	490 mPa.s
Viscosidad de Stein-Hall	116 segundos	116 segundos	87 segundos
Índice de refracción	4,0	6,8	4,7
Viscosidad de Lory			
Después de 2 min.	29 segundos	29 segundos	25 segundos
Después de 5 min.	34 segundos	44 segundos	27 segundos
Después de 10 min.	40 segundos	84 segundos	31,5 segundos

## ES 2 424 839 T3

Pt de gelatinización (parte secundaria después del ensamblado)	52°C	55,5°C	52°C
---	------	--------	------

Se puede observar que el planteamiento que consiste simplemente en proceder a la adición de sulfato de aluminio sin otra precaución no es satisfactorio. En este caso, la evolución de la cola en almacenamiento no es aceptable, teniendo en cuenta la intensidad del fenómeno.

5 Asimismo, se debe considerar que el punto de gelatinización no es ya óptimo.

Estas observaciones conducen a un acondicionamiento necesario de la fórmula.

En el presente caso, se recomienda, para un buen equilibrio, reemplazar 3 partes de bórax por 2 partes de sulfato de aluminio.

Rendimientos del encolado en estado húmedo:

Encolado en bruto en aparato  Strohlein - 140°C OT = 0	520 mJ	465 mJ	495 mJ
Energía húmeda (Strohlein)  Con maduración de 24 h  Con maduración de 1 semana	50 mJ  60mJ	55 mJ  70 mJ	75 mJ  80 mJ
Ensayo FEFCO n°9  Con maduración de 24 h  Con maduración de 1 semana	0  0	0  0	0  0

10

Aunque los encolados realizados sean satisfactorios, especialmente en términos de encolado “en bruto”, no se puede esperar, con el almidón de trigo, la más mínima satisfacción en términos de resistencia al agua, especialmente según el ensayo FEFCO n° 9.

Almidón de guisante que presenta las características siguientes:

- 15
- un índice de amilosa del 35,3%,
  - un índice de proteínas del 0,21%,
  - una pureza superior al 96%,
  - un contenido de materiales coloidales inferior al 1%,
  - un contenido de lípidos totales del 0,03%.

20 Evolución de los parámetros:

	Fórmula básica	Fórmula con sulfato de aluminio modificada
Parte primaria: agua	450 ml	450 ml
Almidón de guisante	39 g	43 g

ES 2 424 839 T3

Calentamiento	45°C	45°C
Sosa pura y agua	5 g/10ml	5 g/10ml
Agitación	10 minutos	10 minutos
Parte secundaria: agua	630 ml	630 ml
Almidón de guisante	381 g	377 g
Bórax	4 g	1 g
Sulfato de aluminio	No	2 g
Características		
Viscosidad de Lory	22 segundos	22,5 segundos
Viscosidad de Brookfield	440 mPa.s	530 mPa.s
Viscosidad de Stein-Hall	102,5 segundos	92,5 segundos
Índice de refracción	4,1	4,5
Evolución en reposo (Lory)		
Después de 2 minutos	25 segundos	24 segundos
Después de 5 minutos	29 segundos	27,5 segundos
Después de 10 minutos	32,5 segundos	31,5 segundos
Punto de gelatinización (parte secundaria después del ensamblado)	51°C	51,5°C

Las modificaciones necesarias, realizadas en la fórmula que contiene sulfato de aluminio, son en conjunto minoritarias ya que se respeta aquí una regla que consiste en reemplazar tres partes de bórax por dos partes de sulfato de aluminio.

- 5 Así, se consiguen características relativas a la evolución de la viscosidad particularmente satisfactorias y adaptadas, en términos de funcionamiento de la máquina y los circuitos de circulación de cola.

