



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 266 088**

51 Int. Cl.:
C09J 103/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01201593 .9**

86 Fecha de presentación : **02.05.2001**

87 Número de publicación de la solicitud: **1254939**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **06.11.2002**

54 Título: **Método para la producción de cartón corrugado y producto obtenido con el mismo.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.03.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.03.2007

73 Titular/es: **ECOSYNTHETIX Inc.**
3900 Collins Road, Suite 1018
Lansing, Michigan 48910, US

72 Inventor/es: **Bloembergen, Steven;**
Kappen, Frans y
Van Leeuwen, Marinella

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 266 088 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

Método para la producción de cartón corrugado y producto obtenido con el mismo.

5 La invención se relaciona con un método para producir cartón corrugado en el cual se utiliza un nuevo tipo de adhesivo para adherir las diferentes capas de papel una a otra, bajo condiciones que son apropiadas para producir cartón corrugado con los nuevos adhesivos. Los adhesivos utilizados son conocidos como adhesivos de látex biopolimérico, que están compuestos de nanopartículas de biopolímero hechas de, por ejemplo, almidón. También se incluye en esta invención el cartón corrugado producido utilizando este método.

10 El cartón corrugado es producido través de la operación de corrugación. La corrugación se lleva a cabo pasando un medio de corrugación a través del corrugador, sobre cual los rollos corrugados entrecruzados imparten un perfil corrugado al medio. Se aplica adhesivo a las puntas del medio (sobre una cara) y se aplica un tablero de recubrimiento sobre el lado del medio con el adhesivo para formar una cara sencilla. Añadiendo adhesivo adicional a la cara no engomada del medio, puede adherirse una capa adicional del cartón de recubrimiento sobre la cara sencilla, resultando en la producción de un cartón corrugado estándar de pared sencilla. Una descripción más detallada de la corrugación y de los adhesivos de corrugación puede encontrarse en "Preparation of Corrugating Adhesives", W. O. Koeschell, Ed., Technical Association of the Pulp and Paper Industry, Inc., 1977. Hay muchas variaciones y pueden construirse cartones de paredes múltiples de la misma forma que la general según se ha descrito arriba combinando sucesivas láminas de cara sencilla una con otra, seguidas por la aplicación final de una cara de recubrimiento. El adhesivo utilizado en la corrugación juega un papel importante en la calidad y eficiencia de la producción de los cartones corrugados de pared sencilla y de cara sencilla (y múltiple).

25 El concepto de la cocción del almidón *in situ* fue mencionado inicialmente por Lawrence L. Dreurden quien desarrolló una sección de corrugador de dobles caras para Robert Gair Co., la cual fue patentada en 1899. Sin embargo, el concepto no fue desarrollado comercialmente hasta después de la patente de 1936 de Jordan V. Bauer de Stein Hall Co., quien concibió el proceso que llevó a la aceptación amplia del almidón como un adhesivo de corrugación. Este proceso consistía en una manera novedosa para utilizar un adhesivo de almidón cuando se utilizan altas temperaturas para formar la unión después de que la película adhesiva ha sido aplicada. El principio adhesivo del almidón está basado en la suspensión de almidón crudo, no cocido, mediante un vehículo para almidón cocido. El vehículo provee suficiente viscosidad o cuerpo para permitir la deposición de la película adhesiva sobre las flautas corrugadas. A medida que la línea combinada es sometida a un alto calentamiento de la operación de corrugación, el almidón no cocido de la línea adhesiva se gelatiniza para formar la unión adhesiva. Ésta es aún la tecnología dominante para la manufactura de cartón corrugado.

35 Los adhesivos de almidón tradicionales utilizados en las operaciones de corrugación comprenden usualmente dos tipos de almidón -almidón portador y pasta de almidón (Peter A. Snyder, Corrugating International, Vol. 2, No. 4, October 2000, pp_175-179.). El almidón portador se utiliza como un medio para portar el componente de pasta de almidón no cocido en la preparación adhesiva e imparte la unión en verde inicial o línea verde en la operación de corrugación. El almidón portador es preparado por cocción del almidón más allá de su punto de gelificación en la presencia de sustancias químicas tales como soda cáustica y bórax. La soda cáustica y el bórax se añaden ambos para modificar la temperatura del gel y las propiedades finales de la preparación de almidón adhesivo. Con la adición al cartón corrugado en la operación de corrugación, el adhesivo de almidón se calienta adicionalmente hasta el punto en el cual la pasta de almidón es convertida por sí misma en almidón adhesivo, el agua remanente se evapora y la unión seca final se forma en el cartón corrugado. Se entiende que para que cualquier almidón sea un adhesivo, debe estar realmente en solución. Por lo tanto, el almidón portador es el único componente verdaderamente adhesivo en la preparación del adhesivo de corrugación cuando el adhesivo es aplicado en la operación de corrugación (Snyder, *ibid.*). La pasta de almidón se convierte en un adhesivo efectivo solamente cuando alcanza suficiente temperatura, el punto de gelificación, en el corrugado.

