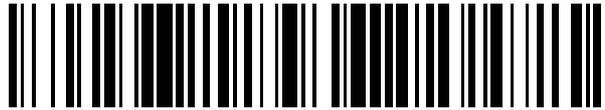


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 494 665**

51 Int. Cl.:

C09J 103/02 (2006.01)

C09J 129/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.01.2011 E 11702804 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.06.2014 EP 2526158**

54 Título: **Composición adhesiva mejorada**

30 Prioridad:

17.09.2010 EP 10177355

20.07.2010 EP 10170187

19.01.2010 BE 201000028

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

15.09.2014

73 Titular/es:

**C-IP S.A. (100.0%)
26-28, Rue Edward Steichen
2540 Luxembourg, LU**

72 Inventor/es:

**CEULEMANS, PHILIPPE;
CEULEMANS, OLIVIER y
BLOMME, JEAN LOUIS**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 494 665 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 mejorada

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a composiciones adhesivas que encuentran sus principales usos en la industria de papel y cartón. Tales composiciones adhesivas están muy a menudo principalmente basadas en un producto polimérico natural, lo más típicamente almidón y/o dextrina, pero también pueden estar basadas parcial o totalmente en polímeros adhesivos sintéticos apropiados, tales como un poli(alcohol vinílico). La invención se refiere particularmente a adhesivos que se pueden usar en contacto con sustancias comestibles, e incluso se pueden usar como parte de alimentos. La presente invención trata adicionalmente de la producción y los usos de tales composiciones adhesivas.

Antecedentes de la invención

15 Las composiciones adhesivas basadas en almidón, y sus alternativas naturales y sintéticas, encuentran muchos usos industriales, tales como en la industria que produce cartón de cajas corrugado, bolsas de papel, cajas de papel, sellado de cartón o sellado de cajas, en encuadernación de libros o bobinado de tubo ("tube winding"), en adhesivos para papel de pared, en la producción de cartón estratificado, cinta o papel engomado, adhesivos de sobres, pegamentos escolares, etiquetado de botellas y apresto de telas.

20 El almidón es un material polimérico natural que se encuentra en casi todas las plantas, un carbohidrato que consiste en un gran número de unidades de glucosa. Es producido por todas las plantas verdes como almacenamiento de energía, para almacenar su glucosa en forma de polímero de polisacárido, que es una forma insoluble en agua y mucho más compacta que la glucosa. Consiste en dos tipos de moléculas: la lineal y helicoidal amilasa y la ramificada amilopectina. Las moléculas de almidón se disponen ellas mismas en la planta en gránulos semicristalinos, y cada especie de planta tiene un tamaño granular de almidón único. El almidón puro es un polvo que es insoluble en agua fría, pero que se puede convertir en una forma soluble en agua cuando se calienta.

25 Se pueden secar y moler o triturar muchas plantas para obtener harina que contiene almidón. Este es un procedimiento seco, simple y barato, y que conduce a una harina que contiene almidón junto con otros componentes, tales como usualmente gluten y fibra. El almidón de más alta pureza por otra parte se produce típicamente por medio de un procedimiento húmedo y más complejo, por el que un producto natural tal como maíz se ablanda primero usualmente para romper los enlaces entre los componentes individuales del grano, denominado también el procedimiento de remojo, seguido de molienda o trituración en húmedo, lavado y tamizado o cribado para separar las otras partes componentes con relativamente alta pureza. El procesado de maíz, por ejemplo, conduce al denominado agua de remojo, que contiene todos los compuestos solubles en agua, y el lavado adicional y separación conduce al almidón separado del germen, la fibra y el gluten como subproductos. El germen, gluten y fibras se desecan y secan con el uso de filtros, prensas y secadores. El germen usualmente se procesa adicionalmente para recuperar aceite de maíz, mientras que la fibra restante se devuelve típicamente para alimentación animal.

35 Para la producción de almidones industriales y de alimentación, la suspensión de almidón de las etapas de lavado y separación se deseca usualmente en centrifugas para producir una "torta" de almidón, que se dispersa a continuación en una corriente de aire caliente, y se seca rápidamente hasta el deseado contenido de agua de alrededor de 10%. Se debe tener mucho cuidado para prevenir que el almidón se sobrecaliente en presencia de humedad, debido al riesgo de que comience la gelificación, y tal producto puede exhibir también una indeseablemente alta sensibilidad a la sosa cáustica.

Hoy en día las fuentes principales de almidones comerciales son cereales o maíz, patata, tapioca y trigo, pero también se usan comercialmente arroz, boniato, sagú, arrurruz, y frijol mungo.

45 La calidad de un producto de almidón depende de su material de partida, y como con cualquier materia prima natural, las propiedades de una planta cultivada pueden estar afectadas por muchos factores, tales como temperatura, horas de luz solar, humedad, pluviosidad, año de plantación, humedad del suelo, densidad de plantas y tasa de fertilización.

50 La composición química del polímero de almidón le convierten en un buen adhesivo, una propiedad que se ha conocido y usado desde la historia antigua. El almidón en bruto, sin tratar o sin gelatinizar, denominado también almidón "perla" no se disuelve en agua fría, es decir, en agua en o por debajo de la temperatura ambiente. El almidón solo se vuelve soluble en agua cuando se calienta. En agua caliente, los gránulos se hinchan y se rompen, se pierde la estructura semicristalina y las menores moléculas de amilasa comienzan a salir fuera del gránulo, formando una red que retiene agua e incrementa la viscosidad de la mezcla.

55 Esta transformación del gránulo de almidón se denomina gelatinización. La temperatura de gelatinización, o temperatura de gel, de un almidón en agua es la temperatura a la que la mezcla comienza a espesarse y a desarrollar sus propiedades de unión. Aunque a menudo se expresa en forma de una sola unidad de temperatura,

en realidad es un intervalo de temperatura, dependiente del maño molecular y composición del almidón, y por consiguiente muy dependiente del material en bruto. El punto de gel de un almidón en la industria de adhesivos es muy importante, ya que establece la temperatura requerida para que se gelatinice el adhesivo aplicado y para efectuar su función de unión después de la evaporación del exceso de agua.

5 Para las aplicaciones industriales modernas sin embargo, con máquinas de corrugado funcionando a velocidades por encima de 300 m/min, el almidón mismo es demasiado lento para desarrollar sus propiedades adhesivas, es decir, su "adhesividad", y también su viscosidad en agua es demasiado baja. El "punto de gelatinización" de un almidón perla es típicamente 77°C o más alto. Se sabe que la temperatura de gelatinización de un almidón se puede reducir, por ejemplo, por la adición de una base. Suficiente cantidad de una base fuerte, por ejemplo, sosa cáustica o sosa comercial, puede incluso gelatinizar almidón totalmente a temperatura ambiente o por debajo, y convertirlo en una forma soluble en agua fría. Los adhesivos industriales basados en almidón se hacen por lo tanto bastante fuertemente básicos. Para la reducción del punto de gel, una necesidad que está motivada por los requerimientos de energía reducida y velocidades más rápidas de procesado, el adhesivo basado en almidón por lo tanto tiene típicamente un pH de por lo menos 12,2 o por encima, y en muchos casos el pH puede estar por encima de 13,0. El adhesivo de almidón convencional por lo tanto típicamente contiene una alta cantidad de base libre, usualmente NaOH.

El almidón se puede precocinar, o pregelatinizar y secar subsecuentemente, tal que se puede usar para espesar instantáneamente en agua fría. El almidón se puede modificar químicamente para permitir que el almidón funcione apropiadamente en condiciones que se encuentran frecuentemente durante el procesado o almacenamiento, tales como calor elevado, elevada cizalladura, bajo pH, congelación/descongelación y enfriamiento. Los almidones modificados típicos para aplicaciones técnicas son almidones catiónicos, almidón de hidroxietilo y almidones carboximetilados.

La principal aplicación no alimenticia de los almidones es su uso en la industria de papel y cartón corrugado, que consumen conjuntamente millones de toneladas métricas de almidón anualmente. Casi todo el cartón corrugado producido hoy está unido con adhesivo basado en almidón, usando principalmente almidones nativos sin modificar. Una composición adhesiva que contiene almidón en bruto y agua se aplica sobre la superficie de papel o cartón, el agua migra dentro de los poros del papel o cartón y arrastra en los gránulos de almidón, que por la aplicación de calor y presión, y ayudado por la presencia de una base, se hinchan y gelatinizan y actúan como un rápido y fuerte adhesivo formando la red requerida para proporcionar la unión deseada. El agua en exceso, es decir, el agua no absorbida por los gránulos de almidón, se retira a continuación típicamente por vaporización.

Un adhesivo que contiene solo almidón perla, agua y algo de sosa cáustica es de viscosidad demasiado baja para una buena aplicación del adhesivo. Se han desarrollado varios métodos para incrementar la viscosidad.

El método convencional es el método Stein-Hall en el que separadamente se produce un "vehículo". Para este propósito, típicamente 15-20% del almidón (primario) se calienta en presencia de una cantidad significativa de agua (primaria) y sosa cáustica para formar un líquido o pasta viscosa. Este vehículo viscoso de almidón gelatinizado se usa a continuación como base para suspender la cantidad secundaria típicamente 80-85% de almidón perla en agua complementada con una cantidad adicional, es decir, secundaria de agua, para formar la composición adhesiva objetivo. La viscosidad de esta composición acuosa adhesiva se establece principalmente por la cantidad y la viscosidad del vehículo usado en la formulación adhesiva final. Usualmente una pequeña cantidad de un compuesto de boro, lo más frecuentemente bórax, un producto químicamente conocido como tetraborato de di-sodio decahidrato, se añade finalmente, principalmente para tamponar la sosa cáustica. La estructura aniónica del bórax construye uniones entre cadenas adicionales entre las moléculas de polímero de almidón ya gelatinizado, incrementando por ello adicionalmente la viscosidad de la composición adhesiva. El pH de un adhesivo Stein-Hall típico es de alrededor de 12,5, pero algunas veces puede ser tan alto como 13,1.

Existen variantes para el procedimiento Stein-Hall. El bórax por ejemplo se puede añadir al vehículo, antes de mezclar en el almidón secundario y el agua adicional, opcionalmente ya preparado en paralelo como mezcla secundaria, tal como por ejemplo se describe en el documento JP 45020598 B4 o en JP45019600 B4. En el llamado procedimiento "Roquette" o "Primsteam", se usa sólo calor y base en la producción del vehículo. La sosa cáustica se añade sólo en la etapa secundaria, para reducir el punto de gel del almidón perla en el adhesivo final. Este procedimiento tiene la desventaja de que la viscosidad del adhesivo final es más difícil de controlar. En el procedimiento "Minocar", la etapa de formación del vehículo se monitoriza controlando cuidadosamente su viscosidad durante la producción. Cuando se alcanza la viscosidad deseada, se detiene la gelatinización adicional añadiendo agua extra, almidón extra y bórax. En el procedimiento Jet Cook, todo el agua, la mitad del almidón, y la sosa cáustica y el bórax requerido para dar la temperatura del gel final deseada del adhesivo se mezclan conjuntamente, y se inyecta vapor de agua vivo para hinchar por lo menos parte del almidón hasta que se alcanza una viscosidad dada. Al llegar al objetivo, el resto del almidón perla se añade con mezcla adicional para formar el adhesivo final. En el llamado procedimiento de "Sin vehículo", todo el almidón, agua, disolución cáustica al 50% y ácido bórico se mezclan conjuntamente y se utilizan para "hinchar" el gránulo de almidón con aportación de calor bien controlada. Esto provoca una gelatinización parcial del almidón presente en la mezcla, un procedimiento que necesita ser estrechamente controlado para proporcionar la viscosidad deseada de la composición adhesiva formada.

Todos estos procedimientos adolecen de varias desventajas. Lo más importante, solo el almidón perla en el adhesivo está disponible para unir el papel o cartón. La cantidad de almidón primario usado para elevar la viscosidad, tal como para producir el vehículo, y que usualmente asciende a alrededor del 15% del almidón total, está ya gelatinizado antes de que se aplique el adhesivo. Ya no está disponible de este modo para participar en la deseada función de unión. Esto significa que típicamente alrededor del 15% del almidón total usado no se usa como adhesivo, sino solo como modificador de la viscosidad.

Además, el punto de gel y viscosidad de almidón gelatinizado en agua varía de cosecha a cosecha, incluso de la misma planta. Esto significa que el procedimiento que usa el adhesivo basado en almidón necesita ser ajustado con cualquier variación en el origen del almidón suministrado.

La viscosidad del adhesivo sin embargo es también un parámetro del procedimiento muy importante en la industria de los corrugantes. Con viscosidad demasiado baja, el agua tiende a "absorberse" en el medio, es decir, difundirse de la línea de pegado y el almidón perla puede que no tenga suficiente agua restante para gelatinizar completamente, y por consiguiente no llegar a sus propiedades completas de unión. Esto puede producir que se desprenda cartón seco y frágil del corrugador, y que pueda fallar el ensayo de adhesión. Con viscosidad demasiado alta, por otra parte, su penetración en el medio se vuelve demasiado lenta, conduciendo a líneas de pegado amplias y enlaces gruesos, de este modo a sobreconsumo de adhesivo, y también al desbordamiento de los recipientes de pegamento.

Otro problema es que la viscosidad de la composición adhesiva, como se proporciona principalmente por el almidón gelatinizado en combinación con el compuesto de boro, no es estable. La viscosidad es muy dependiente de la temperatura. Por lo tanto, se requiere un control riguroso de la temperatura de la composición adhesiva durante su aplicación y también en el almacenamiento. Las existencias de adhesivo puede que se tengan que recalentar después de un período de tiempo de inactividad, lo que se tiene que hacer cuidadosamente y de este modo lleva mucho tiempo. La cizalladura, tal como ocurre en mezcladores, bombas, tuberías, codos o válvulas, en el corrugador y en las tuberías de retorno al recipiente de existencias de adhesivo, rompe la estructura del adhesivo, y/o incluso lo más importante, del almidón gelatinizado en su vehículo, y esto reduce la viscosidad del adhesivo irreversiblemente. Por lo tanto, cuando se aplica inevitablemente cizalladura, esta cizalladura se debe aplicar y administrar cuidadosamente. Las tuberías de producción pueden ser de cientos de metros de largo, y por lo tanto pueden necesitar que el adhesivo sea bombeado, desde una centralizada "cocina del pegamento" donde se prepara, una distancia de cientos de metros hasta el punto en la línea de producción donde se va a aplicar. Estos sistemas de transferencia a menudo comprenden tuberías de retorno para el adhesivo también. Las bombas se deben seleccionar cuidadosamente y diseñar apropiadamente. La viscosidad de un adhesivo basado en almidón tampoco es constante en el tiempo, ya que la porción en bruto del adhesivo comenzará a separarse de la porción cocida, provocando que descienda la viscosidad. También la temperatura del gel se elevará cuanto más tiempo se mantenga el adhesivo en el almacenamiento, debido a la absorción lenta de sosa cáustica libre en el almidón. Por lo tanto, se aconseja una producción rápida del adhesivo y existencias limitadas durante los períodos de descanso.

Otro problema es un fenómeno llamado "hilado". Cuando el adhesivo se aplica a las partes superiores de las corrugaciones u ondas y el substrato corrugado se separa del rodillo aplicador, el adhesivo forma hilos antes de romperse. Cuando estos hilos se rompen y el adhesivo salta de vuelta al substrato, una parte de él típicamente termina lejos de la localización deseada, denominada la "línea de pegado". Esta parte no participa en la deseada función de unión. Por lo tanto se debe aplicar más adhesivo, lo que incrementa el consumo y también los requerimientos de energía del procedimiento, así como el riesgo de efectos de temperatura no deseados. El adhesivo extra incrementa también el riesgo de malformación, en particular con substratos delgados.