Encolado en bruto en aparato		
Strohlein 140°C OT = 0	520 mJ	520 mJ
Energía húmeda (Strohlein)		
Con maduración de 24 h	185 mJ	250 mJ
Con maduración de 1 semana	200 mJ	220 mJ

Ensayo FEFCO n°9		
Con maduración de 24 h	60%	100%
Con maduración de 1 semana	60%	100%

Al mismo tiempo que un funcionamiento adaptado, dichas composiciones permiten conseguir una cierta resistencia al agua, insuficiente sin adición de sulfato de aluminio, pero que responde totalmente, con esta sal de uso corriente, a las normas europeas en vigor que exigen el mantenimiento en remojo de la totalidad de las probetas, sin que sea necesario añadir la menor resina sintética, en particular formulada.

**Ejemplo 6:**

El principio de este ejemplo consiste en comprender la importancia del parámetro “material seco de las colas” sobre los rendimientos que podemos conseguir con almidón de guisante, en particular de resistencia al agua.

El almidón de guisante es el considerado en el ejemplo 5:

	Fórmula de “almidón de guisante” con 28% de MS		Fórmula de “almidón de guisante” con 22% de MS	
	Sin sulfato de aluminio	Con sulfato de aluminio	Sin sulfato de aluminio	Con sulfato de aluminio
Parte primaria: agua	450 ml	450 ml	450 ml	450 ml
Almidón de guisante	33 g	41 g	40 g	50 g
Calentamiento	45°C	45°C	45°C	45°C
Sosa pura y agua	3,5 g/10 ml	5 g/10 ml	4,2 g/10 ml	5 g/10 ml
Agitación	10 min.	10 min.	10 min.	10 min.
Parte secundaria: agua	630 ml	630 ml	720 ml	720 ml
Almidón de guisante	379 g	379 g	290 g	280 g
Bórax	4 g	1 g	4 g	1 g
Sulfato de aluminio	no	2 g	No	2 g
Agitación	10 min.	10 min.	10 min.	10 min.

10

Se pueden elaborar, de forma muy satisfactoria, composiciones adhesivas según la invención con extractos secos tan diferentes como 22 y 28%.

ES 2 424 839 T3

Características				
Viscosidad de Lory	21,5 seg.	23 seg.	21 seg.	24 seg.
Viscosidad de Brookfield	440 mPa.s	550 mPa.s	360 mPa.s	520 mPa.s
Viscosidad de Stein-Hall	93 seg.	90 seg.	80,5 seg.	92 seg.
Índice de refracción	3,5	4,3	3,7	4,7
Viscosidad de Lory :				
Después de 2 minutos	23 seg.	24,5 seg.	21 seg.	26 seg.
Después de 5 minutos	26,5 seg.	28 seg.	23,5 seg.	30 seg.
Después de 10 minutos	31,5 seg.	31,5 seg.	27,5 seg.	34 seg.
Pt de gelatinización				
Parte secundaria				
Antes del ensamblado	51°C	50°C	50°C	50°C
Después del ensamblado	52°C	51,5°C	51,5°C	52°C

Esas composiciones adhesivas según la invención presentan características satisfactorias tanto en términos de reología como en lo que se refiere al índice de refracción leído o los puntos de gelatinización.

5

Encolado en bruto en aparato Strohleim 140°C OT = 0	525 mJ	530 mJ	430 mJ	430 MJ
Energía húmeda (Strohlein)				
Con maduración de 24 h	230 mJ	225 mJ	140 mJ	170 mJ
Con maduración de 1 semana	240 mJ	225 mJ	145 mJ	190 mJ
Ensayo FEFCO n°9				
Con maduración de 24 h	100%	100%	0	20%
Con maduración de 1 semana	100%	100%	40%	80%
Ensayo de "resistencia del encolado" en seco	32 daN	40 daN	40 daN	45 daN

La diferencia entre los resultados obtenidos, en términos de resistencia al agua, a 22 y 28% de material seco, es completamente significativa.

10 Estos ensayos muestran que es necesario respetar un material seco mínimo para pretender resultados de resistencia al agua que respeten la norma europea que exige el mantenimiento de todas las probetas durante al menos 24 horas.

**Ejemplo 7:**

Se utilizan aquí diferentes sales como agentes mejorantes de la resistencia al agua, en lugar del sulfato de aluminio considerado anteriormente.