50 La preparación de adhesivos de corrugación de almidón tipo portador/pasta, que algunas veces también son denominados adhesivos de Stein Hall, es bien conocida en la industria de la corrugación. El componente de almidón portador de un adhesivo de corrugación es usualmente sólo una fracción del almidón total utilizado en el adhesivo. Típicamente, el almidón portador puede representar 5-25% del total de almidón añadido en la preparación del adhesivo. Además, se añade bórax para hacer que la mezcla adhesiva típica tipo transportador/pasta el almidón sea más gruesa, pegajosa, y adherente (Snyder, *ibid.*). Se añade soda cáustica a la preparación del adhesivo con el fin de disminuir el punto de gelificación del almidón (disminuyendo efectivamente la temperatura de gelatinización del almidón crudo en la pasta de almidón). La adición de soda cáustica, por lo tanto, mejora el rendimiento general del adhesivo de tipo almidón portador/pasta y se considera como una parte integral del adhesivo de corrugación típico.

60 Es bien sabido que muchos de los problemas de calidad asociados con la manufactura de cartón corrugado están asociados con el adhesivo y su aplicación. Pueden resultar adhesivos pobres o no uniformes en un producto por debajo del estándar. La aplicación excesiva de adhesivo puede producir una circulación disminuida a través del corrugador y por lo tanto es necesario que la pasta de almidón en el adhesivo sea calentada apropiadamente hasta el punto de gelificación del adhesivo con el fin de producir una buena unión seca en el producto final. Usualmente, se utilizan placas calientes o rollos calentados por vapor en el corrugador para producir suficiente transferencia de calor para fijar y secar el adhesivo en el cartón de doble cara o cara sencilla. Si se aplica demasiado poco adhesivo, el cartón corrugado producido está generalmente por debajo del estándar, generando cantidades excesivas de desechos. Por lo

ES 2 266 088 T3

tanto, al considerar las fluctuaciones usuales del proceso, es generalmente mejor aplicar al menos dos o tres veces más adhesivo del requerido. Dado que el adhesivo contiene de 70 a 80% de agua, la velocidad máxima del corrugador generalmente está limitada por la longitud de la línea del horno al final de la operación de corrugación.

5 Un corrugador industrial típico requiere consumo de energía con el fin de calentar el cartón corrugado hasta una temperatura suficiente para remover agua suficiente con el fin de crear la unión seca final. Al elevar el contenido de sólidos del adhesivo, se necesitará menos agua para ser mezclada con el fin de secar el cartón corrugado. Sin embargo, un contenido de sólidos demasiado alto en adhesivos de corrugación típicos puede resultar en un secado prematuro de la preparación adhesiva llevando una conversión insuficiente de la parte de pasta del almidón en el almidón adhesivo.
10 Esto resultará en un producto de calidad pobre.

La patente de los Estados Unidos 5,972,091 escribe una composición de reemplazo del almidón para adhesivos de corrugación y los adhesivos preparados con ella. En esta patente los autores describen un nuevo adhesivo de corrugación que se basa en almidón y germen vegetal, que son mezclados primero entre sí en forma seca como una premezcla.
15 Esta premezcla se utiliza entonces para preparar adhesivos de corrugación de diversas maneras. Los autores describen diferentes tipos de adhesivos de corrugación tales como tipo portador, y no portador, y adhesivos tipo portador-no portador. Se describen los procesos para la preparación de cada uno de estos tipos de adhesivos basados en la premezcla almidón/germen vegetal. Los autores reivindican además el método para producir un cartón corrugado a partir de un adhesivo tal así como el cartón corrugado producido con el adhesivo basado en almidón/germen vegetal.
20

Los autores reivindican que un beneficio mayor de la invención es que se requieren cantidades reducidas del compuesto de boro en este tipo de adhesivo de corrugación. Sin embargo, no se hace mención a los efectos de ese sistema adhesivo sobre la velocidad del proceso de corrugación. También, es obvio que esta composición de reemplazo del almidón requiere que la gelatinización ocurra en el corrugador con el fin de que la preparación adhesiva funcione apropiadamente. Por lo tanto, requiere que el equipo de corrugación sea operado de manera tal que se asegure que la gelatinización ocurra en la operación. Se requiere aún el uso de soda cáustica.
25

La patente de los Estados Unidos 4,279,658 describe el proceso para la preparación de una pasta de almidón a través de una conversión química-mecánica. El almidón es gelatinizado en los sitios de producción donde la energía térmica no está disponible y se prepara a través del uso de cortado mecánico sometido a una pasta en la presencia de álcali. La pasta resultante es descrita como estable y no requiere una gelatinización posterior antes de la incorporación en las formulaciones adhesivas. La deficiencia de los adhesivos preparados con esta pasta es que deben ser aún gelatinizados en el sitio para ser utilizados en aplicaciones de adhesivos de corrugación. También, es obvio que la aplicación de un adhesivo tal en la corrugación requiere que la gelatinización ocurra en el corrugador con el fin de que la preparación adhesiva funcione apropiadamente. Esto requerirá que el equipo de corrugación sea operado de una manera tal que asegure que la gelatinización, era la operación, como se hace típicamente con los adhesivos de corrugación estándar.
30
35

