

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 996 557**

51 Int. Cl.:

B32B 29/08 (2006.01)

C09J 101/00 (2006.01)

C09J 103/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.08.2018 PCT/EP2018/072008**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.02.2019 WO19034644**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.08.2018 E 18753188 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.10.2024 EP 3668712**

54 Título: **Celulosa microfibrilada como modificador de reología en adhesivos**

30 Prioridad:

14.08.2017 EP 17186201
14.08.2017 EP 17186166
06.07.2018 EP 18182239

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.02.2025

73 Titular/es:

BORREGAARD AS (100.00%)
Hjalmar Wessels vei 6
1721 Sarpsborg, NO

72 Inventor/es:

HOLTAN, SYNNOVE;
LIAPIS, KATÉRINA y
BERG, JAN

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 996 557 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

Celulosa microfibrilada como modificador de reología en adhesivos

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a composiciones adhesivas a base de almidón que comprenden celulosa microfibrilada ("MFC"). Además de la celulosa microfibrilada, estas composiciones adhesivas contienen al menos un almidón y/o al menos un derivado del almidón.

10 La presente invención también se refiere a un proceso para fabricar adhesivos a base de (derivado de) almidón modificado con MFC.

15 La presente invención también se refiere a un proceso para fabricar cartoncillo, así como al cartoncillo que comprende la composición adhesiva a base de almidón.

20 La presente invención también se refiere al uso de MFC como aditivo modificador de la reología en composiciones adhesivas, en particular en composiciones adhesivas que comprenden al menos un almidón y/o al menos un derivado del almidón. Se prefiere particularmente el uso de estos adhesivos modificados con MFC y a base de almidón en la fabricación de cartoncillos corrugados.

Antecedentes de la invención

25 Los adhesivos a base de almidón (o adhesivos a base de derivados del almidón) son generalmente conocidos, en particular en las industrias del papel.

30 Por ejemplo, el documento US 3 434 901 divulga una suspensión de almidón bruto o sin cocer en un vehículo líquido adecuado. Por ejemplo, el maíz crudo, la tapioca o el almidón de patata, que comprenden hasta el 40 % en peso del adhesivo, suspendidos en un vehículo que consiste en agua y cantidades más pequeñas de almidón cocido, bórax y sosa cáustica, constituirían una formulación típica de almidón bruto. En este estado, el almidón tiene cualidades adhesivas limitadas o nulas. Sin embargo, a una cierta temperatura, dependiendo del tipo de almidón utilizado y del tipo y cantidad de aditivos disueltos en el vehículo, los gránulos de almidón absorberán el líquido de suspensión disponible y se hincharán, provocando la gelificación de la suspensión. En este estado, el almidón tiene capacidades de adhesión superiores y formará un enlace entre muchos sustratos, incluyendo papel.

35 Los documentos US 2.884.389 y US 2.886.541 divulgan que se puede producir un adhesivo para corrugaciones a base de almidón que es de naturaleza altamente resistente al agua o impermeable. Estas dos patentes divulgan la reacción de compuestos fenólicos, tales como resorcinol, con un aldehído, tal como formaldehído, en condiciones alcalinas en presencia de almidón pastado para formar *in situ* un producto de reacción de resina de aldehído fenólico-almidón. Las enseñanzas de estas dos patentes se han empleado a escala comercial en la producción de productos de cartón laminado y corrugado altamente resistentes al agua e impermeables. El documento US 3.294.716 enseña la adición de bórax a la fórmula general de fenol-aldehído-almidón, junto con la reducción de la concentración del compuesto fenólico, para reducir costes y aumentar las velocidades de la máquina para productos particulares de cartón corrugado que no requieren un alto grado de resistencia al agua.

45 El documento CN 105 542 676 divulga el uso de nanocelulosa oxidada como matriz para adhesivos a base de almidón. Las composiciones generalmente comprenden 100 partes de una pulpa de nanocelulosa oxidada que tiene una tasa de oxidación del 5-30 %, 10-40 partes de almidón, 2-5 partes de un agente oxidante, 0,1-2 partes de un estabilizador, 0,1-2 partes de conservante y 0,1-2 partes de parafina emulsionada.

50 Sin embargo, a pesar de los avances adicionales con respecto a la formulación de adhesivos a base de almidón (o adhesivos a base de derivados del almidón), la viscosidad comúnmente no es lo suficientemente estable durante períodos prolongados de tiempo, en particular durante un período de almacenamiento más largo, ni es estable bajo alto cizallamiento. Este es un problema para el uso de adhesivos a base de almidón (derivados) en diferentes áreas de aplicación, en particular para fabricar cartoncillos corrugados, es decir, en el proceso de pegar diferentes hojas de papel.

60 El papel utilizado para cartones es típicamente más absorbente que el papel utilizado para otros fines, lo que significa que el contenido de agua en cualquier adhesivo utilizado para unir estos tipos de papel idealmente debería ser comparativamente bajo y/o el adhesivo debería formularse para no penetrar demasiado en el papel absorbente. Este requisito puede conducir a requisitos adicionales con respecto al control de la viscosidad general.

Sumario de la presente invención

65 En base a los problemas descritos anteriormente y en vista de la técnica anterior, un objeto de la presente invención consiste en proporcionar adhesivos a base de almidón (o adhesivos a base de derivados del almidón) que permitan

un mejor control de la viscosidad y eviten o minimicen cualquiera de las desventajas descritas anteriormente.

De acuerdo con un **primer aspecto** de la presente invención, este problema y otros se resuelven mediante una composición adhesiva como se menciona en las reivindicaciones.

5 Los inventores han descubierto sorprendentemente que se pueden utilizar cantidades comparativamente bajas de MFC en adhesivos a base de almidón, por ejemplo, 10 % p/p o menos, o 5 % p/p o menos, y al mismo tiempo lograr las ventajas que tiene la MFC como aditivo, cuyas ventajas se describen a lo largo de la divulgación. Generalmente, el experto quiere mantener la cantidad de aditivo necesaria lo más baja posible. Sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que el efecto de usar pequeñas cantidades de MFC como aditivo para afectar significativamente las propiedades de la composición adhesiva general se debe a las capacidades de formación de redes (reticulación) de la MFC. Generalmente, si la cantidad de MFC se elige demasiado baja, por ejemplo, por debajo del 0,001 % p/p, es posible que la red reticulada no sea lo suficientemente fuerte. O, en cantidades aún menores, la cantidad de fibrillas puede ser demasiado baja para formar una red continua. Por otra parte, si está presente demasiada MFC, por ejemplo, más del 10 % p/p, entonces la viscosidad puede ser demasiado alta y la composición general puede resultar difícil de procesar.

20 De acuerdo con la presente invención, el término "materia seca" (también: "contenido de sólidos") se refiere a la cantidad de celulosa microfibrilada (y/o almidón) que queda si se elimina todo el disolvente (típicamente agua). A continuación, la cantidad se calcula como % en peso con respecto al peso total de la composición adhesiva (incluido el disolvente, almidón y otros adyuvantes, si están presentes).

25 En realizaciones de la invención, la cantidad de disolvente es del 30 % al 80 %, más preferentemente del 40 % al 75 % p/p o del 55 % p/p al 70 %, p/p, en relación con la composición adhesiva general.

En realizaciones de la invención, la cantidad de almidón y/o derivado del almidón es del 10 % al 50 %, materia seca, más preferentemente del 15 % al 35 %, p/p, en relación con la composición adhesiva general.

30 En realizaciones de la invención, la cantidad total de almidón en dicha composición es del 15 % p/p al 50 % p/p, preferentemente del 25 % p/p al 48 % p/p o del 22 % p/p al 35 % p/p, más preferentemente del 30 % p/p a 46 % p/p y aún más preferentemente de 35 % p/p a 45 % p/p, de la composición adhesiva general.

35 Los inventores han descubierto sorprendentemente que se puede usar una mayor cantidad de almidón en una composición adhesiva a base de almidón que también comprende MFC, en comparación con la misma composición de otro modo que no comprende MFC. Sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que esta posibilidad de incorporar más almidón a la composición general se debe a las capacidades tixotrópicas (dilución por cizallamiento) de la MFC. Durante el almacenamiento, la MFC estabiliza la dispersión, lo que mantiene una viscosidad estable (alta). En el procesamiento (por ejemplo, al aplicar el adhesivo sobre la estría y/o el revestimiento de un cartoncillo), las propiedades de dilución por cizallamiento del MFC permiten extender y aplicar la composición general incluso si la misma comprende una gran cantidad de almidón que de otro modo dificultaría el procesamiento continuo.

40 En realizaciones de la invención, el al menos un almidón es un almidón nativo, o un almidón modificado química o físicamente, o una mezcla de los mismos.

45 En realizaciones de la invención, la composición adhesiva no comprende ningún agente reticulante distinto de la celulosa microfibrilada o el bórax, preferentemente sólo comprende celulosa microfibrilada como agente reticulante.

50 De acuerdo con la presente invención, aunque generalmente se entiende que el "bórax" y el ácido bórico no son el mismo compuesto; [el bórax es una sal del ácido bórico, es decir, el bórax es (tetra)borato de sodio, mientras que el ácido bórico es borato de hidrógeno], siempre que se usa el término "bórax", el término se refiere al ácido bórico y sus sales de metales alcalinos. En particular, una serie de minerales o compuestos químicos relacionados que difieren principalmente en su contenido de agua cristalina se denominan "bórax" y están incluidos dentro del alcance de la presente invención, en particular el decahidrato. El bórax que se vende comercialmente está típicamente parcialmente deshidratado. De acuerdo con la presente invención, el término "bórax" también abarca ácido bórico o derivados del bórax, por ejemplo, ácido bórico o bórax modificado química o físicamente.

55 En realizaciones, la MFC se puede usar ventajosamente para reemplazar partes o la totalidad del bórax como se usa típicamente como aditivo en adhesivos a base de almidón. En realizaciones de la invención, la composición adhesiva no contiene ninguna cantidad, o sólo contiene trazas, de bórax. En las realizaciones preferidas, dichas "trazas" ascienden a menos de 1000 ppm, preferentemente menos de 500 ppm, más preferentemente menos de 200 ppm, más preferentemente menos de 100 ppm.

60 A menos que se indique específicamente de otro modo, todos los intervalos o valores dados para la cantidad de cualquier componente en las composiciones de la presente invención pretenden darse en % en peso del componente con respecto al peso total de la composición adhesiva ("p/p").

Las composiciones adhesivas según la presente invención pueden comprender otros componentes, en particular sosa cáustica, bórax y/o al menos un conservante.

5 De acuerdo con la presente invención, se entiende que un "**adhesivo**" es un material que se aplica a las superficies de artículos para unir estas superficies de forma permanente por un proceso de unión adhesiva. Un adhesivo es una sustancia capaz de formar uniones con cada una de las dos partes, en donde el objeto final consiste en dos secciones que están unidas entre sí. Una característica particular de los adhesivos son las cantidades relativamente pequeñas que se requieren en comparación con el peso del objeto final.

10 De acuerdo con la presente invención, un **almidón** es un carbohidrato polimérico que consiste en un gran número de unidades de glucosa unidas por puentes glicosídicos. Las fuentes preferidas de almidón son las patatas, trigo, maíz, arroz, tapioca y sagú, entre otras.

15 De acuerdo con la presente invención, un **almidón modificado** es un almidón que ha sido modificado químicamente, por ejemplo, por hidrólisis. Los almidones modificados preferidos en realizaciones de la presente invención son las dextrinas.

20 En realizaciones de la presente invención, el almidón es preferentemente almidón de trigo no modificado, pero puede ser cualquiera de los almidones comúnmente utilizados en un adhesivo, es decir, todos los almidones y derivados, que contienen suficientes grupos hidroxilo disponibles para que pueda ocurrir una reacción de copolimerización entre ellos y otros reactivos.