5 Se realizaron los ensayos con composición adhesivas elaboradas a partir de almidón de guisante que se presentan a un 22% de material seco, o sea deliberadamente en condiciones consideradas difíciles.

	Sin agente mejorante	Sulfato de aluminio	Sulfato de cinc	Fosfato de diamonio
Parte primaria agua	450 ml	450 ml	450 ml	450 ml
Almidón de guisante	40 g	50 g	49 g	50 g
Calentamiento	45°C	45°C	45°C	45°C
Sosa pura y agua	4,2 g/10 ml	5 g/10 ml	5 g/10 ml	5 g/10 ml
Agitación	10 min.	10 min.	10 min.	10 min.
Parte secundaria agua	720 ml	720 ml	720 ml	720 ml
Almidón de guisante	290 g	280 g	281 g	280 g
Bórax	4 g	1 g	1 g	1 g
Sulfato de aluminio	-	2 g	-	-
Sulfato de cinc	-	-	2 g	-
Fosfato de diamonio	-	-	-	2 g
Agitación	10 min.	10 min.	10 min.	10 min.
Características				
Viscosidad de Lory	21 seg.	24 seg.	22 seg.	21 seg.
Viscosidad de Brookfield	360 mPa.s	520 mPa.s	530 mPa.s	480 mPa.s
Viscosidad de Stein-Hall	80,5 seg.	92 seg.	94,5seg.	82,5 seg.
Índice de refracción	3,7	4,7	4,4	4,7
Viscosidad de Lory				
Después de 2 minutos	21 seg.	26 seg.	27 seg.	23,5 seg.
Después de 5 minutos	23,5 seg.	30 seg.	31 seg.	26,5 seg.
Después de 10 minutos	27,5 seg.	34 seg.	38,5seg.	37 seg.

	Sin agente mejorante	Sulfato de aluminio	Sulfato de cinc	Fosfato de diamonio
Pt de gelatinización (parte secundaria)				
Antes del ensamblado	50°C	50°C	51,5°C	52,5°C
Después del ensamblado	51,5°C	52°C	52°C	54°C

Los sulfatos de aluminio y cinc tienen el mejor comportamiento en términos de desarrollo de viscosidad y evolución de esta con el tiempo.

Encolado en bruto en aparato Strohlein, tiempo abierto OT = 0	430 mJ	430 mJ	440 mJ	395 mJ
Energía húmeda (Strohlein)				
Con maduración de 24 h	140 mJ	170 mJ	180 mJ	160 mJ
Con maduración de 1 semana	145 mJ	190 mJ	190 mJ	170 mJ
Ensayo FEFCO n°9				
Con maduración de 24 h	-	20%	100%	40%
Con maduración de 1 semana	40%	80%	100%	60%
Ensayo de "resistencia del encolado" en seco	40 daN	45,1 daN	46,7 daN	47,65 daN

- 5 Los ensayos en Strohlein, sean de encolado "en bruto" o relativos a la energía húmeda y, sobre todo, los resultados obtenidos en el ensayo FEFCO n°9, establecen una misma jerarquía favorable al sulfato de cinc, particularmente beneficioso para la resistencia al agua.

10 Efectivamente, lo es más que el sulfato de aluminio en la medida en que esta sal de cinc permite responder a la exigencia de la norma europea desde el momento en que la composición adhesiva presenta un material seco de al menos un 22%.

Este material seco es apenas más elevado que el de una formulación tradicional, más o menos polivalente, aparte de la resistencia al agua.

Se verifica también, a partir de los resultados registrados con fosfato de diamonio, que no hay correlación entre las medidas de "resistencia del encolado" en estado húmedo y el ensayo FEFCO n°9.

15 **Ejemplo 8:**

El principio de este ejemplo consiste en ensayos que establezcan, de forma comparativa, los rendimientos presentados en términos de resistencia al agua y juzgados según la norma europea FEFCO n°9 por:

- una fórmula de "Stein-Hall" con almidón de guisante (idéntico al del ejemplo 5, o sea con 35,3% de amilosa) de acuerdo con la invención en la parte primaria y secundaria, con 28% de MS, y
  - 20 - una fórmula de "Stein-Hall" con almidón de maíz que contiene un 70% de amilosa de soporte, y almidón de maíz en la parte secundaria de acuerdo con la patente EP 0.627.478, con 28% de MS,
- ninguna de ellas contiene, como se describe en dicha patente, ningún otro agente susceptible de conferir o reforzar la resistencia al agua.