El documento WO 2005/007765 A2 describe composiciones de adhesivo basadas en almidón Stein-Hall que comprenden adicionalmente pequeñas cantidades de un aditivo de polímero de poliacrilato reticulado con el principal propósito de mejorar la reología de la composición adhesiva, tal que la viscosidad del adhesivo cambia con las fuerzas de cizalladura aplicadas a él. En un ejemplo, una cantidad de almidón primario y una cantidad de agua primaria se mezclan primero para obtener una mezcla primaria de almidón que contiene 10,7% en peso de almidón. Esta mezcla necesita ser agitada para evitar la sedimentación del almidón. A esta mezcla se añade el aditivo así como hidróxido de sodio, agua secundaria, almidón secundario y bórax, y el resultado se agita de nuevo. La mezcla resultante contiene 31,14% en peso de almidón, basado en la composición adhesiva total. En otro ejemplo, el aditivo se mezcla primero con agua. Subsecuentemente se añade almidón de maíz hasta una concentración de alrededor de 6,2% en peso. La mezcla se calienta a 40°C y se añade una cantidad significativa de sosa cáustica y se mezcla de nuevo, lo que provoca que el almidón disponible se gelatinice totalmente. A continuación se mezcla agua, almidón perla y bórax, proporcionando una composición adhesiva en la que solo 90,8% de todo el almidón presente es no gelatinizado. El documento WO 2005/007765 A2 adicionalmente describe premezclas sólidas que comprenden el aditivo, a las que se puede añadir una cantidad de agua para preparar un adhesivo. En estas premezclas sólidas, como mucho el 90,9% de todo el almidón presente es no gelatinizado. Aparte de la adición del aditivo, el documento WO 2005/007765 A2 enseña a mantener la naturaleza de la composición adhesiva virtualmente sin afectar, así como su contenido de sólidos y propiedades de gelificación, debido a su importancia cuando se procesa la composición.

El documento FR 2890394 describe la preparación de un adhesivo Stein-Hall en el que se prepara primero un

- 5 adyuvante que tiene un contenido de boro de alrededor de 10% en peso, y que comprende adicionalmente 0,1% en peso de poliacrilato de sodio (Norasol LMW 45N). El adyuvante se añade al adhesivo Stein-Hall en una cantidad de 0,345% en peso, que conduce a una concentración de menos de 3,5 ppm en peso del poliacrilato de sodio en el adhesivo. En el documento FR2890394, el 10,98% de todo el almidón presente en la composición adhesiva está gelatinizado.
- 10 En los procedimientos descritos en el documento JP 45020598B4, primero se prepara una pasta primaria, que contiene típicamente 4,13% en peso de almidón gelatinizado, 0,86% en peso de sosa cáustica y 0,85% de bórax en agua. En el ejemplo 2, la pasta primaria es una mezcla de 4,72% en peso de poliacrilato de sodio y 0,86% en peso de NaOH en agua. También se preparan mezclas secundarias que contienen más de 32% en peso o más de componentes adhesivos en agua. Estas mezclas son demasiado ricas para ser apropiadas por si mismas como adhesivo. En estas mezclas secundarias, se usan como componentes adhesivos poliacrilato de sodio y almidón, con relaciones en peso que varían de 0/10 a 10/0. Las mezclas secundarias se mezclan subsecuentemente conjuntamente con la pasta, para obtener una composición adhesiva en la que por lo menos casi 12,5% o más del almidón está gelatinizado. En el ejemplo 2, la mezcla secundaria contiene solo almidón. Se encontró que el poliacrilato, en las relaciones y concentraciones usadas, aportaba un efecto de resistencia al agua cuando se usaba en combinación con almidón. Sin almidón, se comunicó que la fuerza adhesiva era cero. Todas las pastas en el documento JP 45020598B4 contienen 0,86% en peso de NaOH como agente gelatinizante y para la reducción del punto de gel del almidón sin gelatinizar, y que conduce a que el pH de las composiciones adhesivas resultantes sea 13,1 o por encima. Los puntos de gel de los adhesivos en el documento JP 45020598B4 no se midieron.
- 15
- 20 La parte gelatinizada del almidón en las composiciones adhesivas de última generación es también susceptible de degradación microbiológica. El almidón gelificado es alimento principal para bacterias, y cuando es atacado, se convierte en carbohidrato soluble, que reduce la viscosidad y puede incluso desarrollar olor. Se pueden usar biocidas, pero se aconseja la limpieza regular de la instalación y el cambio de tipo de biocida para reducir los espacios fértiles y la resistencia al biocida.
- 25 Se usan también poli(alcoholes vinílicos) como componentes adhesivos en la composición adhesiva, opcionalmente en combinación con otros componentes adhesivos tales como almidón y/o dextrina.
- Otro tipo de adhesivos emplean dextrina como uno de los componentes adhesivos, o como único componente adhesivo. Las dextrinas son un grupo de carbohidratos de bajo peso molecular obtenibles por la hidrólisis de almidón. Las dextrinas son polisacáridos formados calentando almidones secos o modificados con ácido en un procedimiento llamado pirolisis. Se pueden usar con mayores niveles de sólidos que los almidones nativos o modificados, creando uniones más fuertes, más adhesividad y propiedades de secado más rápido que las pastas hechas de almidón sin modificar. Las pastas de dextrina proporcionan excelente mecanizado y se pueden usar también en adhesivos y revestimientos que entran en contacto con productos alimenticios.
- 30
- 35 Frecuentemente, los adhesivos de dextrina, como los adhesivos basados en almidón se formulan con compuestos de boro tales como bórax (abreviatura de tetraborato de sodio) para obtener alta adhesividad a concentraciones y viscosidades moderadas con buenas características de envejecimiento. También tienen buenas propiedades de adhesión y mecanizado. El bórax se añade generalmente en cantidades de hasta 10% basado en almidón seco o dextrina. También se añade hidróxido de sodio para convertir el bórax en metaborato de sodio más activo. Las aplicaciones incluyen sellado de cajas, sellado de cartón, costuras de bolsas, bobinado de tubo, y estratificación.
- 40 El cartón corrugado estratificado es un material multicapa en el que uno o ambos de los lados superior e inferior de un núcleo de cartón corrugado se adhieren a una lámina de cartón plano o papel, usualmente denominada el forro. Se aplica una capa adhesiva a la parte superior de las corrugaciones u ondas, después de lo cual las partes superiores de las corrugaciones se adhieren a la lámina de papel.
- 45 La primera adhesión de un forro de papel plano a un medio corrugado de ondas se denomina la etapa de "una sola cara", que ocurre en el "máquina de una sola cara" y que produce la "banda de la máquina de una sola cara". Proporcionar un forro plano al lado opuesto del medio se denomina la etapa de la "doble cara", que ocurre en la estación de "añadir doble cara". Añadir un segundo medio corrugado de ondas como siguiente capa se denomina la etapa de "añadir doble cara". Esto puede continuar hasta 3, 4 y 5 capas, dependiendo del propósito del cartón corrugado. Se usan muchos pesos, grosores y combinaciones de forros y medio para diferentes aplicaciones. Sin embargo, los principios de la fabricación son los mismos.
- 50 En una composición adhesiva que contiene por lo menos un poli(alcohol vinílico) como componente adhesivo, se añaden a menudo a la composición componentes de boro tales como bórax para mejorar la adhesividad y/o el denominado hilado o comportamiento de hilado y problemas asociados, como se explica anteriormente, de la composición.
- 55 Un problema con el procedimiento Stein-Hall, y sus variantes conocidas, pero de este modo también con muchos otros procedimientos de preparación de adhesivos que no usan almidón, pero, por ejemplo, se basan en dextrina o en poli(alcoholes vinílicos), es que las propiedades del adhesivo como se desea en estas diferentes etapas del procedimiento de corrugación típicamente difieren, y que cada etapa o material utilizado desea un adhesivo que

tenga su propio punto de gel particular, su propio contenido de materia seca, y también su propia viscosidad particular y comportamiento general de reología. Cada una de estas etapas del procedimiento puede estar provista de sus propia existencias de adhesivo, que por lo general se mantienen relativamente pequeñas en vista de la vida útil limitada del adhesivo, pero la etapa típicamente común de la preparación de adhesivo, generalmente realizada en una "cocina de pegamento" común, necesita adaptar su receta cada vez a las necesidades de la particular parte aguas abajo del procedimiento de consumo. Esto añade complejidad significativa al procedimiento general de corrugación.

Otro problema con los adhesivos conocidos es que a menudo contienen compuestos de boro, especialmente en combinación con almidón y/o poli(alcoholes vinílicos), pero también en combinación con dextrinas, y en combinación con almidón y/o dextrina también contienen una cantidad libre significativa de una base fuerte. Debido a problemas de toxicidad, la presencia de compuestos de boro se ha vuelto recientemente menos deseable, en particular para los adhesivos que se pueden usar en aplicaciones en contacto con alimentos. También la presencia de la base fuerte, tal como sosa cáustica, se ha vuelto no deseable. Estas bases fuertes son agresivas para muchos materiales de construcción. Su presencia demanda materiales de construcción menos comunes, lo que añade complejidad y costes de inversión al procedimiento. Las bases fuertes también son agresivas para la piel, y por lo tanto exigen procedimientos más complejos para la seguridad del personal de servicio de los procedimientos. En algunas zonas geográficas, por lo tanto, el uso de bases fuertes, tales como las que se usan en las corrientes de alto pH de la industria de adhesivos y cartón, se está volviendo cada vez más regulado, y se puede incluso convertir algún día en prohibido. Por tanto, existe una creciente necesidad de composiciones adhesivas que tiene un menor contenido de boro, estando preferentemente libres de boro y/o teniendo un pH inferior, idealmente siendo alrededor de pH neutro.

Por tanto, queda una necesidad de una composición adhesiva que sea fácil de preparar, cuya viscosidad sea fácil de predecir y controlar, lo que hace un uso más efectivo del almidón empleado en su preparación, que exhiba el comportamiento reológico no newtoniano preferido en el procedimiento de corrugación, y que contenga menos base fuerte. Preferentemente, tal composición adhesiva también contendría menos boro, más preferentemente estaría libre de por lo menos uno de estos ingredientes menos deseados.

La presente invención pretende obviar o por lo menos mitigar el problema anteriormente descrito y/o proporcionar mejoras generalmente.

Sumario de la invención

Según la invención, se proporciona una composición adhesiva mejorada, una premezcla sólida apropiada para proporcionar la composición adhesiva mejorada, y procedimientos para la producción de la premezcla y de la composición adhesiva, como se define en cualquiera de las reivindicaciones adjuntas.

La invención proporciona una composición adhesiva acuosa de por lo menos 7% y como mucho 30% en peso, basado en la composición adhesiva total, de componente adhesivo, comprendiendo el componente adhesivo por lo menos un poli(alcohol vinílico) y/o por lo menos una dextrina y/o por lo menos un almidón, comprendiendo adicionalmente la composición adhesiva un carbómero y opcionalmente un compuesto de boro, caracterizada por el hecho de que la composición adhesiva tiene un pH de como mucho 13,0 y que, si el almidón y el compuesto de boro están presentes en la composición adhesiva, más del 91,0% de todos los almidones en la composición están en forma insoluble en agua fría.

Los solicitantes han encontrado que el carbómero presente en la composición adhesiva según la presente invención, incluso en concentraciones bajas, es un fuerte contribuidor para crear viscosidad, y también es un fuerte contribuidor a reducir el punto de gel del almidón y/o dextrina, de tal modo que la composición es ya apropiada para el procedimiento de corrugación sin necesitar el efecto de reticulación adicional de un compuesto de boro y/o con una menor cantidad de almidón gelatinizado y/o dextrina, así como necesitando menos sosa cáustica para la reducción del punto de gel y de este modo no requiriendo un alto pH. Esto reduce, y posiblemente evita la necesidad de gelatinizar una parte significativa del almidón solo para aumentar la viscosidad, tal como para el adhesivo Stein-Hall convencional o una de sus variantes conocidas. Más, si no todo, del almidón y/o dextrina presente en el adhesivo permanece de este modo disponible para participar en la función de unión, y la composición representa de este modo un uso más efectivo del almidón. También reduce la necesidad de sosa cáustica y abre la posibilidad de tener una composición adhesiva sustancialmente libre de boro.

Los solicitantes han encontrado que el propio carbómero puede afectar y reducir el punto de gel de almidón y/o dextrina, tal que se puede requerir menos base para obtener una deseada reducción del punto de gel. Esto aporta la ventaja de que menos o ninguna base libre puede estar presente en la composición. Los solicitantes han encontrado adicionalmente, que el carbómero reduce el punto de gel del almidón y/o dextrina suficientemente para hacer la composición adhesiva por sí misma apropiada para la aplicación, tal que la adición de sosa cáustica puede no ser ya necesaria. Los solicitantes han encontrado adicionalmente que también la adición de un compuesto de boro, tal como bórax, ya no se requiere y se puede también prescindirse de él. La composición adhesiva según la presente invención puede de este modo estar sustancialmente libre de base fuerte libre o sosa cáustica libre, y/o puede estar sustancialmente libre de cualquier compuesto que contiene boro, tal como bórax. Esto aporta la ventaja de que la invención puede proporcionar una composición adhesiva que se puede utilizar sin plantear algunos de los recientes

problemas de toxicidad y/o higiene industrial asociados al boro, bórax y/o sosa cáustica.

5 En combinación con adhesivos basados en poli(alcohol vinílico), los solicitantes han encontrado que el carbómero también proporciona el efecto de mejorar la adhesividad y/o el hilado de la composición adhesiva, y que el uso de los componentes de boro, por lo tanto, se vuelve menos deseable o no es ya deseable y se puede opcionalmente prescindir de él. Por consiguiente, la presente invención proporciona también una composición adhesiva que contiene poli(alcohol vinílico) que causa menos problemas de hilado y que puede posiblemente estar libre de compuestos que contienen boro, tales como bórax.

Los solicitantes han encontrado adicionalmente, cuando el almidón y poli(alcoholes vinílicos) están ambos presentes en la composición según la presente invención, que se mejora la degradación biológica de la composición.

10 Los solicitantes han encontrado que el carbómero proporciona el mismo efecto que el boro a cualquier componente adhesivo de dextrina en la composición, y que por lo tanto, la concentración de boro en la composición adhesiva se puede reducir, hasta el punto de que la composición puede estar libre de boro. Al mismo tiempo la cantidad de base fuerte, tal como sosa cáustica, en la composición adhesiva se puede reducir, y posiblemente, hasta el punto de que no se requiera ya poco o nada de base fuerte libre, gracias a la presencia del carbómero.

15 Una ventaja adicional es que la viscosidad del adhesivo según la presente invención es fácilmente predecible estableciendo la concentración del carbómero. La viscosidad es también fácilmente ajustable y corregible, hacia arriba agregando más carbómero, y hacia abajo añadiendo más agua. Esto trae significativas simplificaciones cuando una etapa de preparación de adhesivo necesita suministrar a diferentes usuarios aguas abajo que requieren adhesivos con diferentes propiedades físicas.

20 La viscosidad de la composición adhesiva según la presente invención también es más estable en el tiempo y se degrada menos después de la exposición de la composición adhesiva a la cizalladura y/o ataque microbiológico. Además, la composición adhesiva según la presente invención exhibe un comportamiento reológico no newtoniano, que se desea así en el proceso de aplicación, aportando la ventaja de una baja viscosidad a alta cizalladura, tal como entre el rodillo aplicador y el rodillo dosificador en el procedimiento de aplicación, y de una alta viscosidad a baja cizalladura, tal como cuando el sustrato corrugado se separa del rodillo aplicador. Los solicitantes han encontrado que el fenómeno de "hilado" se puede evitar por completo. Esto aporta la ventaja de que es posible un uso más eficaz de adhesivo, una reducción de las necesidades de energía del procedimiento en cuanto a energía mecánica y térmica, y también proporciona la posibilidad de procesar sustratos más delgados y de hacer funcionar el procedimiento a mayores velocidades de procesamiento.