25 La **celulosa microfibrilada** (también conocida como celulosa "*reticulada*" o como celulosa "*superfina*", o como "*nanofibrillas de celulosa*", entre otros) es un producto a base de celulosa y se describe, por ejemplo, en los documentos US 4 481 077, US 4 374 702 y US 4 341 807. De acuerdo con la presente invención, la celulosa microfibrilada tiene al menos una escala de longitud reducida (diámetro, longitud de la fibra) frente a la celulosa no fibrilada. En la celulosa (no fibrilada), que es el producto de partida para la producción de celulosa microfibrilada (típicamente presente como "*pasta de celulosa*"), no se pueden hallar "*fibrillas*" de celulosa individualizadas y "*separadas*", o al menos no una porción significativa o ni siquiera notable de las mismas. La celulosa en las fibras de 30 madera es una agregación de fibrillas. En la celulosa (pulpa), las fibrillas elementales se agregan en microfibrillas que se agregan aún más en haces de fibrillas más grandes y finalmente en fibras celulósicas. El diámetro de las fibras a base de madera se encuentra típicamente en el intervalo de 10-50 μm (siendo la longitud de estas fibras incluso mayor). Cuando las fibras de celulosa se microfibrilan, puede producirse una mezcla heterogénea de fibrillas "liberadas" con dimensiones y longitudes de sección transversal de nm a μm . Las fibrillas y los haces de fibrillas pueden 35 coexistir en la celulosa microfibrilada resultante. El diámetro de la celulosa microfibrilada de la presente invención está típicamente en el intervalo de los nanómetros.

40 En la celulosa microfibrilada ('MFC'), como se describe a lo largo de la presente divulgación, las fibrillas individuales o los haces de fibrillas se pueden identificar y discernir fácilmente mediante microscopía óptica convencional, por ejemplo, con un aumento de 40 x, y/o por microscopía electrónica.

En unas realizaciones, la celulosa microfibrilada de acuerdo con la presente invención se caracteriza, entre otras cosas, por al menos una de las siguientes características:

45 La celulosa microfibrilada da como resultado una dispersión similar a un gel que tiene una viscosidad de cizallamiento cero, η_0 , de al menos 2000 Pa•s, preferentemente al menos 3000 Pa•s, preferentemente al menos 4000 Pa•s, preferentemente al menos 5000 Pa•s, preferentemente al menos 6000 Pa•s, más preferentemente al menos 7000 Pa•s, según la medición en polietilenglicol (PEG) como disolvente, y con un contenido de sólidos de la MFC de aproximadamente 0,65 %.

50 La viscosidad de cizallamiento cero, η_0 ("*viscosidad en reposo*") es una medida de la estabilidad de la red tridimensional que constituye la dispersión similar a un gel.

55 La "*viscosidad de cizallamiento cero*", como se ha divulgado y reivindicado en el presente documento, se mide como se describe en la siguiente sección. Específicamente, la caracterización reológica de las dispersiones de MFC ("*comparativa*" y "*de acuerdo con la invención*") se realizó con PEG 400 como disolvente. El "PEG 400" es un polietilenglicol con un peso molecular entre 380 y 420 g/mol y se usa ampliamente en aplicaciones farmacéuticas y, por lo tanto, es comúnmente conocido y está disponible.

60 Las propiedades reológicas, en particular, la viscosidad de cizallamiento cero, se midieron en un reómetro del tipo Physica MCR 301 de *Anton Paar*. La temperatura en todas las mediciones fue de 25 °C y se usó una geometría de "placa-placa" (diámetro: 50 mm). La medición reológica se realizó como una medición oscilante (barrido de amplitud) para evaluar el grado de estructura en las dispersiones y como mediciones de viscosidad rotacional, en cuyo caso, la viscosidad se midió en función de la velocidad de cizallamiento para evaluar la viscosidad en reposo (fuerzas de cizallamiento $\rightarrow 0$), así como las propiedades de fluidificación por cizallamiento de las dispersiones. El método de medición se describe adicionalmente en el documento PCT/EP2015/001103 (EP 3 149 241).

En unas realizaciones, la celulosa microfibrilada tiene una capacidad de contención de agua (capacidad de retención de agua) superior a 30, preferentemente superior a 40, preferentemente superior a 50, preferentemente superior a 60, preferentemente superior a 70, preferentemente superior a 75, preferentemente superior a 80, preferentemente superior a 90, más preferentemente superior a 100. La capacidad de contención de agua describe la capacidad de la MFC para retener agua dentro de la estructura de MFC y esto se refiere, de nuevo, al área superficial accesible. La capacidad de contención de agua se mide por la dilución de las muestras de MFC hasta un contenido de sólidos del 0,3 % en agua y, a continuación, la centrifugación de las muestras a 1.000 G durante 15 minutos. La fase de agua transparente se separó del sedimento y se pesó el sedimento. La capacidad de contención de agua se proporciona en $(mV/mT)^{-1}$, donde mV es el peso del sedimento en húmedo y mT es el peso de la MFC en seco analizada. El método de medición se describe adicionalmente en el documento PCT/EP2015/001103 (EP3 149 241).

Sin desear quedar ligado a teoría alguna, las buenas propiedades de retención de agua de la MFC, incluyendo la formación de redes de MFC con almidón, son ventajosas para evitar la lixiviación de agua del adhesivo al cartoncillo durante el procesamiento.

En realizaciones de la invención, la MFC tiene un valor Schopper-Riegler (SR) obtenido de acuerdo con la norma como se define en la norma EN ISO 5267-1 (en la versión de 1999) inferior a 95, preferentemente inferior a 90, o, como alternativa, no puede medirse razonablemente de acuerdo con el método Schopper-Riegler, ya que las fibras MFC son tan pequeñas que una gran fracción de estas fibras simplemente pasa a través de la pantalla como se define en el método SR.

En realizaciones de la invención, la celulosa microfibrilada es una celulosa microfibrilada no modificada (nativa), preferentemente una celulosa microfibrilada no modificada derivada de material vegetal.

De acuerdo con un **segundo aspecto** de la presente invención, el problema mencionado anteriormente y otros se resuelve(n) por un **proceso** para preparar un adhesivo a base de almidón, o un adhesivo a base de un derivado del almidón, proceso que comprende las etapas de:

- (i) mezclar al menos un almidón y/o al menos un derivado del almidón con al menos un disolvente, en particular un disolvente que comprende o consiste en agua, para dar como resultado una mezcla que tenga una viscosidad predeterminada;
- (ii) opcionalmente añadir uno o más aditivos a la mezcla de (i)
- (iii) durante o después de la etapa (i) o durante o después de la etapa opcional (ii): añadiendo del 0,1 % al 25 % p/p de celulosa microfibrilada, con respecto al peso total de la mezcla de la etapa (i) o de la etapa (ii), preferentemente del 0,5 % al 10 %, en un disolvente, a dicha mezcla, en donde el contenido de sólidos de dicha celulosa microfibrilada en dicho disolvente es del 1 % en peso seco, con respecto al peso del disolvente, al 20 %, preferentemente del 2 % al 10 % en peso seco, y: dispersando la celulosa microfibrilada hasta obtener una mezcla homogénea.

Se aplican todas las realizaciones como se ha divulgado anteriormente con respecto a la composición, haciendo los cambios necesarios, también al proceso, en particular con respecto a las propiedades y las cantidades relativas de MFC, almidón y disolvente.

En realizaciones de la presente invención, la viscosidad de la mezcla aumenta en al menos un 10 %, preferentemente al menos un 25 %, más preferentemente en al menos un 35 %, en la etapa (iii) y con respecto a la viscosidad de la mezcla de la etapa (i) o de la etapa (ii).

En un proceso alternativo para preparar un adhesivo a base de almidón, o un adhesivo a base de un derivado del almidón, dicho proceso comprende las etapas de:

- (a) mezclar al menos un almidón y/o al menos un derivado del almidón, o una mezcla de los mismos, con al menos un disolvente, en particular un disolvente que comprende o consiste en agua,
- (b) opcionalmente añadir uno o más aditivos a la mezcla de (a);
- (c) durante o después de la etapa (a), o durante o después de la etapa opcional (b): añadir celulosa microfibrilada, que está presente preferentemente en un disolvente, preferentemente un disolvente que comprende o consiste esencialmente en agua,
- (d) opcionalmente añadir alcalino, preferentemente hidróxido alcalino, más preferentemente NaOH, a la mezcla de (a) y/o la mezcla de (b) y/o la mezcla de (c), en una proporción alcalina seca, preferentemente hidróxido alcalino, más preferentemente NaOH, preferentemente en una cantidad con respecto al almidón seco del 0,1 % p/p al 3 % p/p, más preferentemente del 0,5 % p/p al 2 % p/p;
- (e) opcionalmente añadir una cantidad adicional de al menos un disolvente, en particular un disolvente que comprende o que consiste en agua, a la mezcla de (b) y/o (c) y/o (d);
- (f) opcionalmente añadir una cantidad adicional de al menos un almidón/o al menos un derivado del almidón, o una mezcla de los mismos, y/o una cantidad adicional de celulosa microfibrilada a la mezcla de (b), (c) y/o (d)
- (g) dispersar la mezcla de (c), (d), (e) o (f) hasta obtener una mezcla homogénea.

El proceso puede incluir cualesquiera etapas adicionales, en cualquier secuencia, y puede incluir cualquier repetición de cualquiera o todas las etapas (a) a (g).

- 5 En particular, se puede añadir alcalino adicional después de la etapa (d) y/o se pueden añadir aditivos adicionales después de cualquiera o todas las etapas (c) a (f)

10 La viscosidad se determina como "viscosidad de Lory" en unidades de "segundos" y se determina mediante el siguiente método. La viscosidad de Lory se mide con un vaso dosificador de viscosidad de Lory (Elcometer modelo 2215/1), según las normas ASTM D 1084-D o ASTM D4212. El dispositivo Elcometer consiste en un vaso dosificador cilíndrico convencional con una aguja fijada en el fondo. Primero se sumerge la copa en el adhesivo, que a continuación se vacía a través de un orificio de escape. El tiempo de flujo se mide tan pronto como se distingue la punta de la aguja.

15 En realizaciones de la presente invención, se añaden sosa cáustica y/o bórax como parte de la etapa (ii), para iniciar al menos un hinchamiento parcial del almidón y/o del derivado del almidón.

20 En realizaciones de la presente invención, en la etapa (i), en primero lugar se añade un almidón primario a una cantidad predeterminada de disolvente hasta que se consigue una viscosidad predeterminada en la etapa (i) o en la etapa (ii), a continuación, en segundo lugar, se añade almidón secundario (una segunda cantidad del mismo o de diferente almidón o derivado del almidón), preferentemente se añaden almidón secundario y bórax.

En realizaciones de la presente invención, el valor de pH de la composición adhesiva final es de 8 a 14, preferentemente de 10 a 13, más preferentemente de 11,5 a 12,5.

- 25 De acuerdo con un **tercer aspecto** de la presente invención, el problema mencionado anteriormente y otros se resuelven proporcionando celulosa microfibrilada para uso como agente modificador de la reología en adhesivos que comprenden almidón y/o derivados del almidón.

30 Sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que la adición de celulosa microfibrilada a un adhesivo a base de (derivado de) almidón conduce a una estructura de red basada en interacciones físicas y/o químicas entre las unidades de celulosa microfibrilada y las unidades de (derivado de) almidón por puentes de hidrógeno. Se cree que la celulosa microfibrilada es un espesante eficaz en sistemas de disolventes polares, en particular en agua, y forma grandes redes tridimensionales de fibrillas que se estabilizan por puentes de hidrógeno.