ES 2 424 839 T3

	Almidón de guisante /almidón de guisante	Almidón de maíz al 70% de amilasa /almidón de maíz
Parte primaria: agua	450 ml	450 ml
Amiláceo	33 g	70 g
Calentamiento	45°C	55°C
Sosa pura y agua	3,5 g / 10 ml	8,5 g / 20 ml
Agitación	10 min.	10 min.
Parte secundaria: agua	630 ml	630 ml
Amiláceo	379 g	350 g
Bórax	4 g	3,5 g
Agitación	10 min.	10 min.

Se elaboran las dos formulaciones de formas muy diferentes, especialmente en lo que se refiere a la importancia del almidón primario, la necesidad de calentamiento y la cantidad de agente alcalino.

Características		
Viscosidad de Lory	21,5 seg.	23 seg.
Viscosidad de Brookfield	440 mPa.s	1180 mPa.s
Viscosidad de Stein-Hall	93 seg.	114 seg.
Índice de refracción	3,5	6,3
Viscosidad de Lory		
Después de 2 minutos	23 seg.	28,5 seg.
Después de 5 minutos	26,5 seg.	33,5 seg.
Después de 10 minutos	31,5 seg.	40,5 seg.
Pt de gelatinización de la parte secundaria		
Antes del ensamblado	51°C	
Después del ensamblado	52°C	53°C

- 5 La diferencia observada entre los índices de refracción es atribuible esencialmente a las partes de almidón primario consideradas.

Además del hecho de que la fórmula básica de almidón de guisante según la invención solo incluye una sola materia primera amilácea, a diferencia de la fórmula que muestra una calidad rica en amilosa, específica y costosa, se

observa que la viscosidad de Brookfield elevada, obtenida con la utilización de almidón rico en amilosa en la parte primaria, para una misma viscosidad de Lory por flujo, traduce la observación de una cola notablemente más corta y más floja, eventualmente susceptible de reducir la velocidad y para la que han de modificarse ciertamente los ajustes de la máquina.

5 Al mismo tiempo, la evolución de la viscosidad con el tiempo, más rápida en este caso, es pésima.

Encolado en bruto- aparato Strohlein 140°C - OT = 0	525 mJ	535 mJ
Energía húmeda (Strohlein) Con maduración de 24 h Con maduración de 1 semana	230 mJ 240 mJ	235 mJ 240 mJ
Ensayo FEFCO n°9 Con maduración de 24 h Con maduración de 1 semana	100% 100%	40% 100%

Aunque los valores de encolado en bruto, favorables a la velocidad, o de la energía necesaria para la separación en estado húmedo son parecidos, los resultados obtenidos por el ensayo FEFCO n°9 son sensiblemente diferentes y significativamente a favor de la fórmula de "almidón de guisante/almidón de guisante" de acuerdo con la invención.

10 **Ejemplo 9:**

Este ejemplo ilustra el caso particular de elaboración de una cola según el procedimiento conocido por el experto en la materia con el nombre de procedimiento "Minocar", consistente en la confección de un soporte (primario) que comprende esencialmente gránulos de almidón de guisante parcialmente hinchados, al que se añade una parte secundaria, constituida por almidón de guisante granulado.

15 Es posible así llegar, por ejemplo, a la fórmula siguiente:

1 - confección de la parte primaria:

agua : 10,

almidón de guisante (idéntico al del ejemplo 5, o sea con 35,3% de amilosa) : 143,

ajuste de la temperatura a 33°C,

20 disolución de 4,9 de sosa pura por 10 de agua, introducida en 5 minutos,

agitación a 1750 rpm,

detención de la reacción por el sulfato de aluminio después de 11 minutos,

2 - Introducción de la parte secundaria:

agua: 209,

25 almidón de guisante (35,3% de amilosa) granular: 285, agua: 79,

bórax: 2,0,

agitación a 1750 rpm durante 15 minutos.