30 En otra realización, la presente invención proporciona una de pre-mezcla sólida que comprende (i) un componente adhesivo, preferentemente en la forma de polvo, que comprende como componente adhesivo por lo menos un poli(alcohol vinílico) y/o por lo menos una dextrina y/o por lo menos un almidón, (ii) un carbómero, preferentemente también en la forma de polvo, y (iii) una base, opcionalmente en forma líquida, pero preferentemente también en forma de polvo, siendo la base preferentemente (bi)carbonato de sodio o hidróxido de sodio, caracterizada por el hecho de que, si el almidón está presente en la composición, más de 91,0% de todos los almidones en la composición están en una forma insoluble en agua fría. La composición de la premezcla es tal que, cuando la premezcla se mezcla con una cantidad de agua apropiada para proporcionar una composición acuosa que comprende de 7,0 a 30,0% en peso, basada en la composición adhesiva total, de componente adhesivo, la composición adhesiva acuosa obtenida es una composición adhesiva acuosa según la presente invención, en particular con respecto a las relaciones relativas de los componentes individuales, tales como carbómero y base, en relación a la cantidad total de componente adhesivo.

La pre-mezcla representa un posible y apropiado intermedio para la producción de la composición adhesiva de la presente invención, y por lo tanto también aporta las ventajas listadas anteriormente.

45 En una realización adicional, la presente invención proporciona un procedimiento para la producción de una composición adhesiva acuosa según la presente invención que comprende las etapas de

a) formar opcionalmente un primer vehículo mezclando una cantidad primaria de almidón en una cantidad primaria de agua y por lo menos en parte gelatinizar este almidón primario por medio de la adición de calor y/o una base,

b) disolver opcionalmente el carbómero en una cantidad secundaria de agua para formar un segundo vehículo,

50 c) opcionalmente neutralizar, en ausencia de cualquier almidón, el segundo vehículo de la etapa b) hasta el pH deseado mezclando una base, preferentemente mezclando hidróxido de sodio o una de sus disoluciones, para formar un tercer vehículo,

d) mezclar una cantidad terciaria de agua, el componente adhesivo, y cualquier ingrediente adicional según se requiera, en el primer vehículo de la etapa a), el segundo vehículo de la etapa b), y/o el tercer vehículo de la etapa c) según se requiera para formar la composición adhesiva acuosa.

55 El procedimiento según la presente invención aporta la ventaja de que la viscosidad del producto se controla

fácilmente y es predecible estableciendo o ajustando la cantidad de carbómero y agua usada en las diversas etapas del procedimiento, y se puede ajustar fácilmente a las necesidades de cualquier etapa aguas abajo para la que se desea el producto. Son ventajas adicionales que la viscosidad del producto producido es más estable en el tiempo, y que la cantidad de componente adhesivo en la composición también se puede controlar y ajustar a los requerimientos específicos aguas abajo.

En otra realización, la invención puede proporcionar una suspensión de un compuesto que contiene boro en agua que contiene un carbómero. El carbómero está presente preferentemente en una cantidad suficiente para mantener el compuesto que contiene boro en suspensión, y para mantener la suspensión estable durante un largo período de tiempo.

10 Descripción detallada de la invención

En el contexto de la presente invención, el componente adhesivo comprende todo el almidón presente en la composición, incluyendo cualquier almidón gelatinizado si está presente algo de tal almidón.

La composición adhesiva según la presente invención puede comprender por lo menos un componente adhesivo adicional seleccionado del grupo que consiste en almidón, poli(alcohol vinílico), copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA), dextrina, un adhesivo de poliuretano. La composición puede comprender adicionalmente también un promotor de adhesión, que en el contexto de la presente invención se considera como un componente adhesivo adicional.

En una realización, la composición adhesiva según la presente invención comprende como mucho 29,5% en peso, basado en la composición adhesiva total, de componentes adhesivos, preferentemente como mucho 29,0% en peso, más preferentemente como mucho 28,5% en peso, incluso más preferentemente como mucho 28,0% en peso, aún más preferentemente como mucho 27,5% en peso, más preferentemente como mucho 27,0% en peso, incluso más preferentemente como mucho 26,5% en peso, aún más preferentemente como mucho 26,0% en peso, más preferentemente como mucho 25,5% en peso, incluso más preferentemente como mucho 25,0% en peso, más preferentemente como mucho 24,5% en peso e incluso más preferentemente como mucho 24,0% en peso. Los solicitantes han encontrado que cuando la concentración de componentes adhesivos está por debajo de estos límites, la unión adhesiva que se forma es más fuerte y más fiable, en particular, con los sustratos más adsorbentes, y esto es sorprendente en vista de la menor cantidad de componentes adhesivos en la composición. Los solicitantes creen que esta ventaja se debe a un compromiso mejorado entre la penetración suficiente del adhesivo en el sustrato y una retirada suficientemente rápida del agua de la unión adhesiva.

En otra realización, la composición adhesiva según la presente invención comprende por lo menos 8,0% en peso, basado en la composición adhesiva total, de componentes adhesivos, preferentemente por lo menos 10,0% en peso, más preferentemente por lo menos 11,0% en peso, incluso más preferentemente por lo menos 12,0% en peso, aún más preferentemente por lo menos 13,0% en peso, más preferentemente por lo menos 14,0% en peso, incluso más preferentemente por lo menos 15,0% en peso, aún más preferentemente por lo menos 16,0% en peso, más preferentemente por lo menos 17,0% en peso, incluso más preferentemente por lo menos 18,0% en peso, aún más preferentemente por lo menos 19,0% en peso, más preferentemente por lo menos 20,0% en peso, incluso más preferentemente por lo menos 21,0% en peso, aún más preferentemente por lo menos 22,0% en peso. Los solicitantes han encontrado que cuando la concentración de componentes adhesivos está por encima de estos límites, la unión adhesiva que se forma es también más fuerte y más fiable, en particular, con los sustratos más adsorbentes. Los solicitantes creen que esta ventaja se debe a la mayor presencia de componentes adhesivos y a una presencia reducida de agua, que también mejora el compromiso entre suficiente pero no excesiva penetración del adhesivo en el sustrato y una retirada suficientemente rápida del agua de la unión adhesiva, lo que conduce a una mayor presencia de componente adhesivo en el lugar deseado de la unión adhesiva, después de la retirada del agua por evaporación.

Se prefiere en la composición adhesiva según la presente invención que, si el almidón y el compuesto de boro están presentes, por lo menos 92,0% en peso de todos los almidones en la composición estén en una forma insoluble en agua fría, es decir, presente como almidón perla y/o no gelatinizado. Más preferentemente por lo menos 93,0%, incluso más preferentemente 94,0%, aún más preferentemente por lo menos 95,0%, más preferentemente por lo menos 96,0%, incluso más preferentemente por lo menos 97,0%, aún más preferentemente por lo menos 98,0%, incluso más preferentemente por lo menos 99,0% y lo más preferentemente tanto como por lo menos 99,9% en peso del almidón está presente en forma de almidón perla o sin gelatinizar. En una realización preferida sin nada de almidón gelatinizado, se puede prescindir por completo de la etapa del procedimiento para la preparación del primer vehículo viscoso para el adhesivo, lo que aporta una simplificación significativa del proceso. Preferimos que esta característica se aplique a todas las composiciones adhesivas según la presente invención que contienen almidón, de este modo también a aquellas composiciones que están esencialmente libres de cualquier boro. La ventaja es que el almidón gelatinizado es altamente propenso al crecimiento microbiológico, al desarrollo de un olor desagradable, mientras que el almidón perla no o casi no es susceptible a este fenómeno no deseado. Cuanto mayor sea la proporción del almidón perla en la composición, en relación con el almidón total, mayor es la estabilidad bacteriológica de la composición según la presente invención. Hemos encontrado que las composiciones en las que esencialmente nada del almidón está gelatinizado se caracterizan por una muy alta estabilidad en cuanto

a muchas de sus características, tales como viscosidad, poder adhesivo, etc., incluyendo olor. Esta ventaja es particularmente beneficiosa cuando se usa harina como fuente de almidón.

En la composición de la presente invención, el carbómero está presente preferentemente en una cantidad de por lo menos 5 ppm en peso basado en la composición total de adhesivo y opcionalmente no más de 2,5% en peso, preferentemente no más de 2% en peso, más preferentemente no más de 1,5% en peso y aún más preferentemente no más de 1% en peso sobre la misma base. Más preferentemente, el carbómero está presente en por lo menos 50 ppm en peso, más preferentemente por lo menos 500 ppm en peso, incluso más preferentemente por lo menos 750 ppm en peso, aún más preferentemente por lo menos 900 ppm en peso, más preferentemente por lo menos 0,1% en peso, incluso más preferentemente por lo menos 0,2% en peso. Preferentemente, el carbómero está presente en no más de 0,8% en peso, incluso más preferentemente no más de 0,5% en peso, preferentemente en el intervalo de 0,25 a 0,45% en peso. La presencia del carbómero en la composición se puede determinar por espectrometría de infrarrojos (IR), y con el desarrollo de una curva de calibración apropiada, este método se puede hacer apropiado para una determinación cuantitativa de la cantidad de carbómero presente en la composición. Preferimos usar un espectrómetro FT-IR Perkin Elmer Spectrum 100, con un accesorio de muestreo universal ATR.

En el contexto de la presente invención, un carbómero se define como un polímero soluble en agua que comprende como monómero un ácido insaturado, o un derivado del mismo tal como un éster o amida, que puede estar representado preferentemente por la fórmula $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{CO}-\text{G}$ o $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{COO}-\text{A}^1$. En esta fórmula, R representa un sustituyente seleccionado del grupo de H, radicales alquilo, arilo o alquilarilo monovalente y radicales cicloalquilo monovalente, aunque se prefiere H como sustituyente, siendo CH_3 una segunda elección muy aceptable. Sin embargo, R también se puede seleccionar del grupo de alquilo, alcoxi, haloalquilo, cianoalquilo y grupos similares que contienen de 1 a 9 átomos de carbono. G puede representar un grupo amina $-\text{NL}_2$, tal como $-\text{NH}_2$, en cuyo caso el monómero es preferentemente acrilamida o metacrilamida. A^1 y/o L pueden independientemente de R y G representar un sustituyente seleccionado del grupo de H, radicales alquilo, arilo o alquilarilo monovalente y radicales cicloalquilo monovalente, aunque se prefiere H como sustituyente, en cuyo caso el monómero es un ácido carboxílico insaturado. Sin embargo, A^1 y/o L también se pueden seleccionar del grupo de alquilo, alcoxi, haloalquilo, cianoalquilo y grupos similares que contienen de 1 a 35 átomos de carbono.

El carbómero preferentemente es principal o totalmente un homopolímero de ácido (met)acrílico o ácido metacrílico, o un copolímero de sus mezclas, y que puede estar reticulado.

Opcionalmente, se pueden usar otros copolímeros. Además de un ácido monocarboxílico y/o su éster, se puede hacer uso también de un ácido policarboxílico y/o su éster como comonómero, tal como un acrilato o metacrilato, y opcionalmente un éster de alquilo alcoxilado, tal como un acrilato o metacrilato de alquilo alcoxilado, que puede ser un acrilato o metacrilato de alquilo alcoxilado de C15-C35. En particular, se prefieren los ácidos carboxílicos olefínicamente insaturados que contienen por lo menos un doble enlace carbono-carbono olefínico, y por lo menos un grupo carboxilo, y/o sus ésteres. Los ejemplos apropiados incluyen ácidos acrílicos, en particular, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido alfa-cianoacrílico, ácido beta-metilacrílico (ácido crotónico), ácido alfa-fenilacrílico, ácido beta-acriloxipropionico, ácido cinámico, ácido p-clorocinámico, 1-carboxi-4-fenil-butadieno-1,3, ácido 3-acrilamido-3-metilbutanoico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido glutacónico, ácido aconítico, ácido maleico, ácido fumárico, y tricarboxi etileno. Los ejemplos de ácidos policarboxílicos apropiados incluyen anhídridos de ácido, tales como anhídrido maleico, en el que el grupo anhídrido se forma por la eliminación de una molécula de agua de dos grupos carboxilo localizados en la misma molécula de ácido carboxílico. Sin embargo, se prefieren los ácidos acrílico y metacrílico.

El acrilato o metacrilato de alquilo alcoxilado es un co-monómero hidrófobo. El co-monómero hidrófobo normalmente será un éster de un ácido o una mezcla de dos o más de ellos, y puede incluir uno de los distintos (met)acrilatos o (met)acrilamidas conocidas.

El grupo alquilo del (met)acrilato de alquilo alcoxilado puede contener 5-30 átomos de carbono, preferentemente 15-30, más preferentemente 20-25 átomos de carbono. La estructura del alquilo puede contener configuraciones de carbono primario, secundario, o terciario. Los ejemplos de acrilatos de alquilo alcoxilados apropiados incluyen acrilato de metoximetilo, acrilato de metoxietilo, acrilato de etoxietilo, acrilato de butoxietilo, o acrilato de etoxipropilo. La estructura del alquilo también puede contener un grupo fenilo, que puede estar sustituido, y las estructuras de alquilo apropiadas son estructuras de octilfenilo, nonilfenilo y dodecilfenilo, de las cuales los derivados alcoxilados, tales como los que contienen grupos etoxi y/o grupos 1-12 están fácilmente disponibles comercialmente.

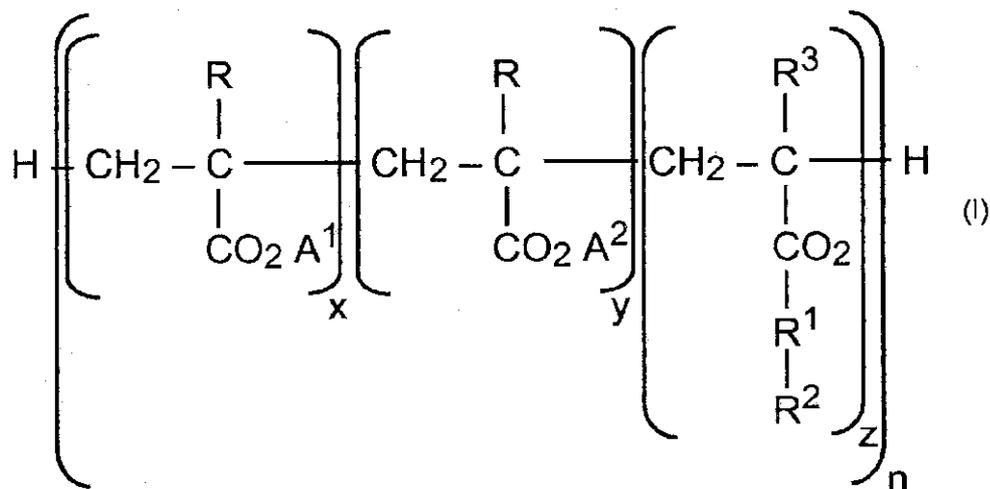
Los monómeros en el carbómero pueden ser acrilato de octadecilo, acrilato de behenilo, acrilato de dodecilo, acrilato de hexadecilo y similares; y sus cianoderivados; metacrilatos tales como metacrilato de esterilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de octilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de n-hexilo, metacrilato de octadecilo, metacrilato de behenilo, metacrilato de dodecilo, metacrilato de hexadecilo, y similares. Las mezclas de dos o tres o más ésteres acrílicos de cadena larga se pueden polimerizar exitosamente con uno de los monómeros de ácido carboxílico y/o éster. Los monómeros hidrófobos preferidos son los monómeros hidrófobos de cadena larga lineales en los que el grupo alquilo contiene por lo menos 12 átomos de carbono, tales como metacrilato de estearilo, metacrilato de hexadecilo, y metacrilato de behenilo. Opcionalmente, se puede utilizar un hidrófobo complejo que contiene ramas de óxido de poli(óxido de alquilenos) acabado con grupos alquilo o

alquilarilo hidrófobos.