35 Estas fibrillas tienen grupos hidroxilo en la superficie que se disocian (O) al alto pH que prevalece en los adhesivos de almidón, esto conduciendo a interacciones intra e interparticulares. Como se ha descrito anteriormente, el almidón está compuesto de amilosa y amilopectina. La amilosa es un polímero lineal helicoidal compuesto de unidades de $\alpha(1\rightarrow4)$ D-glucosa unidas, con grupos hidroxilo que apuntan hacia el exterior de la hélice. Se cree que la red de fibrillas de la celulosa microfibrilada interactúa por puentes de hidrógeno con esos grupos, formando una capa protectora alrededor de las cadenas de amilosa, protegiendo así el almidón contra la degradación por alto cizallamiento y estabilizando la viscosidad. En términos generales, la MFC es una red de fibrillas entrelazadas que pueden atrapar moléculas de almidón y de esa manera fortalecer la composición del almidón.

45 Adicionalmente, una vez más, sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que la capacidad de retención de agua de la celulosa microfibrilada evita que el agua migre hacia el papel y a través de él. Por lo tanto, añadir celulosa microfibrilada a adhesivos a base de almidón (derivados) es particularmente útil para la fabricación de cartoncillo corrugado, donde la migración de agua desde el adhesivo al papel desestabiliza el producto de cartoncillo final y puede provocar deformaciones y delaminación, entre otras.

50 De acuerdo con la presente invención, el uso de la composición de acuerdo con el primer aspecto, o la composición como se obtiene en el método del segundo aspecto, en la fabricación de cartoncillos da como resultado al menos una de las siguientes ventajas, preferentemente esencialmente todas las siguientes ventajas, que también pueden manifestarse en el cartoncillo resultante:

- 55
- La celulosa microfibrilada se dispersa bien en adhesivos a base de (derivado de) almidón
 - Se puede utilizar celulosa microfibrilada para ajustar la viscosidad del adhesivo final y estabilizarlo a lo largo del tiempo, en particular durante el almacenamiento y también con respecto a la resistencia bajo alto cizallamiento
 - La celulosa microfibrilada proporciona flexibilidad para correcciones de viscosidad en cualquier estadio del proceso
 - La celulosa microfibrilada es tixotrópica (es decir, muestra dilución por cizallamiento), se puede tolerar una viscosidad general más alta
 - La celulosa microfibrilada muestra dilución por cizallamiento, que mejora las propiedades de aplicación del adhesivo
 - La celulosa microfibrilada aumenta el módulo de almacenamiento del adhesivo de almidón, tanto en la fase líquida antes del curado como una vez curado el adhesivo (véanse las **Figuras 6 y 10**)
- 60
- 65

- La celulosa microfibrilada proporciona estabilidad de la viscosidad a lo largo del tiempo, en particular durante un período de almacenamiento más largo
- La celulosa microfibrilada proporciona estabilidad de la viscosidad bajo impacto de alto cizallamiento
- 5 • Los experimentos en una línea para fabricar cartoncillo corrugado han demostrado que el uso de un adhesivo a base de almidón que comprende celulosa microfibrilada (como se describe a continuación en la sección de Ejemplos) conduce a un aumento en la velocidad de producción del 37 % para lograr un cartoncillo de igual o mejor calidad
- La celulosa microfibrilada mejora la calidad del tablero al reducir los defectos a base de agua, lo que hace que se obtengan tableros más planos, aumentando así la velocidad de las etapas posteriores al proceso (impresión, corte, apilamiento)
- 10 • Laos ensayos en fábrica han demostrado que se puede lograr una reducción del 33 % en el consumo de pegamento al producir tableros corrugados utilizando un adhesivo a base de almidón que comprende celulosa microfibrilada
- La celulosa microfibrilada aumenta el tiempo disponible para ajustar y mejora el control del proceso durante la fabricación de los tableros corrugados; con celulosa microfibrilada en el adhesivo a base de almidón, es más fácil eliminar deformaciones y defectos de agua en línea ajustando el calor y la presión
- 15 • La celulosa microfibrilada mejora la calidad del tablero al aumentar la fuerza de unión del mismo
- En general, el uso de la composición adhesiva de acuerdo con la presente invención da como resultado tableros más resistentes, por ejemplo, según la medición por la prueba de adhesión de pasadores PAT.
- 20

Por lo tanto, de acuerdo con un **cuarto aspecto** de la presente invención, el problema mencionado anteriormente y otros se resuelven usando la composición de acuerdo con el primer aspecto, o la composición como se obtiene en el método del segundo aspecto, en la fabricación de cartones/cartoncillos corrugados.

- 25 En un aspecto adicional, la presente invención se refiere a un proceso para fabricar cartones o cartoncillos corrugados, en donde dicho proceso comprende al menos las siguientes etapas:

proporcionar una composición adhesiva a base de almidón de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones como se han divulgado anteriormente, y
 30 aplicar dicho adhesivo a base de almidón a al menos una parte de las puntas de las estrías de un trozo de papel corrugado, al menos en un lado, preferentemente en ambos lados; y
 en una corrugadora, aplicar al menos un revestimiento sobre dicho trozo de papel corrugado, preferentemente aplicar un revestimiento adicional en el otro lado del trozo de papel corrugado, y
 35 preparar un cartoncillo de pared simple, doble, triple o múltiple, preferentemente en un proceso continuo.

- 40 En un aspecto adicional, la presente invención se refiere a cartones o cartoncillos corrugados que tienen al menos una estría y al menos un revestimiento que comprende la composición adhesiva a base de almidón según una cualquiera de las realizaciones como se han divulgado anteriormente.

- 45 En un aspecto adicional, la presente invención se refiere al uso de la composición adhesiva a base de almidón de cualquiera de las realizaciones como se han divulgado anteriormente en la fabricación de cartones o cartoncillos corrugados, incluidos tableros corrugados con recubrimiento de superficie.

En unas realizaciones, la cantidad de celulosa microfibrilada en la composición adhesiva como se usa en la fabricación de cartones o cartoncillos corrugados es del 0,001 % p/p, con respecto al peso total de la composición al 10 % p/p, preferentemente del 0,01 % p/p al 10 % p/p, preferentemente del 0,02 % p/p al 8 % p/p, más preferentemente del 0,05 % p/p al 5 % p/p, más preferentemente del 0,05 % p/p al 2 % p/p, más preferentemente del 0,05 % p/p al 0,5 %, más preferentemente del 0,05 % p/p al 0,15 % p/p, o la cantidad de celulosa microfibrilada es del 0,003 % p/p al 22 % p/p, preferentemente del 0,02 % p/p al 20 % p/p, preferentemente del 0,04 % p/p al 4 % p/p, preferentemente del 0,1 % p/p al 2 % p/p, más preferentemente del 0,2 % p/p al 1,4 % p/p, aún más preferentemente del 0,2 % p/p al 0,6 % p/p, según la medición en relación con la cantidad total de almidón.

Descripción detallada de la invención

- 55 De acuerdo con la presente invención y como se especifica adicionalmente en la norma STM D 907-82, Standard Definitions of Terms Relating to Adhesives, publicado en el Volumen 15.06 - Adhesives, 1984 Annual Book of ASTM Standards, se entiende que un **"adhesivo"** es un material que se aplica a las superficies de artículos para unir estas superficies de forma permanente por un proceso de unión adhesiva. Un adhesivo es una sustancia capaz de formar uniones con cada una de las dos partes cuando el objeto final consiste en dos secciones que están unidas entre sí.
- 60 Una característica particular de los adhesivos son las cantidades relativamente pequeñas que se requieren en comparación con el peso de los objetos finales.

De acuerdo con la presente invención, un **almidón** (también conocido como "amilo") es un polímero que consiste en un gran número de unidades de glucosa unidas por puentes glicosídicos. El almidón se encuentra en grandes cantidades en alimentos tales como las patatas, trigo, maíz, arroz, tapioca y sagú, entre otras. El almidón típicamente comprende dos tipos de moléculas: la amilosa lineal y helicoidal y la amilopectina ramificada. Dependiendo de la

planta, el almidón generalmente contiene del 20 al 25 % de amilosa y del 75 al 80 % de amilopectina en peso.

Aunque la amilopectina se pueda suministrar en forma soluble en agua fría, la amilosa es generalmente insoluble. La amilosa se puede disolver con alcalino fuerte, por ejemplo, por cocción con formaldehído o por cocción en agua a 150-160 °C bajo presión. Al enfriarse o neutralizarse, estas dispersiones de amilosa forman típicamente geles en concentraciones superiores al 2 % y precipitarán en concentraciones inferiores al 2 %. Las fracciones de amilosa nunca son verdaderamente solubles en agua y con el tiempo formarán agregados cristalinos por puentes de hidrógeno - un proceso conocido como retrogradación o retroceso. La retrogradación es la causa de la inestabilidad de la viscosidad mencionada anteriormente y se encuentra en diversos grados en los adhesivos a base de almidón. La amilopectina es más soluble y menos propensa a la retrogradación.

En realizaciones de la presente invención, el almidón es preferentemente almidón de trigo no modificado, pero puede ser cualquiera de los almidones comúnmente utilizados en la técnica de los adhesivos, es decir, todos los almidones y derivados, en particular dextrinas que contienen suficientes grupos hidroxilo y/o funcionales disponibles para que pueda tener lugar una reacción de copolimerización entre ellas y los otros dos reactivos.

Un **almidón modificado** es un almidón que ha sido modificado químicamente, por ejemplo, por hidrólisis, para permitir que el almidón funcione correctamente en las condiciones que se encuentran con frecuencia durante el procesamiento o el almacenamiento, tales como alta temperatura, alto cizallamiento, pH alto, congelación/descongelación y enfriamiento. Los almidones modificados preferidos en realizaciones de la presente invención son las dextrinas.

Las **dextrinas** son un grupo de carbohidratos de bajo peso molecular producidos por la hidrólisis del almidón o del glucógeno. Las dextrinas son mezclas de polímeros de unidades de D-glucosa unidas por puentes glicosídicos α -(1 \rightarrow 4) o α -(1 \rightarrow 6). Las dextrinas se pueden producir a partir de almidón utilizando enzimas como amilasas o, por ejemplo, aplicando calor seco bajo condiciones ácidas (pirólisis). Las dextrinas producidas por el calor también se conocen como **pirodextrinas**. Las dextrinas son parcial o totalmente solubles en agua y típicamente producen soluciones de baja viscosidad.

Como se ha indicado anteriormente, en un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un proceso para preparar un adhesivo a base de almidón, o un adhesivo a base de un derivado del almidón.

La mayoría de los almidones contienen 20-30 % en peso de amilosa, aunque ciertos tipos de especialidades pueden tener tan solo un 0 % o hasta un 80 %. Debido a la fracción de amilosa, el almidón suspendido en agua fría inicialmente no puede actuar como adhesivo porque está muy firmemente unido en regiones cristalinas. Estos gránulos deben abrirse mediante procesamiento para obtener una unión adhesiva. El calentamiento en agua es el método más sencillo para romper los gránulos de almidón. Al calentar en agua, los gránulos de almidón primero se hinchan y luego estallan, con lo que la suspensión se espesa. La temperatura a la que se produce este espesamiento de la suspensión se denomina temperatura de gelificación.

En realizaciones de la presente invención, la temperatura máxima alcanzada en la etapa (i) es de 37 grados Celsius. En realizaciones de la presente invención, la temperatura máxima alcanzada en la etapa (ii) es de 35 grados Celsius.

El procedimiento puede comprender lo siguiente. En una primera realización, se añaden sales (preferentemente cloruros de metales tales como calcio, magnesio y zinc) a una suspensión del (derivado de) almidón en el disolvente, y el adhesivo se produce controlando la temperatura y la viscosidad mediante el control del tiempo de agitación.

En caso de que se añada sosa cáustica a la suspensión de almidón; el producto puede neutralizarse con ácido (tampón) más adelante en el proceso.

En realizaciones de la presente invención, los adhesivos a base de almidón (modificados) se formulan con al menos un tetraborato de sodio ("bórax"), como se añadió en la etapa (ii) o en la etapa (iii). El bórax típicamente proporciona buenas propiedades de adhesión (adherencia) y mecanizado. El bórax generalmente se añade en cantidades de hasta el 10 % p/p, basándose en el peso del almidón seco. Preferentemente se añade hidróxido de sodio para convertir el bórax en metaborato de sodio, más activo.