Las características presentadas por la cola son las siguientes:

viscosidad de Lory: 15,5 segundos,

30 viscosidad de Brookfield: 730 mPa.s,

## ES 2 424 839 T3

índice de refracción: 1,9,

punto de gelatinización: 46,5°C.

Dicha cola permite pretender los rendimientos esenciales siguientes:

Encolado en bruto- aparato Strohleim 110°C - OT = 0	250 mJ
Energía húmeda (Strohlein)	
Con maduración de 24 h	185 mJ
Con maduración de 1 semana	190 mJ
Ensayo FEFCO n°9	
Con maduración de 24 h	80%
Con maduración de 1 semana	100%

5

En el marco de un aporte calórico limitado, los rendimientos, especialmente en términos de resistencia al agua según el ensayo FEFCO n°9 se juzgan excelentes.

### Ejemplo 10:

10 El principio de este ejemplo consiste en un objetivo un poco más particular aún, o sea la elaboración de un producto listo para usar que pueda presentar los rendimientos de encolado deseados y satisfacer también las exigencias de resistencia al agua, en particular según el ensayo FEFCO n°9.

Los trabajos referidos por este ejemplo han tenido en cuenta elementos esenciales tales como el material seco en la utilización y la naturaleza del material amiláceo presolubilizado, así como su eventual modificación, especialmente química.

15 Se establece así una formulación particularmente satisfactoria desde el punto de vista industrial y atrayente bajo el aspecto del precio de coste:

	Participación (en porcentaje)
Almidón de maíz con 70% de amilosa, pregelatinizado	5,8
Almidón de guisante con 35,3% de amilosa, pregelatinizado	5,8
Almidón de guisante con 35,3% de amilosa, granular	85,75
Carbonato de sodio	1
Cal apagada	0,7
Bórax	0,95

Se confecciona una cola, por adición de agua, de forma que presente un material seco igual a un 28%.

Presenta las características siguientes:

Viscosidad de Lory	28 segundos
--------------------	-------------

## ES 2 424 839 T3

Viscosidad de Brookfield	450 mPa.s
Índice de refracción	4,8
Punto de gelatinización	52,5°C

Las medidas de viscosidad fluida (Lory) y por cizallamiento (Brookfield) traducen la calidad de textura comprobada en esta confección de cola.

El punto de gelatinización está adaptado en conjunto al uso.

Encolado en bruto- aparato Strohleim 140°C - OT = 0	625 mJ
Energía húmeda (Strohlein)	
Con maduración de 24 h	260 mJ
Con maduración de 1 semana	270 mJ
Ensayo FEFCO n°9	
Con maduración de 24 h	100%
Con maduración de 1 semana	100%

5

Los resultados parecen particularmente interesantes, sea en términos de encolado en bruto, de energía húmeda y, especialmente, de resistencia al agua según el ensayo FEFCO n°9.