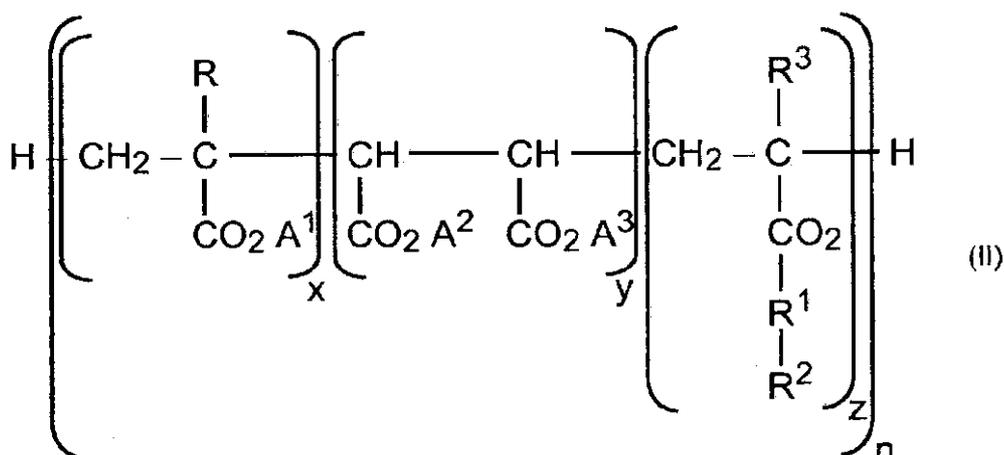
5 Para un éster de ácido (met)acrílico de un alcohol alcoxilado el grupo alquilo es típicamente un alquilo de C8-C24; alquilarilo, que incluye grupos alquilfenilo tales como octilfenilo y nonilfenilo; o el residuo de un compuesto hidrocarbilo policíclico tal como lanolina o colesterol. Los grupos alquilo apropiados incluyen tridecilo, miristilo, pentadecilo, cetilo, palmitilo, estearilo, eicosilo, y behenilo o docosilo o sus mezclas. Tal mezcla de monómero apropiada se puede, por ejemplo, originar de la alcoxilación de una mezcla de alcoholes laurílico, estearílico, cetílico, y palmitílico.

10 El (co)polímero de carbómero descrito anteriormente está reticulado preferentemente. Como agente de reticulación, se pueden usar diversos monómeros poliinsaturados, por lo que se obtiene una red tridimensional parcial o sustancialmente reticulada. Los agentes de reticulación apropiados incluyen éteres de alilo de sacarosa o pentaeritritol, u otros monómeros poliinsaturados, por ejemplo, ésteres de dialilo, éteres dimetalilo, acrilatos de alilo o metalilo y acrilamidas, tetraalilestaño, tetravinilsilano, polialqueniometanos, diacrilatos y dimetacrilatos, compuestos de divinilo tales como divinilbenceno, divinilglicol, fosfato de polialilo, compuestos dialiloxi, ésteres de fosfito, y similares. Los monómeros poliinsaturados típicos incluyen di-, tri-, tetra- o penta- o hexa-alilsacarosa; di-, tri- o tetra-
 15 alil-pentaeritritol; ftalato de dialilo, itaconato de dialilo, fumarato de dialilo, maleato de dialilo, divinilbenceno, metacrilato de alilo, citrato de alilo, di(met)acrilato de etilenglicol, triacrilato de trimetilolpropano, 1,6-diacrilato de hexanodiol, triacrilato de pentaeritritol, dietacrilato de tetrametileno, diacrilato de tetrametileno, diacrilato de etileno, dimetacrilato de etileno, metacrilato de trietilenglicol, metilenobisacrilamida y similares. Se pueden usar también aceites de ricino o polialcoholes, esterificados con ácido carboxílico etilénicamente insaturado y similares. Los
 20 agentes de reticulación preferidos incluyen alilpentaeritritol, alilsacarosa, trimetilolpropano-alil-éter, y divinilglicol.

Un carbómero preferido según la presente invención puede ser un polímero que tiene la fórmula (I)



En otra realización el carbómero según la presente invención es un polímero que tiene la fórmula (II)



En las fórmulas (I) y (II), z puede ser 0 o 1, si z es 1, (x+y)/z puede ser de 4:1 a 1.000:1, preferentemente de 6:1 a 250:1; en las que las unidades de monómero pueden estar en un orden al azar, y siendo preferentemente de 0 a un máximo igual al valor de x; n es por lo menos 1; y adicionalmente

5 R tiene el significado especificado aquí anteriormente;

R¹ representa de 1 a 50 grupos alquilenoxi independientemente seleccionados, preferentemente grupos óxido de etileno u óxido de propileno;

R² representa un grupo hidrocarbonado de C4-C35; preferentemente alquilo saturado pero que posiblemente contiene un grupo fenilo, en cuyo caso se prefiere que R² represente un grupo octilfenol, nonilfenilo o dodecilfenilo;

10 R³ representa hidrógeno o alquilo C1-C4, preferentemente H o CH₃;

A¹, A² y A³ se seleccionan independientemente de hidrógeno y grupos alquilo, preferentemente grupos alquilo de C1-C4.

En las fórmulas (I) y (II), cualquiera de los grupos -O-A1, -O-A2 o -O-A3 se puede reemplazar también por un grupo amina, que tiene típicamente la fórmula -NL₂, en la que L tiene el significado que se especifica aquí anteriormente.

15 Para la producción del carbómero, se puede emplear cualquier técnica de polimerización apropiada. Nosotros preferimos utilizar una técnica de polimerización por radicales libres tal como las conocidas en la técnica, por ejemplo, tal como se describe en Kirk-Othmer, 5ª edición, Wiley, en el volumen 20.

En una realización de la presente invención, el carbómero tiene un peso molecular promedio Mn en el intervalo de 20.000 a 5.000.000, preferentemente de 35.000 a 3.000.000, más preferentemente de 50.000 a 2.000.000, incluso más preferentemente de 70.000 a 1.000.000, aún más preferentemente de 80.000 a 500.000, incluso más preferentemente de 90.000 a 200.000 y más preferentemente como mucho 130.000, como se mide por GPC. El carbómero está preferentemente reticulado. El peso molecular se determina preferentemente por cromatografía de exclusión molecular (GPC) con el carbómero disuelto en dimetilacetamida (DMA) y en un sistema analítico que se calibra con estándares de referencia de poli(metacrilato de metilo). Más preferentemente, el carbómero analizado como tal también tiene, siempre en relación con DMA, un Mw en el intervalo de 50.000 a 5.000.000, preferentemente de 100.000 a 3.000.000, más preferentemente de 130.000 a 2.000.000, y aún más preferentemente de 150.000 a 200.000. La polidispersidad del copolímero está preferentemente en el intervalo de 1-5, más preferentemente de 1,1 a 4,0, incluso más preferentemente de 1,2-3,0, aún más preferentemente de 1,3-2,0, incluso más preferentemente de 1,4 a 1,7 e incluso más preferentemente como mucho 1,7, determinada por el mismo método.

30 En el contexto de la presente invención, el almidón insoluble en agua fría se define como almidón en bruto, es decir, almidón que aún no se ha convertido parcial o totalmente a la forma soluble en agua fría por calentamiento y/o tratamiento con una base tal como NaOH. La cantidad total de almidón, la cantidad de almidón soluble en agua fría o gelatinizado y la cantidad de almidón insoluble en agua fría o sin gelatinizar se puede determinar por métodos conocidos per se en la técnica. Nosotros preferimos utilizar el llamado método enzimático, tal como se describe por H.M. Blasel et al. en "Degree of starch of corn grain and corn silage", en Animal Feed Science and Technology, 128 (2006), 96-107, y en sus referencias bibliográficas, tales como Varriano-Marston et al., "Comparison of methods to determine starch gelatinization on bakery foods, Cereal Chem. 57 (1980), 242-248.

En una realización de la presente invención, la composición adhesiva tiene un pH de como mucho 13,0, preferentemente como mucho 12,5, más preferentemente como mucho 12,0, aún más preferentemente como mucho 11,5, más preferentemente como mucho 11,0, incluso más preferentemente como mucho 10,5, aún más

preferentemente como mucho 10,0, incluso más preferentemente como mucho 9,5, aún más preferentemente como mucho 9,0 o incluso mejor como mucho 8,5, incluso más preferentemente como mucho 8,0, y lo más preferentemente como mucho 7,5, y opcionalmente un pH de por lo menos 4, preferentemente por lo menos 5, más preferentemente por lo menos 6,0, incluso más preferentemente por lo menos 6,5 y más preferentemente por lo menos 6,8. Es importante recordar que el pH es una escala logarítmica, de tal modo que una sola unidad de reducción en el pH, tal como 12,5-11,5, representa un factor de 10 de reducción en la concentración de base, y por lo tanto una reducción de diez veces en la concentración de sosa cáustica.

Los solicitantes han encontrado que el propio carbómero puede afectar a y reducir el punto de gel del almidón y/o dextrina, tal que se puede requerir menos base para obtener una reducción deseada del punto de gel. Esto aporta la ventaja de que se puede añadir menos o ninguna base a la composición. Esta ventaja se puede usar hasta el punto preferido en el que la base se usa solamente para compensar cualquier acidez que puede haber sido introducida por el carbómero, y la composición adhesiva termina con un pH en cualquiera de los intervalos más estrechos especificados anteriormente, preferentemente en el intervalo de 6,8 a 7,2. Esto aporta la ventaja de que se puede proporcionar un adhesivo que no contiene sustancialmente sosa cáustica libre, y que por lo tanto se puede usar sin ningún de los problemas de toxicidad y/o salud asociados a la sosa cáustica libre.

Hemos encontrado además que el carbómero, incluso en las bajas concentraciones como las usadas en el contexto de la presente invención, proporciona resistencia al agua a las composiciones adhesivas basadas en almidón y/o dextrina de la presente invención, creemos que esto es provocado por una reacción del carbómero con el almidón y/o la dextrina. Esto aporta la ventaja de que la composición adhesiva basada de almidón de la presente invención requiere menos resina resistente al agua para cumplir con los requisitos de un adhesivo resistente al agua, tal como se requiere, por ejemplo, por el estándar NFQ 03,042.

En otra realización, la composición adhesiva de la presente invención comprende, además, carboximetilcelulosa (CMC) o goma de celulosa, o goma de xantano. Este compuesto puede contribuir modificando adicionalmente la viscosidad y/o espesando la composición. Hemos encontrado que la CMC se puede usar en combinación con el carbómero, y que una composición adhesiva según la presente invención que contiene CMC tiene preferentemente un pH de como mucho 10,0, más preferentemente como mucho 9,0, para evitar una degradación de la CMC por una base fuerte tal como NaOH.

En otra realización de la presente invención, la composición adhesiva tiene un punto de gelificación de como mucho 70°C, preferentemente como mucho 65°C, más preferentemente como mucho 62°C, incluso más preferentemente como mucho 60°C, aún más preferentemente como mucho 58°C, y más preferentemente como mucho 57°C. El punto de gelificación preferentemente puede ser incluso inferior, tal como, como mucho 55°C, preferentemente como mucho 53°C o incluso 52°C, y aún más preferentemente como mucho 52°C. Este reducido punto de gel o punto de gelificación aporta la ventaja de un requisito de menor temperatura para lograr la función de unión, lo que reduce los requisitos de energía del procedimiento de aplicación.

Preferentemente, la composición adhesiva de la presente invención tiene una lectura del refractómetro en % Brix de como mucho 15%, preferentemente como mucho 14%, más preferentemente como mucho 13%, aún más preferentemente como mucho 12%. Nosotros preferimos que la lectura del refractómetro sea tan baja como sea posible, preferentemente como mucho 10%, más preferentemente como mucho 7% o incluso 5%, incluso más preferentemente como mucho 3% o incluso 1% y lo más preferentemente 0%

En otra realización, la composición adhesiva según la presente invención tiene una viscosidad a 25°C en el intervalo de 500 a 5.000 mPa.s o centipoises (cP), medida en un viscosímetro Brookfield con husillo 4 y a una velocidad de husillo de 150 rotaciones por minuto (rpm). Esta viscosidad medida a 150 rpm está preferentemente en el intervalo de 550 a 3.000 cP, más preferentemente en el intervalo de 570 a 2.000 cP y más preferentemente en el intervalo de 600 a 1.000 cP.

Preferentemente la viscosidad de la composición adhesiva a una velocidad del husillo de 1 rpm está en el intervalo de 3.000 a 60.000 mPa.s, más preferentemente por lo menos 5.000 mPa.s, incluso más preferentemente por lo menos 10.000 mPa.s, aún más preferentemente por lo menos 12.000 mPa.s

En una realización incluso más preferible, la viscosidad de la composición adhesiva según la presente invención aumenta fuertemente cuando la cantidad de tensión de cizalladura aplicada se reduce a valores bajos. Como tal, la relación de la viscosidad de la composición adhesiva según la presente invención, tal como se mide en un viscosímetro Brookfield con husillo 4 a 25°C y expresada en mPa.s o cP, y que se mide a una velocidad del husillo de 1 rpm (baja cizalladura) dividida entre la viscosidad medida a una velocidad del husillo de 150 rpm (alta cizalladura) es preferentemente por lo menos 5,00, preferentemente por lo menos 7,0, más preferentemente por lo menos 10,0, incluso más preferentemente por lo menos 12,0 o incluso 15,0, incluso más preferentemente por lo menos 20,0. Cuanto mayor sea esta relación, mejor será la diferencia en el comportamiento del adhesivo entre el lugar donde se aplica al rodillo aplicador por medio de una cuchilla o un rodillo dispensador y donde se aplica a las puntas de las corrugaciones, comparado con el lugar donde las corrugaciones se separan del rodillo aplicador, y de este modo donde la aparición de hilado y otros fenómenos no deseados se puede minimizar o evitar. Con una relación alta, se puede preparar un adhesivo que, en comparación con los adhesivos Stein-Hall convencionales,

tiene una menor viscosidad a alta cizalladura, y por lo tanto permite operar a velocidades de línea más altas, mientras que se tiene que aplicar menos adhesivo porque se evitan efectos indeseables en condiciones de baja cizalladura, principalmente donde las corrugaciones se separan del rodillo aplicador, tales como el hilado y la "mecha". En otra realización, la composición según la presente invención está sustancialmente libre de boro o un compuesto que contiene boro y/o de NaOH libre. La expresión "sustancialmente libre" en este contexto significa que cualquier presencia de estos compuestos está por debajo de un nivel en el que puede surgir un problema para el consumidor y/o para el legislador. La presencia del compuesto particular se puede determinar usando el método analítico que se usó o prescribió en el contexto del problema particular. Los métodos analíticos apropiados para medir el contenido de boro y/o NaOH libre son bien conocidos en la técnica.

En otra realización de la presente invención, la composición contiene además un compuesto que contiene boro, preferentemente un compuesto que contiene boro seleccionado del grupo que consiste en ácido bórico, un poliborato de sodio o potasio, en su forma hidratada o no hidratada, anhídrido bórico, metaborato de sodio o potasio, preferentemente un tetraborato, pentaborato o octaborato de sodio, más preferentemente tetraborato de sodio decahidrato (bórax), y sus mezclas. Los compuestos de boro, si su presencia se considera aceptable, aportan la ventaja de un efecto de viscosidad por reacción con el almidón, un efecto de reducción del punto de gel, y también pueden tener un efecto plastificante.

El compuesto que contiene boro se puede poner en una suspensión por medio del carbómero según la presente invención. Lo más conveniente es preparar primero un gel que contiene carbómero en agua en una concentración en el intervalo de 0,5-6% en peso, preferentemente de 1-5% en peso y más preferentemente 2-4% en peso, típicamente usando un mezclador de alta cizalladura. En 1.000 kg de este gel se puede suspender un compuesto que contiene boro, tal como de 100 a 2.000 kg de bórax, preferentemente de 400 a 1.800 kg de bórax, más preferentemente de 500 a 1500 kg de bórax, incluso más preferentemente de 550 a 1.000 kg de bórax. El compuesto que contiene boro se puede añadir durante la mezcla simple, o se puede añadir durante la preparación del gel en el mezclador de alta cizalladura. Esta suspensión de bórax obtenida es apropiada como un aditivo para añadir boro en un adhesivo Stein-Hall convencional, así como en un adhesivo de la presente invención.

En otras realizaciones, la composición según la presente invención comprende adicionalmente uno o más ingredientes seleccionados del grupo que consiste en un promotor de adhesión, un agente de tensión superficial, un agente antiespumante, un agente de desincrustante, un agente de clarificación óptica, un fungicida, un bactericida o agente antibacteriano, un colorante, un agente humectante, un modificador de la viscosidad, un modificador de la reología, un anticongelante, un disolvente, y sus mezclas. Estos ingredientes se pueden introducir en cualquier punto en el procedimiento de la presente invención, y en cualquiera de los vehículos como se especifica.