A veces se utilizan plastificantes para controlar la fragilidad de la línea adhesiva y regular la velocidad de secado. Los plastificantes comunes incluyen glicerina, glicoles, sorbitol, glucosa y azúcar. Estos tipos de plastificantes pueden actuar como agentes higroscópicos para disminuir la velocidad de secado de la película. Los plastificantes a base de savias, poliglicoles y derivados de aceites sulfonados lubrican las capas dentro del adhesivo seco y, por tanto, imparten flexibilidad. La urea, el nitrato de sodio, el ácido salicílico y el formaldehído se plastifican formando una solución sólida con el adhesivo seco. Todos estos aditivos, cualquier combinación de los mismos, o sólo uno de dichos aditivos, se pueden añadir en la etapa (i) o en la etapa (ii).

En realizaciones de la presente invención, se pueden utilizar aditivos adicionales, tales como el cloruro cálcico, la urea, el nitrato de sodio, las sales de tiourea y guanidina se utilizan como licuantes para reducir la viscosidad. Estos aditivos se pueden añadir en aproximadamente un 5-20 % basándose en el almidón seco. Se puede lograr una resistencia

mejorada al agua fría añadiendo mezclas de alcohol polivinílico o acetato de polivinilo. Estos adhesivos también se disolverán en agua caliente, lo cual es a menudo un beneficio. Se puede lograr una resistencia óptima a la humedad mediante la adición de resinas termoestables, tales como urea formaldehído o resorcinol formaldehído.

5 Se pueden agregar cargas minerales, tales como arcilla de caolín, carbonato de calcio y dióxido de titanio, en la etapa (i), etapa (ii) o después de la etapa (iii), para reducir costes y controlar la penetración en sustratos porosos. Estos aditivos se pueden añadir en concentraciones del 5-50 %.

10 Otros aditivos que pueden añadirse en la etapa (i), etapa (ii) o después de la etapa (iii), incluyen, pero sin limitación, conservantes, blanqueadores y antiespumantes. Los conservantes preferidos para impedir la actividad microbiana incluyen formaldehído (35 % de sólidos) al 0,02-1,0 %, sulfato de cobre en aproximadamente 0,2 %, sulfato de zinc, benzoatos, fluoruros y fenoles. Los agentes blanqueadores preferidos incluyen bisulfito de sodio, peróxido de hidrógeno y sodio, y perborato de sodio. Se pueden añadir disolventes orgánicos para mejorar la adhesión a superficies enceradas.

15 Como se ha discutido anteriormente en el tercer y cuarto aspectos, la celulosa microfibrilada se puede utilizar ventajosamente para modificar la reología de los adhesivos, en particular adhesivos a base de almidón (o a base de derivados del almidón). Este uso es particularmente ventajoso para fabricar cartoncillos corrugados (cartones para cajas).

20 La mayoría del cartón para cajas corrugado para fabricar cajas de cartón se une con adhesivos a base de almidón. Una fracción del almidón necesaria para formular el adhesivo se hincha o gelatiniza con cáustico acuoso. Esto se mezcla con una suspensión concentrada de almidón no modificado. Una formulación típica de adhesivo de almidón también incluye bórax (para aumentar la adherencia en húmedo y acelerar el curado) y una pequeña cantidad de conservantes (para usar como inhibidor de moho). La pasta se aplica a las estrías corrugadas y a los revestimientos. Tras la exposición posterior al calor, los gránulos de almidón se hinchan y estallan, formando un puente fuerte.

25 La **Figura 7** representa esquemáticamente una línea de producción continua para fabricar cartoncillo corrugado (cara simple).

30 La **Figura 8** representa esquemáticamente una capa de cartón que comprende una capa de papel corrugado que tiene las puntas de las estrías recubiertas con adhesivo, así como un revestimiento superior e inferior. Se ilustra una ilustración esquemática de un trozo de papel "estriado" ("corrugado"), es decir, un trozo de papel que ha estado en contacto con calor o vapor, o ambos, en rollos corrugados, para tener una forma corrugada ("estriada"), que también muestra cómo aplicar pegamento a las puntas de las estrías a modo de ejemplo. En realizaciones de la presente invención, el pegamento se puede aplicar a lo largo de toda la punta o sólo a lo largo de partes de la misma. La figura también ilustra un revestimiento superior e inferior aplicado sobre las puntas superior e inferior del papel estriado, llamado lado de cara simple y doble respaldo del tablero, dando como resultado un cartón de pared simple.

40 Se realizaron experimentos en una máquina corrugadora de BHS (extremo húmedo) y Fosber (extremo seco) (véase el Ejemplo 3 a continuación) para fabricar cartoncillo corrugado. Estos experimentos han demostrado que el uso de un adhesivo a base de almidón que comprende celulosa microfibrilada (como se describe a continuación en la sección de Ejemplos) conduce a las siguientes ventajas, entre otras:

- 45
- un aumento de la velocidad de producción de hasta un 40 %, logrando al mismo tiempo cartoncillo de igual o mejor calidad, ahorrando así tiempo y facilitando las etapas posteriores al proceso debido a tableros más planos.
 - un aumento en la fuerza de unión entre la estría y los revestimientos del tablero.

50 Esto se traduce en un ahorro de tiempo y costes de procesamiento [menos calor (energía) necesario para el curado debido a que se evapora menos agua cuando se aplica menos adhesivo; impacto de agua deducido/defectos/deformaciones en el papel durante el proceso y después del proceso: consigue cartoncillos más planos].

55 La "celulosa microfibrilada" (MFC) de acuerdo con la presente invención debe entenderse como relacionada con fibras de celulosa que han sido sometidas a un tratamiento mecánico que resulta en un aumento de la superficie específica y una reducción del tamaño de las fibras de celulosa, en términos de sección transversal (diámetro) y/o longitud, en donde dicha reducción de tamaño conduce preferentemente a "fibrillas" que tienen un diámetro en el intervalo de nanómetros y una longitud en el intervalo de micrómetros.

60 La celulosa microfibrilada (también conocida como celulosa "reticulada" o como celulosa "superfina", o como "nanofibrillas de celulosa", entre otros) es un producto a base de celulosa y se describe, por ejemplo, en los documentos US 4 481 077, US 4 374 702 y US 4 341 807. De acuerdo con el documento US 4 374 702 ("Turbak"), la celulosa microfibrilada tiene propiedades distintas frente a los productos de celulosa no sometidos al tratamiento mecánico divulgado en el documento US 4 374 702. En particular, la celulosa microfibrilada descrita en estos documentos tiene escalas de longitud reducidas (diámetro, longitud de la fibra), retención de agua mejorada y

propiedades viscoelásticas ajustables. Se conoce MFC con propiedades mejoradas adicionales y/o propiedades hechas a medida para aplicaciones específicas, entre otras cosas, de los documentos WO 2007/091942 y WO 2015/180844.

5 En la celulosa, que es el producto de partida para la producción de celulosa microfibrilada (típicamente presente como "pasta de celulosa"), no se pueden hallar "fibrillas" de celulosa individualizadas y "separadas", o al menos no una porción significativa o ni siquiera notable de las mismas. La celulosa en las fibras de madera es una agregación de fibrillas. En la celulosa (pulpa), las fibrillas elementales se agregan en microfibrillas que se agregan aún más en haces de fibrillas más grandes y finalmente en fibras celulósicas. El **diámetro** de las **fibras** a base de madera se encuentra típicamente en el intervalo de 10-50 μm (siendo la longitud de estas fibras incluso mayor). Cuando las fibras de celulosa se microfibrilan, puede producirse una mezcla heterogénea de fibrillas "liberadas" con dimensiones y longitudes de sección transversal de nm a μm . Las fibrillas y los haces de fibrillas pueden coexistir en la celulosa microfibrilada resultante.

15 En la celulosa microfibrilada ('MFC'), como se describe a lo largo de la presente divulgación, las fibrillas individuales o los haces de fibrillas se pueden identificar y discernir fácilmente mediante microscopía óptica convencional, por ejemplo, con un aumento de 40 x, y/o por microscopía electrónica.

20 En principio, se puede utilizar cualquier tipo de celulosa microfibrilada (MFC) de acuerdo con la presente invención, siempre y cuando los haces de fibras presentes en la pulpa de celulosa original se desintegren lo suficiente en el proceso de fabricación de MFC de modo que el diámetro promedio de las fibras/fibrillas resultantes esté en el intervalo nanométrico y, por lo tanto, tenga sido creada más superficie del material a base de celulosa total, frente a la superficie disponible en el material de celulosa original. La MFC puede prepararse de acuerdo con cualquiera de los procesos descritos en la técnica, incluida la técnica anterior específicamente citada en la sección "Antecedentes" anterior.

25 De acuerdo con la presente invención, no existe ninguna restricción específica en lo que respecta al origen de la celulosa y, por tanto, de la celulosa microfibrilada. En principio, la materia prima para las microfibrillas de celulosa puede ser cualquier material celulósico, en particular, madera, plantas anuales, algodón, lino, paja, ramio, bagazo (de caña de azúcar), algas adecuadas, yute, remolacha azucarera, frutas cítricas, residuos de la industria procesadora de alimentos o de cultivos energéticos o celulosa de origen bacteriano o de origen animal, por ejemplo, de tunicados.

30 En una realización preferida, los materiales basados en madera se usan como materias primas, ya sea de madera dura o madera blanda o ambas (en mezclas). Además, preferentemente se usa la madera blanda como materia prima, ya sea de un tipo o mezclas de diferentes tipos de madera blanda. También se prefiere la celulosa microfibrilada bacteriana, debido a su pureza comparativamente alta.

40 En principio, la celulosa microfibrilada de acuerdo con la presente invención puede estar no modificada con respecto a sus grupos funcionales o puede estar físicamente modificada o químicamente modificada, o ambas. En las realizaciones preferidas, la celulosa microfibrilada no está modificada o está físicamente modificada, preferentemente no modificada.

45 La modificación química de la superficie de las microfibrillas de celulosa se puede lograr por diversas reacciones posibles de los grupos funcionales de la superficie de las microfibrillas de celulosa y más particularmente de los grupos funcionales hidroxilo, preferentemente por: oxidación, reacciones de silylación, reacciones de eterificación, condensaciones con isocianatos, reacciones de alcoxilación con óxidos de alquileo o reacciones de condensación o sustitución con derivados de glicidilo. La modificación química puede tener lugar antes o después de la etapa de desfibrilación.

50 Las microfibrillas de celulosa pueden, en principio, también ser modificadas por una vía física, ya sea mediante adsorción en la superficie, o por pulverización, o por recubrimiento o por encapsulación de la microfibrilla. Se pueden obtener las microfibrillas modificadas preferidas por la adsorción física de al menos un compuesto. La MFC también se puede modificar por la asociación con un compuesto anfífilo (tensoactivo).

55 En una realización preferida de la presente invención, la celulosa microfibrilada como se usa en la etapa (iii) se prepara por un proceso, que comprende al menos las siguientes etapas:

- (a) someter una pasta de celulosa a al menos una **etapa de pretratamiento mecánico**;
 - (b) someter la pasta de celulosa pretratada mecánicamente de la etapa (a) a una **etapa de homogeneización**, que da como resultado fibrillas y haces de fibrillas de longitud y diámetro reducidos frente a las fibras de celulosa presentes en la pasta de celulosa pretratada mecánicamente de la etapa (a), dicha etapa (b) dando como resultado celulosa microfibrilada;
- 60 en donde la etapa de homogeneización (b) implica comprimir la pulpa de celulosa de la etapa (a) y someter la pulpa de celulosa a una disminución de presión.

65 La etapa de **pretratamiento mecánico** es o comprende preferentemente una **etapa de refinación**. La finalidad del pretratamiento mecánico es "batir" la pulpa de celulosa para aumentar la accesibilidad de las paredes celulares, es

decir, aumentar el área superficial.