**REIVINDICACIONES**

1. Composición adhesiva caracterizada porque comprende una dispersión acuosa que presenta una parte primaria constituida esencialmente por un almidón gelatinizado, y una parte secundaria que incluye esencialmente un almidón no gelatinizado y/o un almidón hinchado, comprendiendo dicha composición adhesiva un almidón de leguminosa, y en la que:
- 5 o bien (A) el almidón de la parte primaria comprende un almidón elegido del grupo constituido por almidones de leguminosas nativos y modificados, almidones de cereales nativos y modificados y almidones de tubérculos nativos y modificados, solos o mezclados entre sí, y
- 10 - cuando el almidón de la parte primaria comprende un almidón de leguminosas, el almidón de la parte secundaria se elige entonces del grupo constituido por almidones de leguminosas nativos, almidones de cereales y de tubérculos nativos y modificados que tienen un contenido de amilosa inferior al 30%, solos o mezclados entre sí, y
- cuando el almidón de la parte primaria es un almidón de cereales o tubérculos nativo o modificado, el almidón de la parte secundaria comprende al menos un almidón de leguminosas nativo;
- 15 presentando dichos almidones de leguminosas por otro lado una pureza superior al 90%, de preferencia superior al 95%, y más preferiblemente aún superior al 98%, al mismo tiempo que contenidos inferiores al 1% (seco/seco) de materiales coloidales y/o residuos fibrosos e inferiores al 1% (seco/seco) de proteínas, y un contenido de amilosa comprendido entre 30 y 52% (seco/seco);
- o bien (B) el almidón de la parte secundaria es un almidón de leguminosas nativo y el almidón de la parte secundaria es eventualmente un almidón de leguminosas nativo o modificado,
- 20 presentando dichos almidones de leguminosas una pureza superior al 90%, de preferencia superior al 95%, y más ventajosamente aún superior al 98%, contenidos respectivamente inferiores al 1% (seco/seco) de materiales coloidales y residuos fibrosos e inferiores al 1% (seco/seco) de proteínas, y un contenido de amilosa comprendido entre 30 y 52% (seco/seco).
2. Composición adhesiva según la reivindicación 1, caracterizada porque el contenido en amilosa del almidón o almidones de leguminosas está comprendido entre 30,5 y 45%, de preferencia es superior al 31% e inferior al 40%, especialmente está comprendido entre 31,5 y 39, 5% (seco/seco).
- 25 3. Composición adhesiva según una u otra de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada porque comprende entre 10 y 40% en peso de almidón de leguminosas, con relación a la totalidad de dicha composición.
4. Composición adhesiva según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque comprende de 0,3 a 5% en peso de una sustancia alcalina, con relación a la totalidad de dicha composición.
- 30 5. Composición adhesiva según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque contiene de 0,01 a 5% en peso, con relación al almidón total, de bórax o cualquier otro compuesto químico portador de boro.
6. Composición adhesiva según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque presenta un material seco superior al 26%, de preferencia superior o igual al 28%.
- 35 7. Composición adhesiva según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque comprende una cantidad de un agente químico al menos igual a aquella que permite a dicha composición adhesiva conferir al cartón corrugado final buenas propiedades de resistencia al agua según el ensayo FEFCO n° 9, estando elegido dicho agente químico entre los sulfatos, especialmente de cinc, aluminio o cobre, compuestos portadores de circonio o fosfato de diamonio.
- 40 8. Composición adhesiva según la reivindicación 7, caracterizada porque presenta un material seco superior al 20%, de preferencia superior o igual al 22%.
9. Composición adhesiva según la reivindicación 8, caracterizada porque presenta un material seco superior al 24%, de preferencia superior o igual al 26%.
- 45 10. Composición adhesiva según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada porque comprende una cantidad de una resina al menos igual a aquella que permite a dicha composición adhesiva conferir al cartón corrugado final buenas propiedades de resistencia al agua según el ensayo FEFCO n°9, estando elegida dicha resina del grupo constituido por resinas formoladas y resinas sintéticas no formoladas.
11. Procedimiento de preparación de cartón corrugado, caracterizado porque comprende, al menos una vez, las etapas siguientes:
- 50 - aplicación sobre los vértices de las acanaladuras de una banda de papel preformada, de una composición adhesiva según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10,

## ES 2 424 839 T3

- aplicación de un papel o un cartón plano sobre los vértices de acanaladuras así revestidos de la composición adhesiva,

- secado.

12. Cartón corrugado que comprende una composición adhesiva según las reivindicaciones 1 a 10.

5 13. Cartón corrugado según la reivindicación 12, caracterizado por el hecho de que presenta una resistencia al agua según los criterios definidos por el ensayo FEFCO nº 9.

14. Cartón corrugado según una de las reivindicaciones 12 o 13, caracterizado porque se elige del grupo constituido por cartones llamados de una cara, de doble cara, de triple acanaladura y los cartones llamados pesados, presentando los cartones un número de acanaladuras superior a 3 y/o microacanaladuras.