La composición según la presente invención también puede comprender una carga. Se puede usar cualquier carga apropiada conocida en la técnica, y los solicitantes prefieren usar carbonato de calcio, un silicato, arena, polvo de talco, harina de madera, o sus mezclas. La carga aumenta el contenido de materia sólida seca de la composición de adhesión por encima de la cantidad aportada por los componentes de adhesión y los otros ingredientes.

Se puede añadir un promotor de adhesión para incrementar la resistencia de la unión de adhesión que se va a formar con las composiciones adhesivas según la presente invención. Se pueden usar muchos promotores de adhesión conocidos en la técnica. Los solicitantes prefieren usar un carbómero como se define en el contexto de esta invención como promotor de adhesión. Los solicitantes prefieren más usar como promotor de adhesión un carbómero que es por lo menos altamente, más preferentemente completamente soluble en agua, es decir, un carbómero que no está, o está solo en muy poca medida reticulado. Lo más preferido es usar un poliacrilato o polimetacrilato que no está reticulado. Los promotores de adhesión apropiados se pueden obtener de varias fuentes, tales como la familia de emulsión acrílica Carbobond disponible de Lubrizol, en particular Carbobond 26373, Carbobond 1995, Carbobond 3005 y Carbobond 26387, y preferentemente Carbobond 26373. Otros promotores de adhesión apropiados son los miembros de la familia de emulsión acrílica Carbotac disponible de Lubrizol, como Carbotac 1814, Carbotac 26171, Carbotac 26146 y Carbotac 26.222, preferentemente Carbotac 1814. El promotor de adhesión también ayuda significativamente a la construcción de la unión adhesiva más rápidamente, de modo que se puede aumentar esa velocidad de procesamiento. Tal promotor de adhesión también aporta una ventaja de bajas temperaturas de sellado térmico, que pueden ser importantes con sustratos sensibles al calor. Estas ventajas individual y colectivamente permiten velocidades de procesamiento más altas, en particular en las operaciones de estratificación de alta velocidad. El promotor de adhesión también puede aportar una adhesión mejorada a sustratos polares, y una mejorada resistencia al agua.

Los solicitantes prefieren usar el promotor de adhesión en una concentración, basada en la composición adhesiva total, de por lo menos 0,5% en peso, preferentemente por lo menos 1,0% en peso, incluso más preferentemente por lo menos 1,5% en peso y aún más preferentemente por lo menos 2,0% en peso, y, opcionalmente, como mucho 10% en peso, preferentemente como mucho 7,0% en peso, más preferentemente como mucho 5,0% en peso, incluso más preferentemente como mucho 3,0% en peso, basado también en el peso total de la composición adhesiva.

Los solicitantes han encontrado que la combinación del carbómero como aditivo y el segundo carbómero como promotor de adhesión ralentiza la cristalización o solidificación de los componentes adhesivos en la composición. En

particular, cuando se usa con substratos adsorbentes, este incrementa la profundidad de penetración y la velocidad de penetración de la composición adhesiva, e incrementa por ello la resistencia de unión final. Este fenómeno también permite un incremento significativo de la cantidad de carga que se puede tolerar en la composición. Esto permite el incremento de la materia sólida seca total de la composición adhesiva, manteniendo al mismo tiempo una estabilidad suficiente de la composición.

Los solicitantes prefieren que las composiciones adhesivas de la presente invención tengan un contenido total de materia sólida seca de por lo menos 15% en peso, preferentemente por lo menos 20% en peso, más preferentemente por lo menos 25% en peso, incluso más preferentemente por lo menos 30% en peso, más preferentemente por lo menos 35% en peso, incluso más preferentemente por lo menos 40% en peso, aún más preferentemente por lo menos 45% en peso, incluso más preferentemente por lo menos 50% en peso, más preferentemente por lo menos 55% en peso, incluso más preferentemente por lo menos 60% en peso, y opcionalmente no más de 75% en peso, preferentemente como mucho 70%, aún más preferentemente como mucho 65% en peso, basado en la composición adhesiva total. La ventaja es que un contenido más alto de materia sólida seca reduce el tiempo de secado, que generalmente permite incrementar la velocidad de procesado. Se prefiere un límite superior porque cuando el contenido de materia sólida seca se vuelve demasiado alto, se puede resentir la penetración de la composición adhesiva en un substrato absorbente.

Los solicitantes han encontrado que un llamado adhesivo "frío" preparado con poli(alcohol vinílico) y/o dextrina como componentes adhesivos, en combinación con el carbómero según la presente invención, y combinado adicionalmente con un promotor de adhesión de poli(acrilato), es capaz de llevar una gran cantidad de carga tal como carbonato de calcio, mientras que se mantiene estable. Gracias al alto contenido de materia sólida seca, y también gracias a las propiedades reológicas mejoradas por el carbómero, se encontró que esta composición era muy apropiada para la estratificación, para bobinado de tubo, para encolado de papel, tal como con cajas de cartón, y para el producción de cartón corrugado. También se consideran apropiadas otras cargas, tales como arena o cargas de silicio, u otras cargas también conocidas por los expertos en la técnica. Los solicitantes han encontrado que tal composición adhesiva proporciona muy alto y rápido poder adhesivo y es capaz de secar también muy rápido.

La adición de un agente de la tensión superficial, tal como un tensioactivo, aporta la ventaja de una penetración mejor y más rápida del adhesivo en el papel o cartón, y por lo tanto permite la ejecución del procedimiento a velocidades de línea más altas. Los tensioactivos pueden ser aniónicos, catiónicos, no iónicos o de ion híbrido. Se prefiere usar un tensioactivo que tiene un pH neutro o incluso ligeramente ácido. Se prefiere que el tensioactivo sea una especie que provoca baja formación de espuma. Preferimos usar un jabón líquido. Se conocen varios tipos apropiados en la industria, demasiados para ser listados.

Los agentes anticongelantes apropiados también son bien conocidos en la técnica. Previene que las líneas de adhesivo se puedan bloquear por la formación de hielo durante el invierno y/o en lugares fríos. Nosotros preferimos utilizar propilenglicol y/o etilenglicol, tales como los obtenibles de Dow Chemical. Los agentes desincrustantes también son conocidos en la técnica. Ellos aportan la ventaja de prevenir o reducir la sedimentación de los sedimentos basados de calcio dentro del equipo de adhesivo. Nosotros preferimos utilizar Baypure® DS100 obtenible de Lanxess.

Se conocen muchos agentes antibacterianos apropiados en la industria, y son demasiados para ser listados.

La premezcla seca sólida proporcionada por la presente invención puede comprender también cualquiera de los ingredientes adicionales especificados anteriormente para la composición adhesiva según la presente invención.

Además, la premezcla seca sólida según la presente invención comprende adicionalmente un agente antitorta, que aporta la ventaja de mantener la premezcla en forma de una mezcla sólida que fluye libremente. Los agentes antitorta apropiados son bien conocidos en la técnica. Nosotros preferimos usar sílice, tal como Wacker HDK H15, Aerosil® o Orasil® m130 de Evonik Industries.

En aplicaciones especiales, el adhesivo es preferentemente resistente al agua, una propiedad que se obtiene típicamente mediante la adición de resina particular, tal como un poli(alcohol vinílico) (PVA). Con composiciones adhesivas basadas en almidón y/o dextrina, típicamente estas resinas reaccionan con los grupos hidroxilo en el almidón y/o dextrina y convierten el almidón o la dextrina en insoluble en agua. Estas resinas también pueden ser del tipo de aldehído, tales como aminoplastos, por ejemplo resinas de cetona/formaldehído, urea/formaldehído, melamina/formaldehído, fenol/formaldehído, o equivalentes. Un problema es que algunas de estas resinas pueden reaccionar con bórax en la fórmula, lo que puede cambiar la viscosidad del adhesivo.

Se puede obtener una resistencia al agua superior, también en combinación con almidón, usando PVA en una relación de 1/20 a 1 (relación en peso) con relación al almidón, preferentemente en una relación de 1/20 a 1/7. La definición de PVA incluye PVA perfectamente saponificado y/o derivados acuosos de PVA, por ejemplo, las formas derivadas de PVA parcial o fuertemente acetadas. Cuanto mayor es el grado de polimerización de estos polímeros, más efectivos son los polímeros.

El procedimiento proporcionado por la presente invención comprende diversas variantes.

En una realización, el procedimiento incluye la primera etapa de producir un primer vehículo viscoso convencional basado en almidón gelatinizado, como se explica en el contexto del procedimiento Stein-Hall anterior o cualquiera de sus variantes conocidas. La cantidad terciaria de agua y el compuesto adhesivo de la etapa d) se puede añadir a continuación a este primer vehículo, sobre el que se puede añadir el carbómero, ya sea como un polvo o un líquido, o como una disolución en una cantidad secundaria de agua, disolución que se llama aquí el segundo vehículo, debido a que su viscosidad es más alta que la del agua. Disolver un carbómero en agua, tal como en la etapa opcional b), se efectúa preferentemente con mezcla de alta cizalladura.

Los solicitantes han encontrado que una disolución de carbómero en agua puede ser ácida. En otra realización, el procedimiento de la presente invención comprende una etapa opcional c) para neutralizar, en ausencia de cualquier almidón, el segundo vehículo de la etapa b) hasta el pH más alto deseado por mezcla en una base. Los solicitantes prefieren utilizar sosa cáustica en esta etapa, pero pueden ser apropiadas otras bases tales como carbonato de sodio, hidróxido de potasio y otras bases conocidas. La base se puede añadir pura o en disolución, y los solicitantes prefieren usar una disolución porque esta es más fácil de dosificar. El producto de esta etapa c) se denomina el tercer vehículo.

En otra realización, el procedimiento de la presente invención simplemente comprende la etapa de disolver el carbómero en agua para formar el segundo vehículo, y mezclarlo en la tercera cantidad de agua y el componente adhesivo, que puede ser todo almidón perla, introducido incluso más preferentemente en forma de harina, para formar la composición adhesiva acuosa. Esto representa una versión muy simple pero muy efectiva respecto al tiempo, costes y recursos del procedimiento para obtener la composición adhesiva deseada, y que se puede introducir fácilmente como parte de muchas versiones del procedimiento de corrugación. La mezcla del carbómero en forma de polvo en una disolución acuosa se efectúa preferentemente en condiciones de alta cizalladura, con un mezclador de alta cizalladura. Los tipos industriales apropiados de mezcladores de alta cizalladura son bien conocidos en la industria. En el laboratorio preferimos usar un mezclador de alta cizalladura IKA magic LAB. La mezcla del carbómero en forma de dispersión líquida en otro líquido se efectúa preferentemente sin la aplicación de alta cizalladura, sino con un mezclador lento, de tal modo que la formación de espuma se minimiza y se reduce el riesgo de la formación de una espuma batida.

En otra realización más del procedimiento según la presente invención, en la etapa a), b), c) o d) se mezcla por lo menos un ingrediente adicional seleccionado del grupo que consiste en un compuesto que contiene boro, carboximetilcelulosa (CMC), goma de xantano, un promotor de adhesión, un agente de la tensión superficial, un agente antiespumante, un agente desincrustante, un agente de clarificación óptica, un fungicida, un bactericida, un colorante, un agente humectante, un modificador de la viscosidad, un modificador de la reología, un anticongelante, un disolvente, y sus mezclas.

En una alternativa del procedimiento de la presente invención tal como se presenta anteriormente, la invención proporciona un procedimiento para producir la premezcla seca sólida según la presente invención mezclando en seco el componente o componentes adhesivos, el carbómero, opcionalmente suficiente base, y cualquier ingrediente adicional que se desee para obtener la premezcla sólida deseada, por lo que la premezcla es un intermedio apropiado para mezclar con la cantidad necesaria de agua para obtener una composición adhesiva acuosa según la presente invención.

En otra realización más, la premezcla seca sólida se puede obtener por medio de un procedimiento húmedo, en el que se puede formar la composición adhesiva acuosa según la presente invención, seguido de una etapa adicional en la que el agua se evapora para obtener un polvo seco. Este polvo a continuación se puede poner a disposición para mezclar con agua y obtener una composición adhesiva acuosa según la presente invención.

En otra realización, el procedimiento según la presente invención comprende además la etapa de emplear la composición acuosa adhesiva de la etapa c) o la premezcla sólida de la etapa d) para formar una unión adhesiva, preferentemente con una capa de papel o cartón, más preferentemente con una capa de cartón corrugado, para formar un artículo que comprende la unión adhesiva, siendo seleccionado preferentemente el artículo del grupo que consiste en papel o cartón corrugado estratificado, papel o cartón compacto, y un elemento de embalaje que comprende cartón o cartón corrugado.

Los solicitantes han encontrado que la composición adhesiva según la presente invención reduce el riesgo de deformación de las corrugaciones del papel/cartón. El solicitante cree que esta ventaja se produce por una disminución de la capacidad de penetración del adhesivo en el papel/cartón. En su opinión, la disminución de la penetración de adhesivo debe permitir el ahorro en la cantidad de adhesivo aplicado, limitando de este modo la cantidad de agua en contacto con el papel/cartón y de esa manera limitando la cantidad de agua que penetra en el papel/cartón.

El solicitante ha encontrado ahora que esta ventaja se obtiene por el comportamiento reológico mejorado producido principalmente por el carbómero. Esto aporta una viscosidad reducida en el momento de la aplicación, de modo que se puede aplicar a las corrugaciones una cantidad más pequeña y una capa más delgada de adhesivo. Con una capa más delgada aplicada, se reduce la cantidad de agua en contacto y que penetra en el papel/cartón, reduciendo de este modo los requisitos de energía para evaporar el agua que durante el curso del procedimiento de

estratificación penetra en la cartulina corrugada. La penetración de agua reducida también reduce al mínimo el riesgo de deformación del papel/cartón corrugado, así como de los forros planos. El solicitante encontró adicionalmente que preferentemente la viscosidad de la composición adhesiva después de la aplicación debe ser suficientemente alta para asegurar una buena adhesión.

5 La presencia del carbómero permite cumplir ambos requisitos de una viscosidad suficientemente baja en el momento de aplicación y una viscosidad suficientemente alta en el momento de efectuar la adhesión, ya que esto aporta propiedades pseudoplásticas y es capaz de impartir este comportamiento pseudoplástico a la composición adhesiva que los contiene, incluso cuando están presentes en una baja concentración en la composición adhesiva solo. Con la composición adhesiva según la presente invención, la viscosidad cambia fuertemente con las fuerzas de
10 cizalladura aplicadas a la misma. En particular, la composición adhesiva de la presente invención tiene el efecto que

■ muestra una viscosidad reducida cuando se aplica al papel/cartón corrugado, de modo que la cantidad aplicada puede ser minimizada.

■ tan pronto como la composición adhesiva se ha aplicado a las corrugaciones, tiene lugar un incremento casi instantáneo de la viscosidad que impide que el adhesivo fluya y asegura una buena adhesión. La mayor viscosidad a
15 baja tensión de cizalladura se restablece virtual e inmediatamente después de la retirada de las fuerzas de cizalladura, como consecuencia de lo cual se minimiza la penetración del adhesivo en el papel/cartón. La penetración reducida de adhesivo reduce la penetración del agua. Esto tiene la consecuencia de que se pueden minimizar los requerimientos de energía para evaporar el agua que penetró, de tal modo que se puede obtener un papel/cartón con una fuerza mejorada y que se puede reducir la tendencia a la duración del papel, poniendo así a
20 disposición el papel para su posterior procesado después de un tiempo de secado más corto. Por otra parte, la viscosidad es tal que se asegura suficiente penetración del agua para minimizar el riesgo de la formación de grietas en el papel/cartón.