Un refinador que se usa preferentemente en la etapa de pretratamiento mecánico comprende al menos un disco giratorio. En la misma, la suspensión de pasta de celulosa se somete a fuerzas de cizallamiento entre el al menos un disco giratorio y al menos un disco estacionario.

Antes de la etapa de pretratamiento mecánico o, además de la etapa de pretratamiento mecánico, el **(pre)tratamiento enzimático** de la pulpa de celulosa es una etapa adicional opcional que se puede preferir en algunas aplicaciones. En lo que respecta al pretratamiento enzimático en conjunto con la celulosa microfibrilante, el contenido respectivo del documento WO 2007/091942 se incorpora en el presente documento como referencia. Cualquier otro tipo de pretratamiento, incluido el pretratamiento químico, también está dentro del alcance de la presente invención.

En la **etapa de homogeneización (b)**, que se ha de realizar después de la etapa de pretratamiento (mecánico), la suspensión de pasta de celulosa de la etapa (a) se hace pasar a través de un *homogeneizador* al menos una vez, preferentemente al menos dos veces, como se describe, por ejemplo, en el documento PCT/EP2015/001 103.

Ejemplos

Ejemplo 1:

Preparación de Celulosa Microfibrilada (MFC)

La MFC usada para preparar las composiciones de acuerdo con la presente invención está disponible y se comercializa, por ejemplo, por *Borregaard* como "*Exilva Microfibrillated cellulose PBX 01-V*", a base de pulpa de celulosa de abeto noruego (madera blanda).

La MFC usada en el ejemplo estaba presente en forma de pasta, que tiene un contenido de sólidos del 10 %, es decir, el contenido de materia seca de las fibras microfibriladas en la pasta de MFC fue del 10 %, mientras que el 90 % restante era agua, que era el único solvente en este caso.

Ejemplo 2:

Preparación de un adhesivo a base de almidón que comprende bórax (ejemplo comparativo)

Se preparó un adhesivo a base de almidón conocido en la técnica basándose en los siguientes componentes y usando las siguientes etapas:

750 kg de agua primaria
 180 kg de almidón primario (trigo)
 Agitación durante 30 s, temperatura 36,5 °C; añadir:
 100 kg de agua
 16,5 kg de sosa cáustica primaria
 80 kg de agua
 Agitación durante 30 s
 Control de viscosidad 1: 10 s
 Agitación durante 840 s
 Control de viscosidad 2: 33,8 s
 260 kg de agua secundaria
 Desinfectante: 0,4 kg
 280 kg de almidón secundario (trigo)
 Agitación durante 30 s a una temperatura de 35 °C
 2,5 kg de bórax
 Agitación durante 600 s
 Control de viscosidad 3, final: 28 s

Se añadió bórax después de la adición y mezcla del almidón secundario no hinchado. La concentración de bórax en la formulación final fue del 0,15 %. La viscosidad de Lory de este adhesivo a base de almidón de acuerdo con la técnica que incluye bórax disminuyó fácilmente con el tiempo de mezclado, a alto cizallamiento.

Preparación de un adhesivo a base de almidón que comprende celulosa microfibrilada (de acuerdo con la presente invención)

Se preparó un adhesivo a base de almidón de acuerdo con la presente invención basándose en los siguientes componentes y usando las siguientes etapas:

750 kg de agua primaria
 180 kg de almidón de trigo primario

- Agitación durante 30 s, temperatura 36,5 °C
 100 kg de agua
 16,5 kg de sosa cáustica primaria
 80 kg de agua
- 5 Agitación durante 30 s
 Control de viscosidad 1: 10 s
 Agitación durante 840 s
 Control de viscosidad 2: 33,8 s
 260 kg de agua secundaria
- 10 Desinfectante: 0,4 kg
 Temperatura 35 °C
 280 kg de almidón de trigo secundario
 Agitación durante 30 s
 2,5 kg de bórax
- 15 Agitación durante 60 s
 20 kg de MFC (Exilva PBX 01-V)
 Agitación durante 600 s
 21 kg de agua
 Control de viscosidad 3, final: 32 s
- 20 La viscosidad de Lory fue 34.

El adhesivo consistía en una porción primaria de almidón en la que la mayoría de los gránulos estaban parcialmente hinchados, en la que se suspendió almidón bruto sin cocer. Se añadió celulosa microfibrilada con agitación a alta velocidad (1500 rpm), después de la adición y mezcla del bórax. La concentración de MFC en la formulación final fue del 0,12 %.

La viscosidad de Lory se midió con un vaso dosificador de viscosidad de Lory (Elcometer 2215/1), que se usa comúnmente en la industria de adhesivos, pinturas y revestimientos y que consiste esencialmente en un vaso dosificador cilíndrico convencional con una aguja fijada en el fondo. Primero se sumerge la copa en el adhesivo, que a continuación se vacía a través de un orificio de escape. El tiempo de flujo se midió tan pronto como la punta de la aguja fue visible.

Prueba de estabilidad a lo largo del tiempo

Tanto para el adhesivo de referencia como para el adhesivo a base de almidón con MFC, se midieron la viscosidad de Lory y la viscosidad de Brookfield, inicialmente y a lo largo del tiempo, en condiciones de laboratorio, es decir, a 20 °C y en condiciones ambientales estándar. Las muestras se dejaron en la mesa sin agitación. Para el adhesivo de referencia, la viscosidad inicial de Lory fue de 36 segundos. Después de 1 hora, la viscosidad fue de 137 segundos (viscosidad crítica) y el adhesivo de referencia ya no se pudo medir por la viscosidad de Lory sin agitarlo previamente durante 30 segundos con un mezclador de hélice. Después de 4 horas, la viscosidad del adhesivo de referencia era demasiado alta para ser medida por la viscosidad de Lory, incluso con 30 segundos de agitación previa (véase la **Figura 1**).

Para el adhesivo a base de almidón de acuerdo con la presente invención, es decir, el adhesivo con MFC, la viscosidad inicial de Lory fue 34 y sólo aumentó a 43 segundos 1 y 2 horas después de la preparación. Además, la viscosidad de Lory todavía era medible 22,5 horas después de la preparación y el límite de viscosidad crítica para medir la viscosidad de Lory no se alcanzó antes de 25 horas después de la preparación. Después de 25 horas, fue necesario realizar una agitación previa con un mezclador de hélice durante 30 segundos antes de realizar las mediciones. La medición final de la viscosidad de Lory se realizó 94 horas después de que se preparó el adhesivo (véase la **Figura 2**).

Las mediciones de viscosidad Brookfield para el adhesivo a base de almidón de referencia y el adhesivo a base de almidón con MFC, muestran asimismo un aumento más lento en la viscosidad a lo largo del tiempo con MFC añadida al adhesivo a base de almidón (véase las **Figuras 1 y 2**). La viscosidad de Brookfield se midió con el viscosímetro de Brookfield - modelo RVT, husillo n.º 4.

En términos generales, las mediciones de viscosidad demuestran consistentemente que el adhesivo a base de almidón que comprende celulosa microfibrilada es mucho más estable con respecto a la viscosidad y a lo largo del tiempo que el adhesivo a base de almidón de referencia sin celulosa microfibrilada.

Ejemplo 3:

Ensayo del adhesivo a base de almidón de acuerdo con la presente invención en cartoncillos corrugados

También se midieron la viscosidad de Lory y la temperatura del adhesivo a base de almidón con MFC a lo largo del tiempo en el tanque de almacenamiento, véase la **Figura 3**. Para evitar la sedimentación y reducir la viscosidad de los adhesivos a base de almidón, los pegamentos se agitan durante 5 minutos cada hora. Para el adhesivo a base de

almidón con MFC se ensayó el tiempo suficiente entre las agitaciones: Las primeras 24 horas de almacenamiento, el adhesivo se agitó durante 5 minutos cada hora, después de 24-48 horas la agitación fue de 5 minutos cada tres horas, y de 48-72 horas el adhesivo se agitó durante 5 minutos cada cuatro horas. En comparación con el adhesivo a base de almidón de referencia, la frecuencia de agitación durante el almacenamiento se redujo significativamente para el adhesivo con MFC.

Se midió que la viscosidad de Lory del adhesivo a base de almidón con MFC fue de 48 segundos después de 72 horas de almacenamiento en el tanque y el adhesivo a base de almidón se pudo usar directamente sin ajuste con agua para la producción de tableros corrugados. La temperatura del adhesivo a base de almidón en el tanque fue de 37 °C (véase la **Figura 3**).

Tanto el adhesivo a base de almidón con MFC (72 horas) como el adhesivo a base de almidón de referencia (fresco) se ensayaron en calidad BB25b.

Tabla 1. Pruebas estándar

Condiciones	Gramaje	Fuerza adhesiva
23 °C - 50 % HR	g/m ²	N/m
ISO 187	ISO 536	Fefco n.º 11

En cuanto a la fabricación de cartoncillos corrugados, se utilizó una corrugadora de BHS (extremo húmedo) y Fosber (extremo seco), que es un conjunto de máquinas diseñadas para juntar varias hojas de papel para formar un tablero de pared simple, doble o triple en un proceso continuo. El proceso comienza con una hoja de papel acondicionada con calor y vapor sobre rodillos corrugadores para darle su forma estriada en la cara simple.

A continuación, se aplica adhesivo a base de almidón a las puntas de las estrías en un lado y se pega el revestimiento interior a las estrías (véase las **Figuras 7 y 8** para una representación esquemática de tal proceso). El medio estriado corrugado con un revestimiento adherido (cara simple) se lleva a continuación al doble respaldo donde el revestimiento exterior se pega a la cara simple.

La **Figura 4** muestra una comparación del gramaje y la fuerza adhesiva de los tableros corrugados, utilizando el adhesivo a base de almidón de referencia aplicado a 219 m/min (columna izquierda) en comparación con el adhesivo a base de almidón *con MFC* aplicado a 300 m/min (columna derecha, respectivamente).

Cabe destacar que el adhesivo de referencia ensayado fue un pegamento fresco elaborado el mismo día de la producción de tableros corrugados, mientras que el pegamento con MFC tenía 72 horas y se utilizó sin adición de agua.

Puede verse en la **Figura 4** que el adhesivo a base de almidón que contiene MFC proporciona una mayor fuerza adhesiva a los tableros corrugados (en ambas caras, revestimiento interior y exterior, respectivamente RV y LV), incluso cuando la producción se ejecuta un 37 % más rápido. Dado que el gramaje del cartoncillo era similar para ambos adhesivos, la mejora de la fuerza adhesiva se puede comparar y las mejoras se pueden atribuir al mejor rendimiento del adhesivo a base de almidón con MFC. También se observó que los tableros producidos con el adhesivo a base de almidón MFC eran más planos que los tableros producidos con el adhesivo de almidón de referencia.

En términos generales, la viscosidad del adhesivo a base de almidón con MFC es inesperadamente estable durante un largo período de tiempo, en particular durante el almacenamiento (al menos 72 horas), a diferencia de un adhesivo a base de almidón sin MFC, cuya viscosidad aumenta drásticamente ya después de 1 hora.

Además, el adhesivo a base de almidón con MFC se puede utilizar para la producción de cartón corrugado incluso después de 72 horas de almacenamiento y funciona incluso mejor que uno de referencia recién fabricado en producción a alta velocidad. Por lo tanto, la producción puede ejecutarse a velocidades más rápidas, mientras que se obtienen tableros de mejor calidad y más planos.

Por último, como puede observarse en la **Figura 5** (curva superior: adhesivo a base de almidón con bórax y celulosa microfibrilada; curva inferior: adhesivo a base de almidón con bórax, pero sin celulosa microfibrilada) y en la **Figura 6** (columna izquierda: sin celulosa microfibrilada), el uso de celulosa microfibrilada como aditivo aumenta el módulo de almacenamiento del adhesivo (medido por barrido de amplitud a 25 °C).

Ejemplo 4:

El efecto de la concentración de MFC sobre la velocidad de gelatinización y el módulo de almacenamiento del adhesivo

curado

La **Figura 9** y la **Figura 10** muestran el efecto de la concentración de MFC sobre la velocidad de gelatinización del adhesivo de almidón y el módulo de almacenamiento del adhesivo curado. El contenido de sólidos y la concentración de sosa cáustica son iguales para los tres pegamentos, que no comprenden bórax. El contenido de MFC varía del 0,05 al 0,25 % en peso de la composición adhesiva total. Cuando mayor sea la concentración de MFC, mayor será el módulo de almacenamiento del adhesivo curado y más fuerte se vuelve el adhesivo curado (véase la **Figura 10**), lo que demuestra claramente que la celulosa microfibrilada en concentraciones de hasta 0,25 % p/p contribuye a una mayor fuerza de unión. Además de eso, cuanto mayor sea la concentración de MFC, más lenta será la velocidad de gelatinización y mayor será el tiempo de apertura del adhesivo (véase la **Figura 9**). La ventaja de un tiempo abierto prolongado en una producción a gran escala es que hay más tiempo para ajustar las deformaciones de los tableros, lo que da como resultado tableros más planos y estables. Adicionalmente, cuanto más largo sea el tiempo "de apertura", más tiempo tardará el almidón secundario en gelatinizarse por completo y en formarse una fuerte red microfibrilar de gel de celulosa-almidón entrelazada. De hecho, la concentración de MFC se puede variar para controlar la fuerza de unión del adhesivo, así como su tiempo de apertura, permitiendo un mejor control de las deformaciones y una mejor calidad general de los tableros corrugados.

Ejemplo 5:20 El efecto estabilizador de la reología y la viscosidad de la MFC ante un alto impacto de cizallamiento

La celulosa microfibrilada proporciona una viscosidad estable al cizallamiento extremadamente alto, aquí se muestra un adhesivo de almidón Stein-Hall que comprende 0,1 % de MFC y nada de bórax. (**Figura 11 B**). Después de un aumento instantáneo de la viscosidad al añadir MFC, la viscosidad permanece constante bajo agitación de alto cizallamiento durante 15 minutos (**Figura 11 B**). En comparación, la viscosidad del adhesivo de referencia que comprende 0,3 % de bórax (**Figura 11 A**), disminuyó en un 27 % después de 15 minutos de agitación de alto cizallamiento. Al preparar un adhesivo de almidón con MFC, se puede predeterminar y alcanzar una viscosidad objetivo del adhesivo, independientemente del tiempo de agitación durante la fabricación, antes de ser utilizado en la corrugadora o transferido al tanque de almacenamiento. Tener un adhesivo de almidón de viscosidad estable, que es proporcionada por MFC, el corrugador se puede utilizar con los mismos ajustes para el adhesivo a lo largo del tiempo, facilitando una producción continua y altos volúmenes de producción de tableros corrugados. Este Ejemplo muestra que la MFC se puede usar ventajosamente para reemplazar partes o la totalidad del bórax como se usa típicamente como aditivo en adhesivos a base de almidón.

REIVINDICACIONES

1. Composición adhesiva que comprende:

- 5
- al menos un almidón y/o al menos un derivado del almidón, en una cantidad del 22 % p/p al 46 % p/p, materia seca, de la composición adhesiva general;
 - al menos un disolvente, dicho disolvente preferentemente comprendiendo o consistiendo en agua, en una cantidad del 30 % p/p al 95 % p/p de la composición adhesiva general;
 - celulosa microfibrilada en una cantidad del 0,001 % p/p al 10 % p/p, materia seca, de la composición adhesiva general, preferentemente del 0,01 % p/p al 10 % p/p, materia seca, de la composición adhesiva general,
- 10
- en donde la cantidad de celulosa microfibrilada, según la medición con respecto a la cantidad total de almidón, en la composición adhesiva es del 0,003 % p/p al 22 % p/p, y en donde la celulosa microfibrilada es celulosa microfibrilada no modificada (nativa) o celulosa microfibrilada físicamente modificada.

15 2. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde

la cantidad de celulosa microfibrilada en dicha composición es del 0,01 % de materia seca, con respecto al peso total de la composición al 10 %, preferentemente del 0,05 % al 5 %, más preferentemente del 0,05 % al 2 %, lo más preferido del 0,05 % al 0,15 %, o en donde la cantidad de celulosa microfibrilada en dicha composición es del 0,02 % p/p con respecto al peso total de la composición al 8 % p/p, más preferentemente de 0,05 % p/p a 0,5 % p/p y/o en donde la cantidad de celulosa microfibrilada, según la medición con respecto a la cantidad total de almidón en la composición adhesiva, es del 0,02 % p/p al 20 % p/p, o del 0,04 % p/p al 4 % p/p o del 0,1 % p/p al 2 % p/p, más preferentemente del 0,2 % p/p al 1,4 % p/p, aún más preferentemente del 0,2 % p/p al 0,6 % p/p.

20

25 3. Composición de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde la cantidad total de almidón en dicha composición es del 22 % p/p al 35 % p/p, preferentemente del 30 % p/p al 46 % p/p, más preferentemente del 35 % p/p al 45 % p/p, de la composición adhesiva general.

30 4. Composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el valor de pH de la composición adhesiva es de 8 a 14, preferentemente de 10 a 13, más preferentemente de 11,5 a 12,5 y/o en donde el al menos un almidón es un almidón nativo, o un almidón modificado química o físicamente, o un derivado del almidón, o una mezcla de los mismos.

35 5. Composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la celulosa microfibrilada se caracteriza por que da como resultado una dispersión similar a un gel que tiene una viscosidad de cizallamiento cero, η_0 , de al menos 2000 Pa·s, preferentemente de al menos 3000 Pa·s o 4000 Pa·s, más preferentemente de al menos 5000 Pa·s, más preferentemente al menos 6000 Pa·s, más preferentemente al menos 7000 Pa·s, según la medición en polietilenglicol (PEG) como el disolvente, y con un contenido de sólidos de la MFC del 0,65 %, en donde el método de medición es como se describe en la descripción y/o

40 en donde la celulosa microfibrilada está caracterizada por una capacidad de contención de agua, también conocida como capacidad de retención de agua, de más de 30, preferentemente más de 40 o 50, más preferentemente más de 60 o 70 o 75, más preferentemente más de 80 o 90, más preferentemente más de 100, según la medición por la dilución de las muestras de MFC hasta un contenido de sólidos del 0,3 % en agua y, a continuación, la centrifugación de las muestras a 1000 G durante 15 minutos, después de lo cual se separa la fase de agua transparente del sedimento y se pesa el sedimento, en donde la capacidad de contención de agua se proporciona en $(mV/mT)^{-1}$, en donde mV es el peso del sedimento en húmedo y mT es el peso de la MFC en seco analizada, en donde el método de medición es como se describe en la descripción.

45

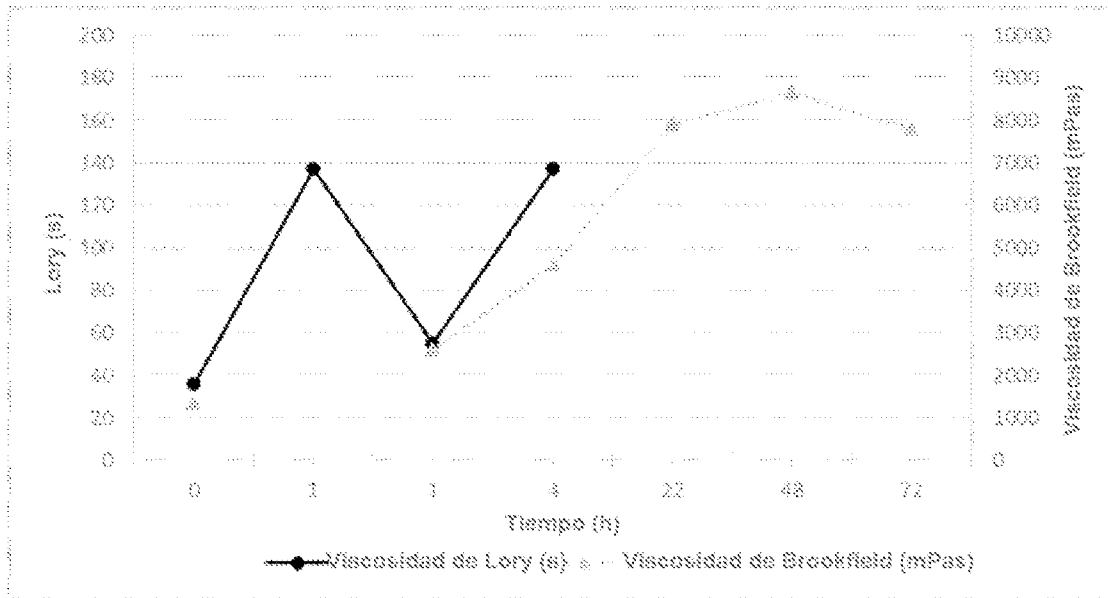
50 6. Composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la celulosa microfibrilada es una celulosa microfibrilada no modificada derivada de material vegetal.

7. Proceso para preparar un adhesivo a base de almidón de acuerdo con las reivindicaciones 1-6, o un adhesivo a base de un derivado del almidón, proceso que comprende las etapas de:

- 55
- (a) mezclar al menos un almidón y/o al menos un derivado del almidón, o una mezcla de los mismos, con al menos un disolvente, en particular un disolvente que comprende o que consiste en agua;
 - (b) opcionalmente añadir uno o más aditivos a la mezcla de (a);
 - (c) durante o después de la etapa (a), o durante o después de la etapa opcional (b): añadir celulosa microfibrilada, que está presente preferentemente en un disolvente, preferentemente un disolvente que comprende o que consiste esencialmente en agua;
 - (d) opcionalmente añadir alcalino, preferentemente hidróxido alcalino, más preferentemente NaOH, a la mezcla de (a) y/o la mezcla de (b) y/o la mezcla de (c), en una proporción alcalina seca, preferentemente hidróxido alcalino, más preferentemente NaOH, preferentemente en una cantidad con respecto al almidón seco del 0,1 % p/p al 3 % p/p, más preferentemente del 0,5 % p/p al 2 % p/p;
 - (e) opcionalmente añadir una cantidad adicional de al menos un disolvente, en particular un disolvente que comprende o que consiste en agua, a la mezcla de (b) y/o (c) y/o (d);
- 60
- 65