El solicitante ha observado que la viscosidad de la composición adhesiva se puede aumentar y disminuir de forma reversible. De este modo, cualquier adhesivo que no ha sido transferido desde el aplicador a la superficie de cartón,
25 sino que permanecía en el aplicador, se puede reciclar y reutilizar sin que ello afecte negativamente a la resistencia del adhesivo o de su viscosidad. El solicitante ha observado adicionalmente que la composición adhesiva muestra una mejor afinidad por el papel/cartón y proporciona una adhesión mejorada así como capacidad de impresión mejorada de la superficie comparada con composiciones adhesivas de la técnica anterior. Las composiciones adhesivas de la técnica anterior convencionales controlan la viscosidad de la composición adhesiva controlando la
30 gelificación del almidón en la composición. Sin embargo, la gelificación es un proceso irreversible. Una vez gelificada, la composición adhesiva típicamente no se puede re-utilizar y pierde sus propiedades adhesivas. Con la presente invención, la viscosidad de la composición adhesiva se puede controlar independientemente del procedimiento de gelificación.

Los homopolímeros de ácido acrílico y ácido metacrílico son preferidos como carbómero, debido a sus superiores
35 propiedades, y facilidad de producción.

El carbómero puede estar reticulado. Preferentemente se hace uso de un agente de reticulación que es un polialqueniil poliéter, en particular un alilpentaeritritol. Otros agentes de reticulación apropiados incluyen monómeros de vinilideno polifuncionales que contienen por lo menos dos grupos $\text{CH}_2=\text{C}$ terminales, por ejemplo butadieno, isopreno, divinilbenceno, divinilnaftaleno, acrilatos de alilo, y similares. El término vinilideno se usa aquí con el
40 significado de vinilo terminal en general, es decir, en su significado más amplio en el que también comprende el grupo $\text{CH}_2=\text{CH}-$ terminal. Los agentes de reticulación preferidos son los que contienen un grupo alqueniil en el que un doble enlace olefínico está unido a un grupo metileno terminal. Los agentes de reticulación particularmente preferidos incluyen poliéteres que contienen, en promedio, dos o más grupos éter de alqueniil por molécula. Otros monómeros de reticulación apropiados incluyen ésteres de dialilo, éteres de dimetilalilo, acrilatos de alilo o metalilo, acrilamidas. Los ejemplos de aquellos son alilpentaeritritol, alilsacarosa, triacrilato de trimetilolpropano, diacrilato de
45 1,6-hexanodiol, trimetilolpropano-dialilpropano-éter, triacrilato de pentaeritritol y similares.

El carbómero puede ser un copolímero que comprende un éster de acrilato o una acrilamida como comonomero. Los acrilatos representativos incluyen acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de butilo, metacrilato de metilo, etacrilato de metilo, acrilato de octilo, acrilato de laurilo, acrilato de estearilo, acrilato de behenilo, y los
50 metacrilatos correspondientes. Otros comonomeros incluyen nitrilos acrílicos, es decir, nitrilos olefínicamente insaturados preferentemente aquellos que tienen 3-10 átomos de carbono, por ejemplo, acrilonitrilo y metacrilonitrilo; amidas acrílicas monoolefínicamente insaturadas, por ejemplo, acrilamida y metacrilamida; N-alquilolamidas de ácidos carboxílicos α,β -olefínicamente insaturados incluyendo aquellos que tienen 4-10 átomos de carbono, preferentemente N-metilolmetacrilamida.

55 La composición adhesiva de esta invención presenta la ventaja de mostrar una cohesión incrementada, como consecuencia de lo cual se puede reducir el riesgo de agrietamiento de la capa adhesiva, una vez aplicada. La composición adhesiva de esta invención es particularmente apropiada para la fabricación de los papeles/cartones corrugados más recientemente desarrollados, en los que existe una creciente tendencia a reducir la anchura e incrementar el número de corrugaciones. En los cartones corrugados recientemente desarrollados, las

corrugaciones pueden tener una altura de entre 0,6 y 6,5 mm, decreciendo la resistencia de las corrugaciones con el aumento de la altura. La composición adhesiva de esta invención es adicional y particularmente apropiada para la fabricación del papel revestido, más lujoso, que usualmente está revestido con un agente de revestimiento que dificulta la evaporación de agua. Como con la presente invención se reduce la penetración del agua, la cantidad de agua que se necesita evaporar también se reduce y se minimiza el riesgo de formación de burbujas de vapor de agua cuando se evapora el agua

Los productos apropiados comercialmente disponibles para uso como carbómero en la composición adhesiva de esta invención están disponibles de Sigma Chemical Company, tales como los productos proporcionados con el nombre comercial Polygel®, por ejemplo Polygel® CB 3V, Rohm & Haas, por ejemplo, los productos ofrecidos con el nombre comercial Acusol®, Noveon o Lubrizol, por ejemplo, productos ofrecidos con los nombres comerciales Pemulen™ y/o Carbopol®, tales como Carbopol 674, 691 o 981, Carbopol ETD 2050, o Novethix® L-10, de Wako Pure Chemical Industries de Japón o de Allied Colloids de Gran Bretaña, por ejemplo, Salcare®, o los productos ofrecidos como la marca Flosperse™ por SNF Floerger. El carbómero se puede obtener en forma de polvo sólido, tal como el Carbopol 674 o el Polygel CB-3V, pero también se puede obtener en forma de dispersiones líquidas, tales como Polygel W400 o Polygel W301 o Polygel DR. Las formas líquidas son más fáciles de procesar, ya que no requieren mezcla a alta cizalladura, que es muy deseable para disolver un carbómero en polvo. El Novethix L-10 se describe con mucho detalle en nuestra solicitud de patente PCT/EP2010/053051 en tramitación junto con la presente.

El carbómero será en su mayoría soluble en agua. Se puede mezclar como tal con una composición adhesiva en el estado sólido, o añadir a una composición adhesiva acuosa. Para facilitar la mezcla en estado seco, el carbómero se diluye preferentemente con un producto sólido antes de ser añadido a una formulación. Los agentes de dilución apropiados son por ejemplo almidón o óxidos inorgánicos inertes, por ejemplo dióxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de magnesio, u óxidos mixtos de dos o más de ellos. En ese caso, el carbómero se mezcla típicamente con el agente de dilución antes de ser añadido a la composición. El carbómero se puede mezclar en forma de una composición sólida con una composición de almidón sólido, o se puede añadir a una composición de almidón líquido en forma de una composición líquida. El uso de almidón como agente de dilución para el carbómero ayuda a minimizar el riesgo de la formación de grumos.

Debido a la baja cantidad de carbómero necesaria, (i) el contenido de sólidos de la composición adhesiva según la presente invención permanece virtualmente sin afectar, lo que es importante cuando se procesa la composición en cuanto a minimizar el riesgo de la aparición de la obstrucción del equipo de proceso; (ii) no hay necesidad de dejar de lado o modificar ningún otro ingrediente de la composición adhesiva para compensar cualquier propiedad que podría haber cambiado de una manera no deseada; (iii) se puede prescindir de la necesidad de reconsiderar la naturaleza y concentración de los componentes presentes en la composición adhesiva, para compensar el aditivo, así como de la necesidad de retirar parcial o totalmente uno o más compuestos de la composición adhesiva.

El almidón usado en la composición adhesiva según la presente invención se puede seleccionar de los almidones general y comercialmente disponibles, por ejemplo, almidón de arroz, trigo, maíz, patata, o guisante. El almidón se puede usar en su forma natural, o puede estar físicamente, químicamente o enzimáticamente modificado. El almidón físicamente modificado está generalmente disponible en la forma de almidón secado en rodillo o extruido.

El almidón convencional utilizado en los adhesivos basados en almidón se produce en forma de un producto puro por un procedimiento húmedo, como se explicó anteriormente. El almidón industrial general, sólo se produce a partir de fuentes naturales seleccionadas, ya que no todas las plantas proporcionan la calidad deseada para los procesos industriales. Este procedimiento también es bastante complejo y por lo tanto el producto de almidón está menos fácilmente disponible y a un coste relativamente alto. El solicitante ha encontrado ahora que las composiciones adhesivas según la presente invención pueden acomodar también almidones de menor calidad, de fuentes que casi no se utilizan para este fin en la actualidad. Las composiciones según la presente invención, por lo tanto, ofrecen una mayor variedad de almidón, muchas de las cuales provienen de materias primas más baratas y por lo tanto se pueden ofrecer en condiciones más económicas.

Los solicitantes han encontrado adicionalmente, que en las composiciones adhesivas de la presente invención, el almidón se puede también proporcionar en una forma menos pura, tal como la harina obtenida del procesamiento en seco de materias primas naturales, como se explicó anteriormente. La harina es una materia prima mucho más barata en comparación con el almidón producido por el procedimiento húmedo. Las composiciones adhesivas se pueden por lo tanto producir a partir de materias primas que están más fácilmente disponibles y mucho más económicas en comparación con los adhesivos convencionales basados en almidón puro. En vista del elevado consumo de adhesivo, esta ventaja es de gran importancia para el consumidor de adhesivos, tal como el productor de cartón corrugado.

El uso de harina como fuente de almidón es particularmente apropiado con composiciones que tienen un pH que no es demasiado fuertemente alcalino, preferentemente como mucho 10,0, más preferentemente como mucho 9,0 y aún más preferentemente como mucho 8,0. Hemos encontrado que las proteínas presentes en la harina pueden reaccionar con bases fuertes, tales como NaOH, y formar un adhesivo que no es apropiadamente estable y es vulnerable al ataque microbiológico.

En una realización, la composición adhesiva según la presente invención contiene dextrina como componente adhesivo, e incluso puede estar basada en dextrina. Frecuentemente los adhesivos de dextrina y muchos adhesivos basados en almidón se formulan con compuestos de boro tales como bórax (tetraborato de sodio) para obtener alta adherencia a moderadas concentraciones y viscosidades con buenas características de envejecimiento. También tienen buenas propiedades de adherencia y mecanizado. El bórax se añade generalmente en cantidades de hasta el 10% basadas en almidón seco. También se añade hidróxido de sodio, ya que se cree que convierte el bórax en metaborato de sodio más activo. Las aplicaciones incluyen el sellado de cajas, sellado de cartón, costuras de bolsas, bobinado de tubo, y estratificación.

Los adhesivos basados en dextrina normalmente se fabrican primero secando-tostando almidón en presencia de un catalizador ácido. Por medio de los tratamientos con calor y ácido, las moléculas de almidón se hidrolizan en pequeños fragmentos, y a continuación se repolimerizan moléculas de polímero fácilmente solubles en agua altamente ramificadas, moléculas de polímero fácilmente solubles en agua de tamaño moderado. A diferencia del almidón, las dextrinas son solubles en agua. La severidad del tratamiento con calor y ácido determina el grado de solubilidad, que es la base para clasificar las dextrinas. Las dextrinas acabadas son típicamente polvo muy fino de color variable desde el blanco puro al marrón. La industria reconoce tres tipos principales de adhesivos de dextrina: dextrinas blancas, dextrinas canario o amarillo, gomas británicas. Las diferencias se determinan por el tiempo de tostado y la temperatura y cantidad de catalizador usado.

La dextrina blanca se tuesta usualmente a 120-130°C durante 3-7 h con una alta concentración de catalizador. La viscosidad de su derivado adhesivo es bastante tendente a la degradación.

La dextrina amarilla se tuesta usualmente a 135-160°C durante 8-14 h con una moderada concentración de catalizador. Conduce típicamente a una muy buena solubilidad en agua, y a un adhesivo que tiene una buena estabilidad de la viscosidad.

Las dextrinas de goma británica se tuestan usualmente a 150-180°C durante 10-24 h con una pequeña concentración de catalizador. También conduce a una buena estabilidad de la viscosidad, pero usualmente mayor que con la dextrina amarilla.

Las gomas británicas son dextrinas con el más alto peso molecular y son los adhesivos más fuertes entre las dextrinas, pero el contenido de sólidos máximo utilizable es solo aproximadamente 25%. Las dextrinas amarillas son las de más bajo peso molecular. Están disponibles materiales de este tipo que dan una viscosidad de solo 1700 cps a 60% de concentración. Las dextrinas blancas tienen el menor color de las tres. Su peso molecular es intermedio entre el de las otras dos.

El intervalo de solubilidades de los adhesivos de dextrina es ventajoso en que se puede formular un intervalo de disoluciones de muy diferentes viscosidades que conduce a varias resistencias de gel. Estas formulaciones se pueden modificar adicionalmente a continuación. Generalmente los mismos aditivos y procedimientos usados para los adhesivos de almidón se usan para la formulación de adhesivos de dextrina.

Las dextrinas se prefieren a menudo al almidón, ya que necesitan menos o ninguna cocción y mucho menos agua para formar la pasta. Esto significa que el tiempo de secado se reduce y hay muy poca probabilidad de infección por moho en climas más cálidos. Como adhesivos, las dextrinas se usan en muchas de las mismas aplicaciones que los adhesivos de almidón. Las dextrinas se usan también como material de unión de machos en la fabricación de machos de fundición. Aquí la principal función es dar buena resistencia verde y prevenir la deformación del núcleo antes de ser cocido en el horno.

Los plastificantes se utilizan ampliamente en composiciones adhesivas para controlar la fragilidad de la línea de cola y para regular la velocidad de secado. Los plastificantes comunes incluyen glicerina, glicoles, sorbitol, glucosa, y azúcar. Estos tipos de plastificantes actúan como un agente higroscópico para disminuir la velocidad de secado de la película. Los plastificantes basados en jabones, poliglicoles, y derivados de petróleo sulfonados lubrican las capas dentro del adhesivo seco y, de este modo, imparten flexibilidad. La urea, nitrato de sodio, ácido salicílico, y formaldehído se plastifican formando una disolución sólida con el adhesivo seco.

Los productos químicos tales como cloruro de calcio, urea, nitrato de sodio, tiourea, sales de guanidina, etc. se usan como licuadores para reducir la viscosidad o como humectantes para controlar el tiempo de reposo abierto y la velocidad de secado. Se añaden usualmente en alrededor de 5-20%, basado en almidón o dextrina seca. Se usan a veces estabilizantes de coloides tales como jabones y cloruro de sodio para retrasar la tendencia a la retrogradación.

Los almidones nativos son capaces de proporcionar altos grados de resistencia al agua, que puede ser necesaria para el etiquetado, la colocación de carteles y otras aplicaciones. La resistencia al agua fría mejorada se puede conseguir con el poli(alcohol vinílico) o mezclas de poli(acetato de vinilo). Estos adhesivos también se disolverán en agua caliente, lo que es a menudo un beneficio. La resistencia óptima a la humedad se obtiene por la adición de resinas termoendurecibles, tales como ureaformaldehído o resorcinolformaldehído.

Las cargas minerales tales como arcilla de caolín, carbonato de calcio, dióxido de titanio, etc se utilizan a menudo en adhesivos de almidón y dextrina en concentraciones de 5-50%. Estas se usan para reducir costes y controlar la

penetración en substratos porosos. Se usan también a menudo agentes tixotrópicos tales como bentonita en ciertas aplicaciones para controlar la viscosidad.

5 Otros aditivos que se encuentran en adhesivo basado en almidón y dextrina incluyen conservantes, blanqueadores y antiespumantes. Los conservantes usados comúnmente para prevenir la actividad microbiana incluyen formaldehído (35% de sólidos) a 0,2-1,0%, sulfato de cobre a aproximadamente 0,2%, sulfato de zinc, benzoatos, fluoruros, y fenoles. Los posibles efectos tóxicos se deben considerar cuidadosamente antes de elegir un conservante. Los agentes de blanqueo comunes incluyen bisulfito de sodio, hidrógeno y peróxido de sodio, y perborato de sodio. Se añaden a veces disolventes orgánicos para mejorar la adhesión a las superficies enceradas.

10 La composición adhesiva según la presente invención puede contener además un agente de clarificación óptica, para permitir el control de la calidad de la composición adhesiva usando irradiación UV.

15 El procedimiento según la presente invención puede comprender además la producción de papel o cartón corrugado estratificado, que comprende opcionalmente una pluralidad de capas superpuestas de papel o cartón corrugado conectadas entre sí por láminas planas de papel intermitentes, por lo que se aplica una cantidad de la anteriormente descrita composición adhesiva a la parte superior de las corrugaciones, después de lo cual las capas se adhieren entre sí bajo presión. El artículo fabricado por el proceso según la presente invención se puede seleccionar del grupo que consiste en papel o cartón estratificado corrugado o no corrugado, cartón, cartón corrugado, opcionalmente en la forma de un tubo o un tubo enrollado, y un recipiente o recipiente de envasado que comprende cartón o cartón ondulado.