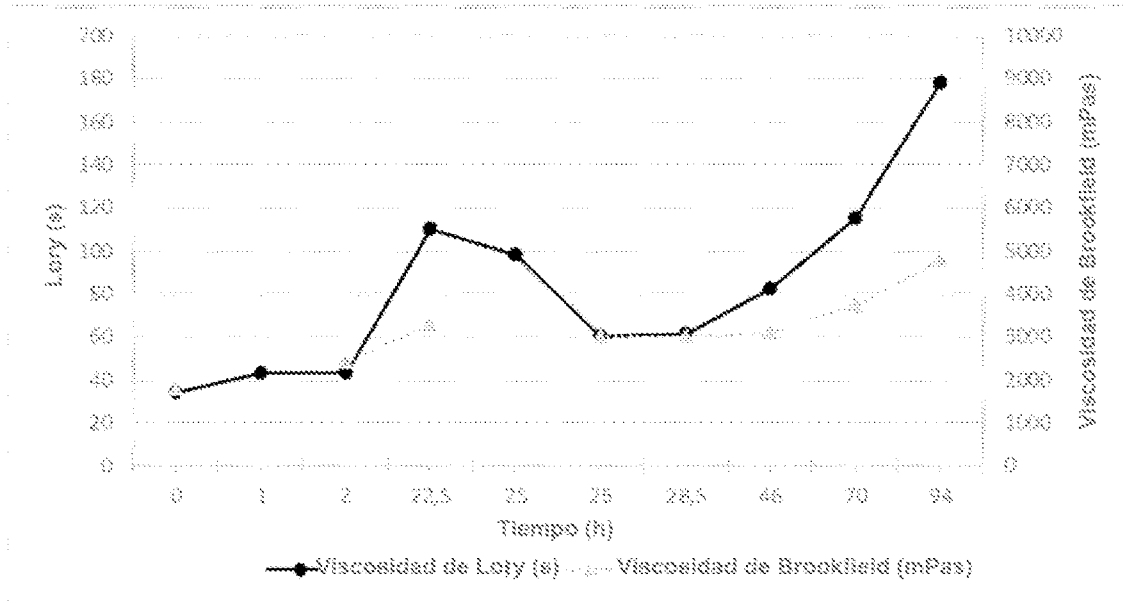
- (f) opcionalmente añadir una cantidad adicional de al menos un almidón/o al menos un derivado del almidón, o una mezcla de los mismos, y/o una cantidad adicional de celulosa microfibrilada a la mezcla de (b), (c) y/o (d);
 (g) dispersar la mezcla de (c), (d), (e) o (f) hasta obtener una mezcla homogénea,
 5 en donde el al menos un almidón y/o el al menos un derivado del almidón está presente en el adhesivo a base de almidón o el adhesivo a base de un derivado del almidón en una cantidad del 22 % p/p al 46 % p/p, materia seca, del adhesivo general,
 en donde la cantidad de celulosa microfibrilada es del 0,003 % p/p al 22 % p/p, según la medición con respecto a la cantidad total de almidón en la composición adhesiva, y en donde la celulosa microfibrilada es celulosa microfibrilada no modificada (nativa) o celulosa microfibrilada físicamente modificada.
- 10 8. Proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en donde la viscosidad de la mezcla aumenta en al menos un 10 %, preferentemente al menos un 25 %, más preferentemente en al menos un 35 %, en la etapa (c) y con respecto a la viscosidad de la mezcla de la etapa (a) o de la etapa (b).
- 15 9. Proceso de acuerdo con la reivindicación 7 o la reivindicación 8, en donde en la etapa (a), en primer lugar se añade un almidón primario a una cantidad predeterminada de disolvente hasta que se consigue una viscosidad predeterminada, a continuación, en o después de la etapa (b), se añade un almidón secundario, es decir, una segunda cantidad del mismo o de diferente almidón o derivado del almidón.
- 20 10. Uso de celulosa microfibrilada como agente modificador de la reología en adhesivos de acuerdo con las reivindicaciones 1-6, que comprende almidón y/o derivados del almidón, en donde la celulosa microfibrilada es celulosa microfibrilada no modificada (nativa) o celulosa microfibrilada físicamente modificada.
- 25 11. Uso de la composición adhesiva de cualquiera de las reivindicaciones 1 - 6 o de la composición adhesiva de acuerdo con un proceso de las reivindicaciones 7 - 9 para la fabricación de cartones/cartoncillos corrugados.
12. Proceso para fabricar cartones o cartoncillos corrugados, comprendiendo dicho proceso al menos las siguientes etapas:
- 30 proporcionar una composición adhesiva a base de almidón de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 6, y
 aplicar dichos adhesivos a base de almidón a al menos una parte de las puntas de las estrías de un trozo de papel corrugado, al menos en un lado, preferentemente en ambos lados; y
 en una corrugadora, aplicar al menos un revestimiento sobre dicho trozo de papel corrugado, preferentemente
 35 aplicar un revestimiento adicional en el otro lado del trozo de papel corrugado, y
 preparar un cartoncillo de pared simple, doble, triple o múltiple, preferentemente en un proceso continuo.
13. Cartones o cartoncillos corrugados que tienen al menos una estría y al menos un revestimiento que comprende la composición adhesiva a base de almidón de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
- 40 14. Uso de la composición adhesiva a base de almidón de cualquiera de las reivindicaciones 1 - 6 en la fabricación de cartones o cartoncillos corrugados.
15. Proceso o uso de cartón o cartoncillo corrugado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7-14, en donde la cantidad de celulosa microfibrilada en dicha composición es del 0,001 % de materia seca, con respecto al peso total de la composición al 10 %, preferentemente del 0,01 % de materia seca, con respecto al peso total de la composición al 10 %, preferentemente del 0,05 % al 5 %, más preferentemente del 0,05 % al 2 %, lo más preferido del 0,05 % al 0,15 %, o en donde la cantidad de celulosa microfibrilada en dicha composición es del 0,02 % p/p con respecto al peso total de la composición al 8 % p/p, más preferentemente del 0,05 % p/p al 0,5 % p/p, más preferentemente del 0,05 % p/p al 0,15 % p/p y/o en donde la cantidad de celulosa microfibrilada es del 0,003 % p/p al 22 % p/p, preferentemente del 0,02 % p/p al 20 % p/p, o del 0,04 % p/p al 4 % p/p o del 0,1 % p/p al 2 % p/p, más preferentemente del 0,2 % p/p al 1,4 % p/p, aún más preferentemente del 0,2 % p/p al 0,6 % p/p, según la medición con respecto a la cantidad total de almidón en la composición adhesiva.
- 50

Figura 1



Muestra de referencia (no de acuerdo con la presente invención)

Figura 2



Adhesivo a base de almidón con MFC (de acuerdo con la invención)

Figura 3

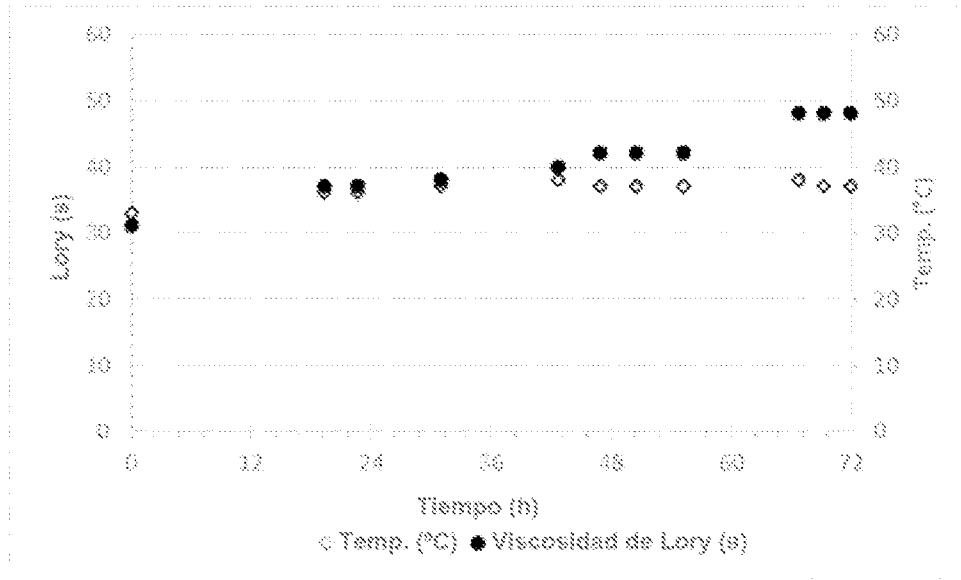


Figura 4

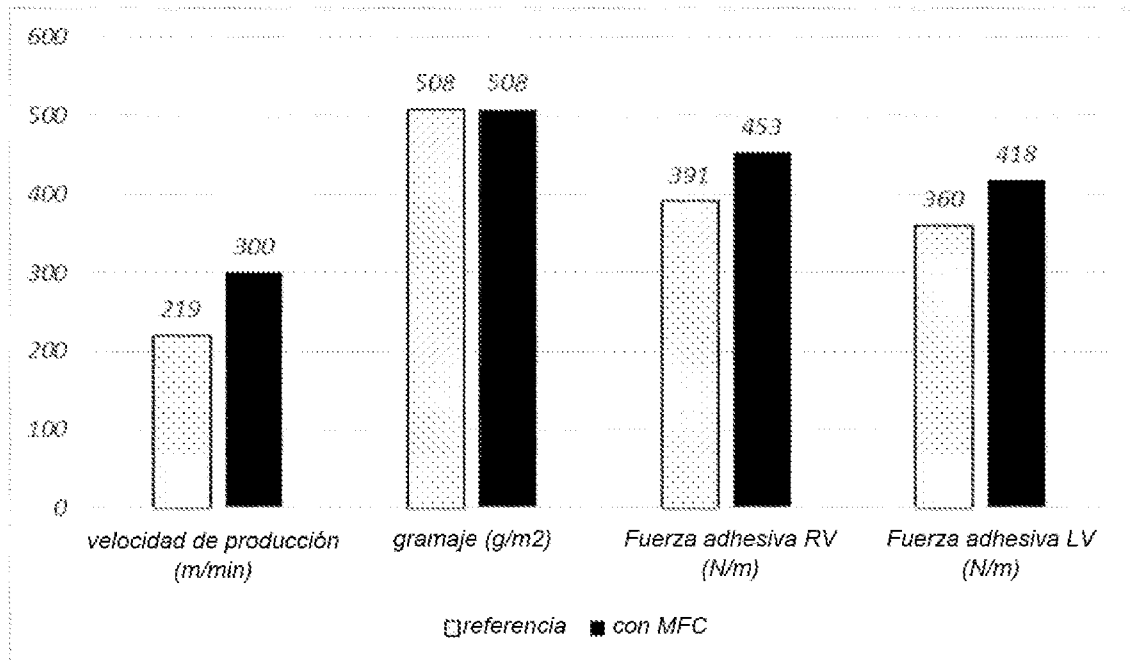


Figura 5

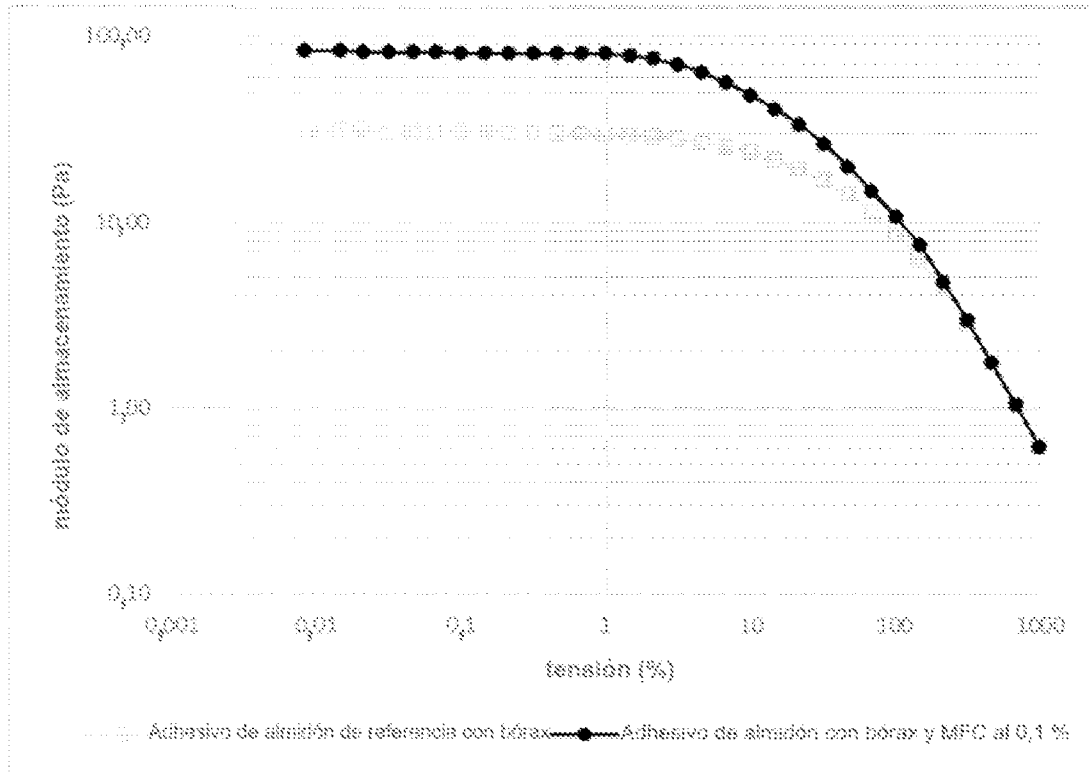


Figura 6

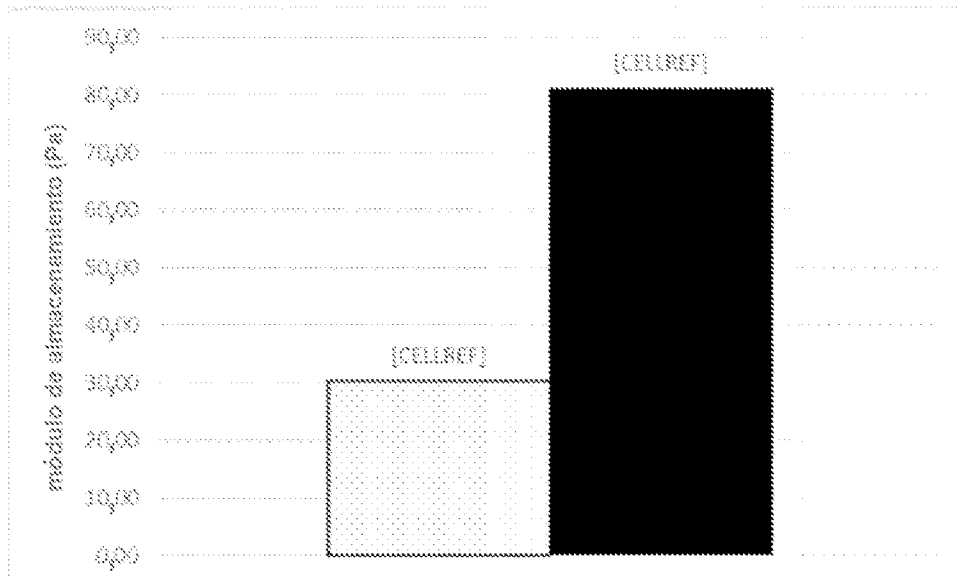


Figura 7

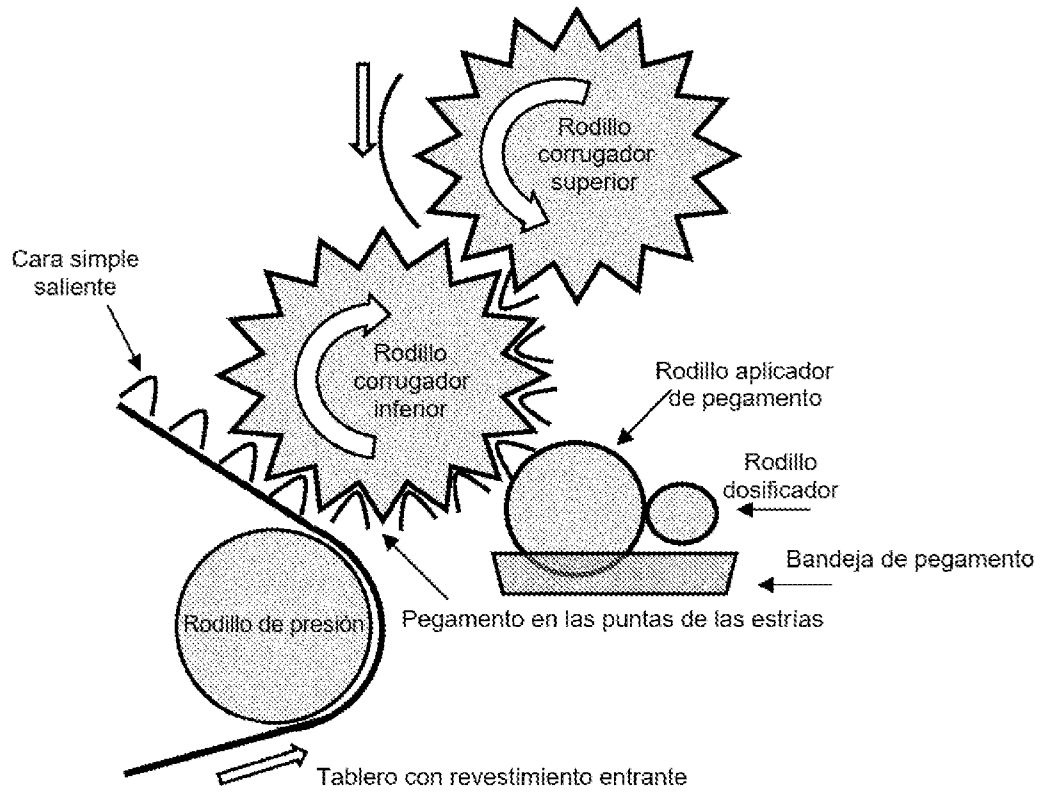


Figura 8

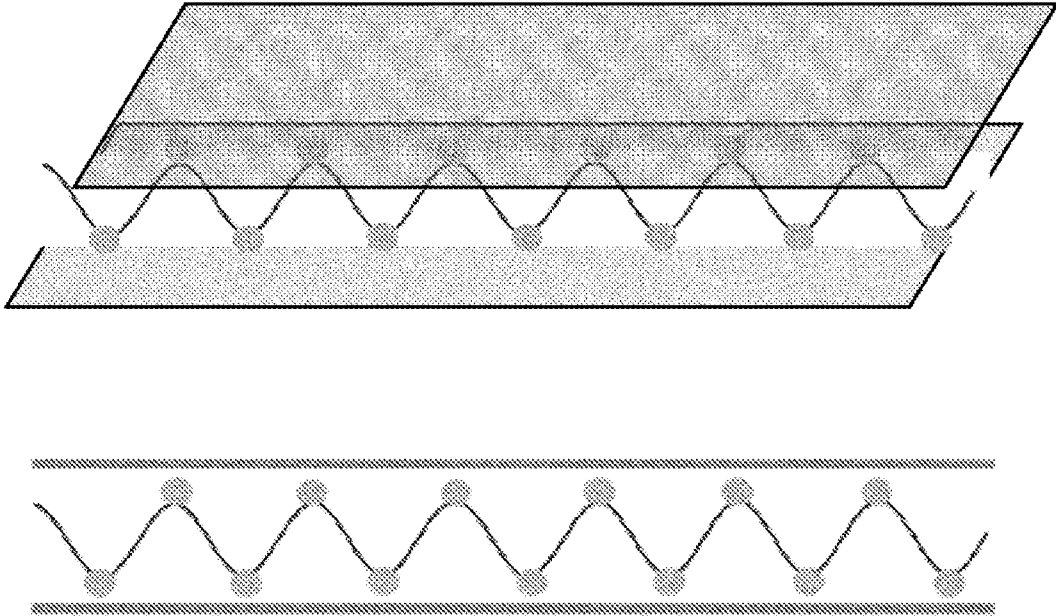


Figura 9

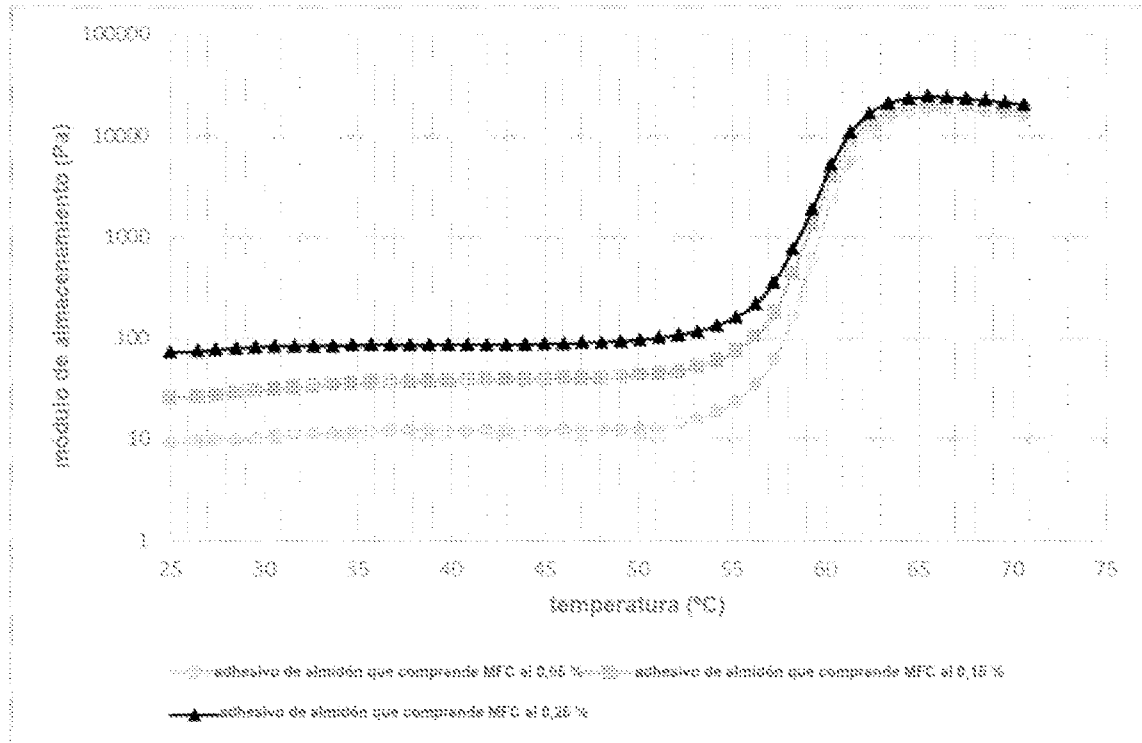


Figura 10

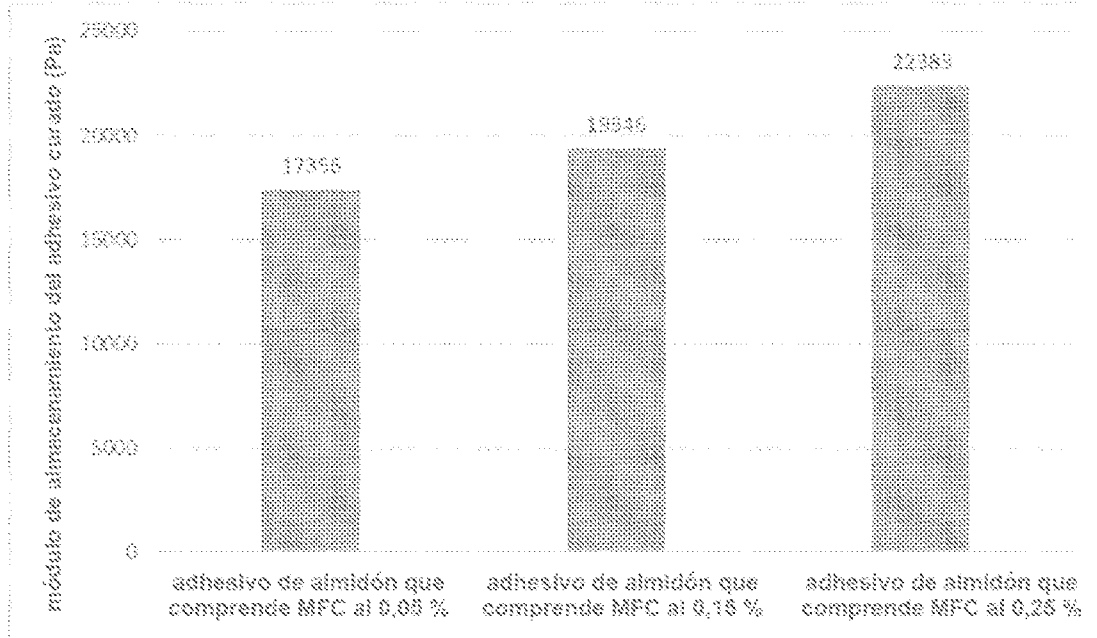


Figura 11