La presente invención se ilustra ahora adicionalmente por medio de los siguientes ejemplos.

20 Ejemplo 1 – Adhesivo Stein-Hall convencional

Un adhesivo Stein-Hall convencional se produjo como sigue, basado en almidón de trigo modificado Mylbond 210 obtenido de Syral SA. Primero se preparó un vehículo de almidón mezclando 885 kg de agua calentada a 39°C con 70 kg de almidón y 23,5 kg de disolución de NaOH al 29% en peso de fuerza. Esta mezcla se agitó durante 780 segundos para gelatinizar el almidón y para obtener un vehículo. A este vehículo se añadieron 960 kg de agua secundaria, 416 kg de almidón secundario y 4,4 kg de bórax (tetraborato de sodio decahidrato). Esta mezcla se mezcló adicionalmente durante 720 segundos. La composición adhesiva C obtenida tenía un contenido de sólidos secos de 21% en peso, un punto de gel de 54°C y una viscosidad en la copa Lorry a 30°C de 14 segundos. Se determinó la curva de viscosidad mostrada como C en la Figura 1. La curva muestra la viscosidad expresada en mPa.s o cP frente a la tensión de cizalladura, en este caso la velocidad del husillo R en rotaciones por minuto (rpm). La curva se estableció utilizando un aparato de Brookfield RV usando un husillo número 4.

Ejemplo 2 - Adhesivos A y B basados en carbómero

35 El carbómero usado en este ejemplo era Carbopol 941 obtenido de Lubrizol. El Carbopol 941 se puede describir como un polímero de poli(ácido acrílico) reticulado, disponible en forma de polvo. Cuando se sometió a cromatografía de permeación de gel (GPC) disuelto en dimetilacetamida (DMA), el Carbopol 941 dio un espectro que muestra un pico ancho entre una ventana de retención de 21 a casi 32 minutos que proporcionó la siguiente información sobre el peso molecular con relación al DMA y en un sistema analítico que se calibra con estándares de referencia de poli(metacrilato de metilo): un Mn de 96.483, un Mw de 163.802, que da como resultado una polidispersidad Mw/Mn de 1,70, un MP de 114.358 con un tiempo de retención de alrededor de 26 minutos, un Mz de 263.738 y un Mz+1 de 379.289.

40 Preparación de gel de carbómero

En un mezclador de alta cizalladura de laboratorio IKA magic, se mezclaron 40 gramos de polvo de Carbopol 941 en 920 gramos de agua, y el pH se llevó hasta 6,8 por la introducción de 40 gramos de disolución de NaOH del 29% en peso de fuerza.

Preparaciones adhesivas basadas en carbómero.

45 Se mezcló almidón de maíz nativo (220 gramos) en 700 gramos de agua y se agitó durante 120 segundos. Se introdujeron 80 gramos del gel de carbómero y se mezclaron adicionalmente durante 120 segundos para obtener adhesivo A. La composición adhesiva A obtenida tenía un contenido de sólidos secos de 22% en peso, un punto de gelificación de 58°C y una viscosidad de copa Lorry a 28°C de 35 segundos. Se determinó la curva de viscosidad como en el Ejemplo 1 y se muestra como curva A en las figuras. Se determinó de nuevo la curva de viscosidad en la misma muestra después de 24 horas, y se muestra como curva B en las figuras.

55 La Figura 1 compara las curvas de viscosidad del adhesivo A basado en carbómero fresco con el adhesivo convencional Stein-Hall C. El adhesivo A tiene alrededor de la misma viscosidad a alta cizalladura (velocidades de husillo de 20 rpm o superiores), lo que es importante para bombear el adhesivo y para cuando se aplica la capa adhesiva sobre el rodillo aplicador, en particular cuando el rodillo dosificador de alta velocidad se encuentra con el rodillo aplicador. A bajas velocidades de cizalladura el adhesivo basado en carbómero es mucho más viscoso que el

adhesivo Stein-Hall, lo que es importante para evitar el hilado del adhesivo cuando el cartón corrugado se separa del rodillo aplicador.

5 La figura 1 muestra adicionalmente que la viscosidad del adhesivo basado en carbómero se incrementa sólo ligeramente durante 24 horas de almacenamiento, y que la curva de viscosidad sigue siendo muy parecida a esta del adhesivo fresco.

En otros 600 litros del gel de carbómero de este ejemplo, se mezcló una cantidad de 350 kg de bórax (decahidrato) y se obtuvo una suspensión estable del bórax. Una suspensión estable de bórax similar se obtuvo cuando se mezclan 10 kg de Carbopol 674 en 1.000 litros de agua usando mezcla a alta cizalladura, seguido de la adición de 1.500 kg de bórax con agitación.

10 Ejemplo 3 - Adhesivos D y E basados en carbómero

Preparación de gel de carbómero

En un mezclador de alta cizalladura de laboratorio IKA magic, se mezclaron 40 gramos de polvo de Carbopol 941 en 1.000 gramos de agua, y el pH se llevó hasta 6,8 introduciendo 40 gramos de disolución de NaOH del 29% en peso de fuerza.

15 Preparaciones adhesivas basadas en Carbómero

20 Se mezcló almidón de maíz nativo (220 gramos) en 680 gramos de agua y se agitó durante 120 segundos. 100 gramos del gel de carbómero se introdujeron y se mezclaron adicionalmente durante 120 segundos para obtener adhesivo D. La composición adhesiva D obtenida tenía un contenido de sólidos secos de 22% en peso, un punto de gelificación de 58°C y una viscosidad en copa Lorry a 28°C de 45 segundos. Se determinó la curva de viscosidad como en el Ejemplo 1 y se muestra como curva D en las figuras. Se determinó de nuevo la curva de viscosidad de la misma muestra después de 24 horas, y se muestra como curva E en las figuras.

25 La figura 2 compara las curvas de viscosidad del adhesivo A basado en carbómero fresco con los adhesivos D y E, que contienen más de gel, pero la misma cantidad de almidón. La mayor concentración de gel de carbómero conduce a una mayor viscosidad a baja cizalladura. Las viscosidades a alta cizalladura son mucho más parecidas. Se puede observar un pequeño efecto de envejecimiento comparando las curvas D y E.

Ejemplo 4 - Adhesivos F y G basados en carbómero

30 Se mezcló almidón de trigo (Mylbond 210 como en el Ejemplo 1) (220 gramos) en 700 gramos de agua y se agitó durante 120 segundos. 80 gramos del gel de carbómero del Ejemplo 2 se introdujeron y se mezclaron durante 120 segundos adicionales para obtener adhesivo F. La composición adhesiva F obtenida tenía un contenido de sólidos secos de 22% en peso, un punto de gel de 56°C y una viscosidad en copa Lorry a 27°C de 30 segundos. Se determinó la curva de viscosidad como en el Ejemplo 1 y se muestra como curva F en las figuras. Se determinó de nuevo la curva de viscosidad en la misma muestra después de 24 horas, y se muestra como curva G en las figuras.

35 La Figura 3 compara las curvas de viscosidad de los adhesivos A y B basados en almidón de maíz con los adhesivos D y E basados en almidón de trigo que contienen la misma cantidad del mismo gel. Las curvas de viscosidad son muy parecidas y tienen aproximadamente la misma forma.

Ejemplo 5 - Adhesivo H basado en carbómero

40 Se mezcló harina de trigo nativo (de tipo comercial de panadería) (260 gramos) en 700 gramos de agua y se agitó durante 120 segundos. 40 gramos del gel de carbómero del Ejemplo 2 se introdujeron y se mezclaron durante 120 segundos para obtener adhesivo H. La composición adhesiva H obtenida tenía un contenido de sólidos secos de 27% en peso, un punto de gel de 56°C y una viscosidad en copa Lorry a 28°C de 34 segundos. Se determinó la curva de viscosidad como en el Ejemplo 1 y se muestra como curva H en las figuras.

45 La Figura 4 compara las curvas de viscosidad del adhesivo F basado en almidón de trigo fresco con el adhesivo H basado en harina de trigo fresca. El adhesivo basado en harina alcanza una viscosidad a baja cizalladura que es superior a la del adhesivo basado en almidón de trigo, y esto con sólo la mitad de la cantidad de gel. Este efecto es debido al hecho de que la harina recoge el agua más fácilmente que el almidón.

Ejemplo 6 – Adhesivos basados en mezclas secas basadas en carbómero

En un mezclador en seco de cocina doméstica Kenwood, se efectuó una primera mezcla seca mezclando 1.000 gramos de almidón de trigo modificado Mylbond 210 de Syral SA con 12 gramos de Carbopol 941 y 12 gramos de carbonato de sodio granular ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), y esto mezclando durante 15 minutos.

50 Se preparó un adhesivo mezclando 220 gramos de la primera mezcla seca en 780 gramos de agua durante 120 segundos para obtener adhesivo K. La composición adhesiva K obtenida tenía un contenido de sólidos secos de 22% en peso, un punto de gel de 58°C y una viscosidad en copa Lorry a 28°C de 48 segundos.

ES 2 494 665 T3

Se preparó una segunda mezcla seca de la misma manera, pero ahora con sólo 10 gramos de carbómero y también sólo 10 gramos del carbonato de sodio granular.

5 Se preparó un adhesivo mezclando 220 gramos de la segunda mezcla seca en 780 gramos de agua durante 120 segundos para obtener adhesivo L. La composición adhesiva L obtenida tenía un contenido de sólidos secos de 20% en peso, un punto de gel de 54°C y una viscosidad en copa Lorry a 28°C de 35 segundos.

La Figura 5 muestra las curvas de viscosidad de los dos adhesivos K y L. Es notorio un efecto de la concentración de la concentración de carbómero.

Ejemplo 7 - Adhesivo basado en carbómero líquido

10 El carbómero usado en este ejemplo era Polygel W301 obtenido de 3V Sigma. El Polygel W301 se puede describir como una dispersión de látex de polímero de poli(ácido acrílico) reticulado en agua, disponible en forma de un líquido lechoso. Cuando se somete a cromatografía de permeación de gel (GPC) disuelto en dimetilacetamida (DMA), el Polygel W301 dio un espectro que muestra un pico ancho entre una ventana de retención de 21 a casi 30 minutos que proporcionó la siguiente información sobre el peso molecular con relación al DMA y en un sistema analítico que se calibra con estándares de referencia de poli(metacrilato de metilo): un Mn de 121.674, un Mw de 171.111, dando como resultado una polidispersidad Mw/Mn de 1.41, un MP de 132.934 con un tiempo de retención de alrededor de 25,5 minutos, un Mz de 244.649 y un Mz+1 de 337.451.

Preparación de adhesivo basado en carbómero líquido

20 Se mezcló almidón de trigo modificado Mylbond 210 de Syral SA (220 gramos) en 780 gramos de agua. Se introdujeron 14 gramos de látex Polygel W301, así como 3 gramos de disolución de NaOH de 29% en peso de fuerza y se mezcló adicionalmente durante 120 segundos para de obtener el adhesivo M. La composición adhesiva obtenida tenía un contenido de sólidos secos de 22% en peso, un punto de gel de 56°C y una viscosidad en copa Lorry a 26°C de 35 segundos. Se determinó la curva de viscosidad como en el Ejemplo 1 y se muestra en la Figura 6. La curva de viscosidad es muy similar a las de los otros adhesivos basados en carbómero.

25 Los resultados de todas las medidas de viscosidad Brookfield en los ejemplos se resumen en la Tabla 1. Todos los datos se expresan en centipoises (mPa.s) frente a rotaciones por minuto para la velocidad del husillo.

Adhesivo	VELOCIDAD DEL HUSILLO (rpm)							Relación "1"/"150"
	1	5	10	20	50	100	150	
C	3300	32	2.800	2.100	1.400	940	670	4,93
A	14.000	5.000	3.300	2.200	1.300	970	690	20,29
B	16.400	5.800	3.800	2.500	1.540	1.070	755	21,72
D	16.600	6.100	4.000	2.700	1.600	1.100	845	19,64
E	19.400	6.900	4.500	3.000	1.800	1.200	900	21,56
F	12.000	4.800	3.100	2.400	1.100	790	620	19,35
G	14.300	6.300	4.000	2.060	1.500	1.000	810	17,65
H	17.400	5.800	3.700	2.400	1.400	960	660	26,36
K	40.000	11.480	6.900	4.300	2.300	1.500	950	42,11
L	35.000	10.300	6.200	3.800	2.100	1.300	900	38,89
M	50.800	13.000	7.400	4.200	2.100	1.300	850	59,76

30 La última columna en la Tabla 1 muestra la relación calculada de la viscosidad medida a una velocidad del husillo de 1 rpm (baja cizalladura) dividida entre la viscosidad medida a una velocidad del husillo de 150 rpm (alta cizalladura). Todos los adhesivos que contienen carbómero preparados en los ejemplos se caracterizan porque esta relación es por lo menos 5,00, y preferentemente mucho más alta, tal como por lo menos 10, por lo menos 15 o incluso por lo menos 17. Cuanto más alta sea esta relación, mejor será la diferencia de comportamiento del adhesivo entre cuando se aplica al rodillo aplicador por medio de una cuchilla o un rodillo de dosificación y cuando se aplica a las puntas de

las corrugaciones, comparado con cuando las corrugaciones se separan del rodillo aplicador, y de este modo cuando la aparición del hilado y otros fenómenos no deseados se puede minimizar o evitar.

Ejemplo 8 – Composición adhesiva fría

5 En un mezclador de alta cizalladura de laboratorio IKA magic se mezclaron 8 gramos de polvo de Carbopol 941 y 40 g de emulsión de acrilato Carbobond 26373 en 350 gramos de agua. El pH de la mezcla no se neutralizó.

En esta mezcla, se mezclaron 200 gramos de dispersión de poli(alcohol vinílico) y 400 g de polvo de carbonato de calcio, formando conjuntamente la composición adhesiva según la siguiente receta general (partes en peso):

Aditivo de carbómero (en forma de polvo)	8
Poli(alcohol vinílico) (PVA en forma de dispersión)	200
Carbobond 26373 (en forma de dispersión)	40
CaCO ₃	400
Agua	350

10 El carbobond 26373 es un promotor de adhesión de emulsión de poliacrilato que se obtuvo en forma de dispersión de acrilato al 58% en peso en agua, de Lubrizol. El poli(alcohol vinílico) se obtuvo en forma de dispersión al 30% en peso en agua, con el nombre comercial POVAL de Kuraray. La carga de carbonato de calcio se obtuvo en forma de un polvo seco de Omya.

15 Se encontró que la composición adhesiva tal como se obtiene tenía excelentes propiedades adhesivas, aunque solo contenía 6,01% de componente adhesivo de PVA y 2,32% en peso de promotor de adhesión, es decir, conjuntamente 8,34% en peso de componentes adhesivos totales. Tenía un contenido total de sólidos secos de 49,22% en peso, pero sin embargo se encontró que tenía estabilidad aceptable.

La composición mostró un mucho mayor efecto de tensión de cizalladura en la viscosidad, comparado con la misma composición sin el carbómero.

Ejemplo 9 – Composición adhesiva de dextrina

20 Preparación de gel de carbómero.

En un mezclador de alta cizalladura de laboratorio IKA magic se mezclaron 20 gramos de polvo de Carbopol 941 en 1.000 g de agua. El pH de la mezcla no se neutralizó.

Preparación de la composición adhesiva de dextrina

25 Se usó el gel para preparar una composición adhesiva basada en dextrina según la receta general siguiente (partes en peso):

Gel de carbómero	200	300	400
En el que Carbopol 941	4	6	8
Dextrina amarilla	1.000	1.000	1.000
CaCO ₃	2.000	2.000	2.000
Agua extra añadida	1.804	1.706	1.608
Agua total	2.000	2.000	2.000
Materia sólida seca total	60,0%	60,0%	60,1%

30 Las composiciones adhesivas tales como las obtenidas tenían un muy alto contenido de materia sólida seca total, aun así se encontró que tenían suficiente estabilidad. Se consideró que las composiciones eran muy apropiadas para bobinado de tubo, como adhesivos para sellos de correos, sobres de papel, bolsas de papel, para propósitos de estratificación, y para etiquetas de botellas tales como botellas de cerveza o botellas de vino.

Habiendo descrito ahora totalmente esta invención, se apreciará por los expertos en la técnica que la invención se

puede efectuar dentro de un amplio intervalo de parámetros dentro de lo que se reivindica, sin apartarse del espíritu y alcance de la invención. Como se entiende por los expertos en la técnica, la invención total, como se define por las reivindicaciones, incluye otras realizaciones preferidas no específicamente enumeradas aquí.

REIVINDICACIONES

1. Una composición adhesiva acuosa que comprende por lo menos 7% y como mucho 30% en peso, basado en la composición adhesiva total, de componente adhesivo, comprendiendo el componente adhesivo por lo menos un poli(alcohol vinílico) y/o por lo menos una dextrina y/o por lo menos un almidón, comprendiendo adicionalmente la composición adhesiva un carbómero y opcionalmente un compuesto de boro, caracterizada por el hecho de que el carbómero está reticulado, la composición adhesiva tiene un pH de como mucho 13,0 y de que, si el almidón y el compuesto de boro están presentes en la composición adhesiva, más del 91,0% de todos los almidones en la composición están en una forma insoluble en agua fría.
2. La composición según la reivindicación 1 que comprende adicionalmente carboximetilcelulosa (CMC) o goma de xantano.
3. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, que tiene por lo menos una de las siguientes características:
- (i) un punto de gelificación de como mucho 70°C,
 - (ii) una lectura del refractómetro en % Brix de como mucho 15%,
 - (iii) una viscosidad Brookfield a 25°C en el intervalo de 500 a 5.000 mPa.s, tal como se mide en un aparato Brookfield RV con husillo 4 a una velocidad de 150 rpm para la composición adhesiva fresca, y
 - (iv) una relación de la viscosidad medida en (iii) a una velocidad del husillo de 1 rpm dividida entre la viscosidad medida a una velocidad del husillo de 150 rpm de por lo menos 5,00.
4. La composición según cualquier reivindicación precedente que está sustancialmente libre de boro o un compuesto que contiene boro y/o libre de NaOH.
5. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 que contiene adicionalmente un compuesto que contiene boro, preferentemente un compuesto que contiene boro seleccionado del grupo que consiste en ácido bórico, un poliborato de sodio o potasio, en su forma hidratada o sin hidratar, anhídrido bórico, metaborato de sodio o potasio, preferentemente un tetraborato, pentaborato u octaborato de sodio, más preferentemente tetraborato de sodio decahidrato (bórax), y sus mezclas.
6. Una composición premezcla sólida seca que comprende (i) por lo menos un componente adhesivo seleccionado de un poli(alcohol vinílico) y/o por lo menos una dextrina y/o por lo menos un almidón, (ii) un carbómero y (iii) una base, preferentemente (bi)carbonato de sodio, y opcionalmente un compuesto de boro, caracterizada por el hecho de que el carbómero está reticulado, y si el almidón y el compuesto de boro están presentes en la composición, más del 91,0% de todos los almidones en la composición están en una forma insoluble en agua fría.
7. La composición según cualquier reivindicación precedente que contiene adicionalmente uno o más ingredientes seleccionados del grupo que consiste en un promotor de adhesión, un agente de tensión superficial, un agente antiespumante, un agente desincrustante, un agente de clarificación óptica, un fungicida, un bactericida, un colorante, un agente humectante, un modificador de la viscosidad, un modificador de la reología, un anticongelante, un disolvente y sus mezclas.
8. La composición según cualquier reivindicación precedente, en la que por lo menos parte de cualquiera de los almidones está presente en forma de harina.
9. Un procedimiento para la producción de una composición adhesiva acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 o la reivindicación 7 u 8 cuando dependen de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende las etapas de
- a) formar opcionalmente un primer vehículo mezclando una primera cantidad de almidón en una primera cantidad de agua y por lo menos parcialmente gelatinizar este almidón primario por medio de la adición de calor y/o base,
 - b) disolver opcionalmente el carbómero en una cantidad secundaria de agua para formar un segundo vehículo,
 - c) neutralizar opcionalmente, en ausencia de cualquier almidón, el segundo vehículo de la etapa b) al pH deseado mezclando una base para formar un tercer vehículo,
- en el que por lo menos una de las etapas a) y b) está presente, y
- d) mezclar una cantidad terciaria de agua, el componente adhesivo, y cualquier ingrediente adicional según se requiera, en el primer vehículo de la etapa a), el segundo vehículo de la etapa b), y/o el tercer vehículo de la etapa c) según se requiera para formar la composición adhesiva acuosa.

- 5 10. El procedimiento según la reivindicación 9 por el que en la etapa a), b), c) o d) se mezcla por lo menos un ingrediente adicional seleccionado del grupo que consiste en un compuesto que contiene boro, carboximetilcelulosa (CMC), goma de xantano, un promotor de adhesión, un agente de clarificación óptica, un agente de tensión superficial, un agente antiespumante, un agente desincrustante, un fungicida, un bactericida, un colorante, un agente humectante, un modificador de la viscosidad, un modificador de la reología, un anticongelante, un disolvente, y sus mezclas.
11. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 9 o 10 que comprende adicionalmente la etapa e) de evaporar agua para obtener un polvo seco que forma la composición de premezcla seca sólida.
- 10 12. Un procedimiento para la producción de una composición de premezcla seca sólida según una cualquiera de las reivindicaciones 6, o de la reivindicación 7 o 8 cuando dependen de la reivindicación 6, que comprende una mezcla en seco del componente adhesivo, carbómero, opcionalmente suficiente base, y cualquier ingrediente adicional según se desee para obtener la deseada composición de premezcla seca sólida.
13. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, en el que por lo menos parte de cualquiera de los almidones se introduce como harina.
- 15 14. El procedimiento según una cualquiera de la reivindicaciones 9 a 13, que comprende adicionalmente la composición adhesiva acuosa de la etapa d) o la composición de premezcla seca sólida de la etapa e) para formar una unión adhesiva con un substrato para formar un artículo que comprende el substrato y la unión adhesiva.
- 20 15. El procedimiento según la reivindicación 14, en el que el artículo se selecciona del grupo que consiste en papel o cartón estratificado corrugado o no corrugado, cartón, cartón corrugado, opcionalmente en la forma de un tubo o un tubo bobinado, y un recipiente o recipiente de envase que comprende cartón o cartón corrugado.

Figura 1

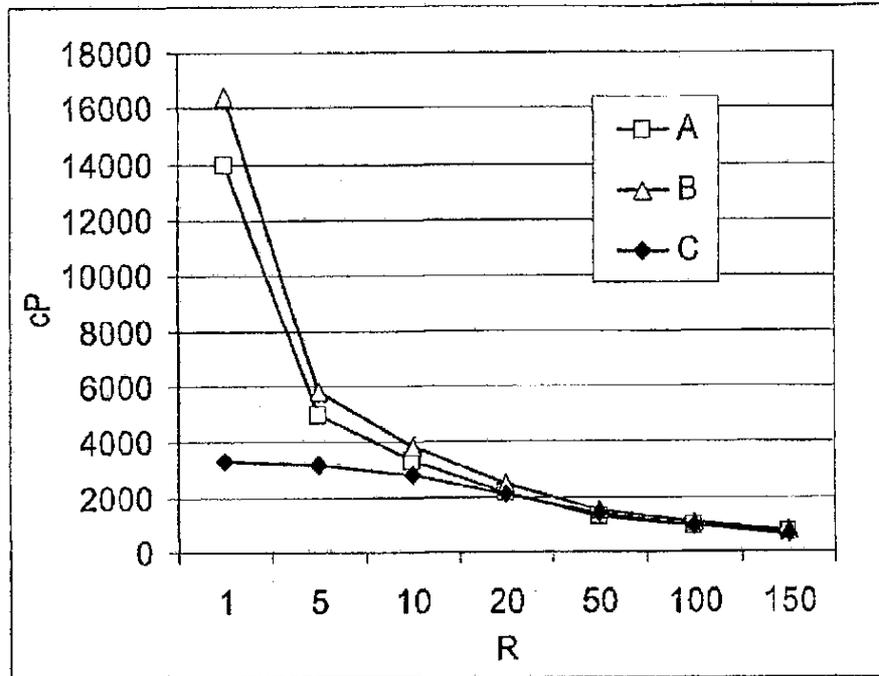


Figura 2

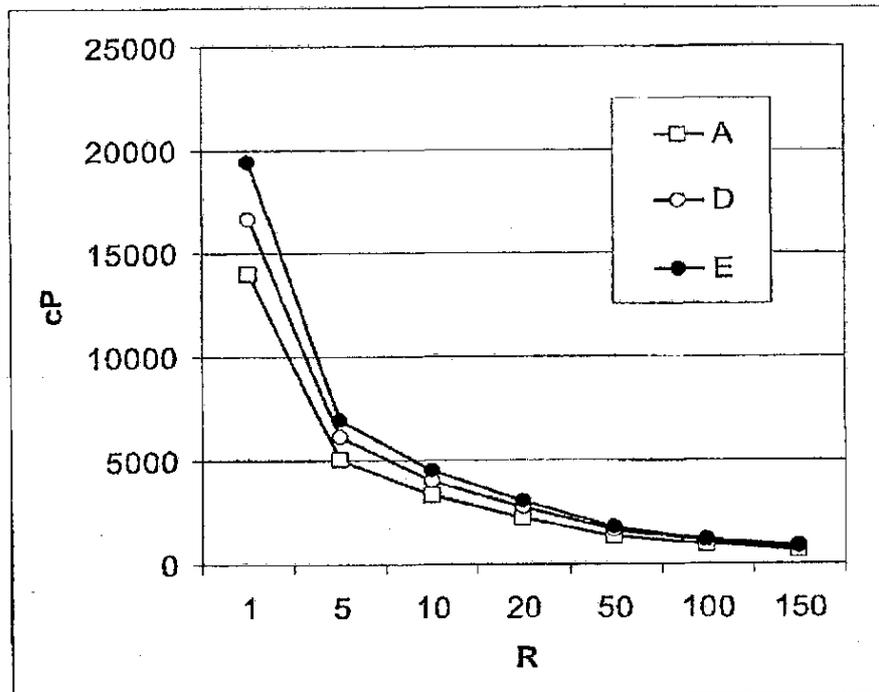


Figura 3

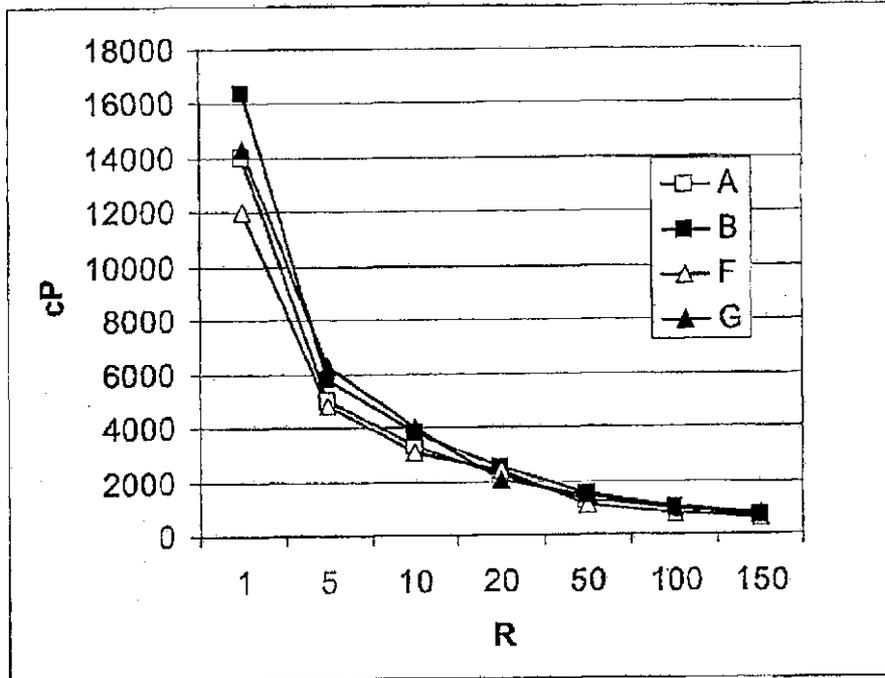


Figura 4

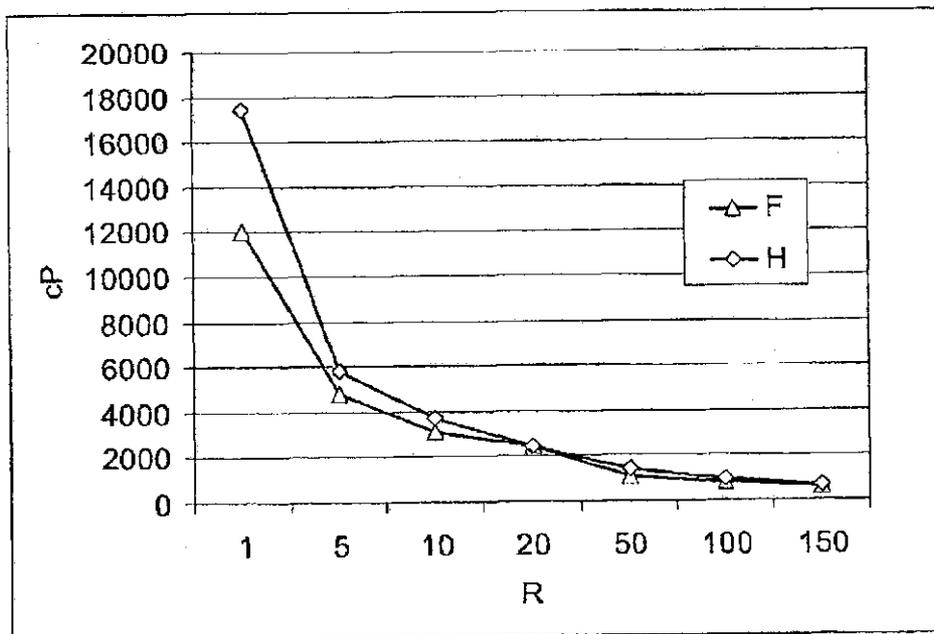


Figura 5

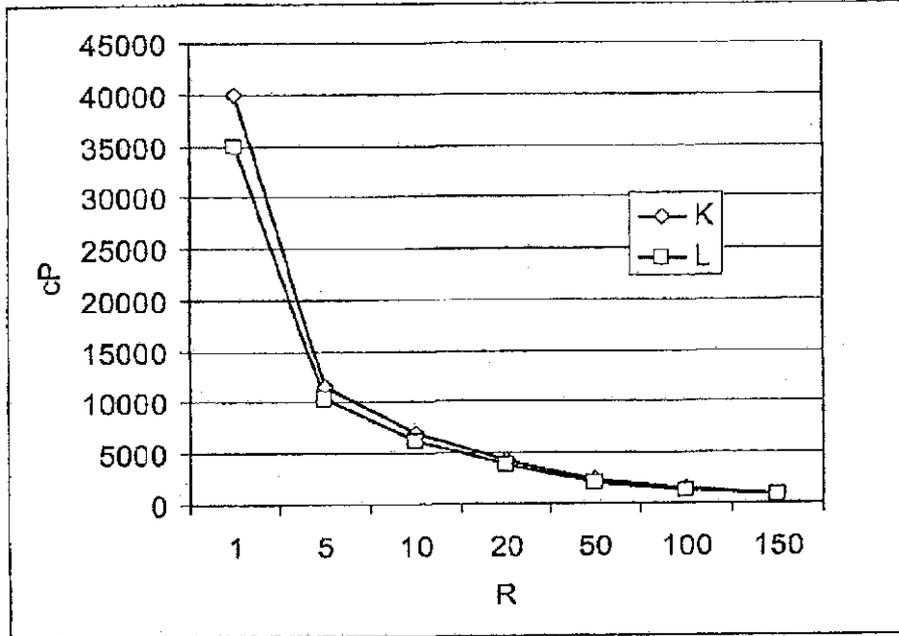


Figura 6