La patente de los Estados Unidos 5,855,659, describe un adhesivo de corrugación instantáneo que supuestamente no requiere opción y que puede ser rehidratado bajo condiciones ambiente. Este adhesivo se prepara haciendo primero una mezcla en seco de almidón nativo (no cocidos) y una hemicelulosa. La hemicelulosa es capaz de ser rehidratada fácilmente por lo tanto funciona como la fase portadora para el almidón no cocido, y por lo tanto recuerda un adhesivo de corrugación estándar tipo Stein Hall. Una deficiencia de este adhesivo es que la hemicelulosa debe ser extraída inicialmente aparte de una fuente adecuada y luego recuperada a partir del licor de extracción, secada y mezclada con el almidón no cocido, lo que constituye un método relativamente complejo. Los autores describen además que pueden formarse grumos en la rehidratación y que por lo tanto puede requerirse una temperatura elevada. Este adhesivo es también más bien convencional en cuanto a que un funciona como un adhesivo de corrugación tipo Stein Hall. Es obvio que este proceso requiere que la gelatinización ocurran el corrugador con el fin de que la preparación adhesiva funcione apropiadamente, por lo tanto, requiere que el equipo de corrugación será operado de manera tal que asegure que la gelatinización ocurrida en la operación.
40
45
50

La patente EP-A 990687 describe el uso del almidón de amilopectina a partir de patatas genéticamente modificadas que ha sido degradado por derivación y que es soluble en agua fría, como un adhesivo para diversos propósitos, incluyendo el engomado de cartón corrugado.

55 La patente de los Estados Unidos 5,133,908 describe la producción de suspensiones de nanopartículas de polímero disolviendo el polímero, tal como una proteína, en un solvente y añadiendo un no solvente seguido por la precipitación de las nanopartículas. Las nanopartículas están previstas para incorporar una sustancia biológicamente activa.

La WO 00/40617 reveló un método para preparar partículas de almidón dispersando almidón en agua, dispersando la dispersión acuosa en un aceite, entrecruzando el almidón en la fase acuosa y separando las partículas de almidón así formadas.
60

La WO00/69916 describe un proceso para preparar nanopartículas de biopolímero, utilizando un proceso de extrusión, en el cual el biopolímero, por ejemplo almidón o un derivado de almidón o mezclas de los mismos, es procesado bajo altas fuerzas de corte en la presencia de un agente entrecruzante. Esta solicitud de patente también describe nanopartículas de almidón, dispersiones acuosas de dichas nanopartículas y una extrusión preparada por el proceso la cual se hincha en un medio acuoso y forma una dispersión de baja viscosidad después de la inmersión.
65

ES 2 266 088 T3

Las partículas de almidón son descritas con una distribución de tamaño de partículas estrecha con tamaños de partículas por debajo de 400 nm, y especialmente por debajo de 200 nm, y están caracterizadas adicionalmente por su viscosidad. Muchas aplicaciones son mencionadas para el uso de nanopartículas de almidón, incluyéndolas como componentes para adhesivos. Sin embargo no se proveen ejemplos para demostrar las características adhesivas de las partículas ni se mencionan aplicaciones específicas del adhesivo.

Hemos encontrado sorprendentemente que las suspensiones de nanopartículas de biopolímero, tales como nanopartículas de almidón producidas de acuerdo con WO 00/69916, pueden ser utilizadas como adhesivos en la corrugación bajo condiciones adecuadas para estos adhesivos. Denominamos a estos adhesivos como adhesivos de látex biopoliméricos.

No es obvio para aquellos expertos en la técnica que una suspensión de nanopartículas de biopolímero, tales como las producidas de acuerdo WO 00/69916 pueden ser una alternativa adecuada para los adhesivos de corrugación típicos tipo Stein Hall utilizados hoy. Como se dijo anteriormente, un adhesivo de corrugación típico contiene una porción principal de pasta de almidón no cocido, en la forma de gránulos de almidón, que están suspendidos en una solución de almidón disuelto (almidón portador). Un proceso de corrugación típico requiere calor suficiente para que sea transferido al proceso de corrugación de manera que el almidón no cocido alcance el punto de gelificación. Es bien sabido que las partículas de almidón activo no son adhesivas por naturaleza y sólo se hacen adhesivas cuando se cocinan hasta su punto de gelificación y se disuelven. Por lo tanto, no sería obvio que otras dispersiones de partículas discretas de almidón, por ejemplo las producidas de acuerdo con WO 00/69916, que no están disueltas, puedan ser adecuadas como adhesivos para operaciones de corrugación.

Los adhesivos de látex biopolimérico son atractivos para la corrugación por diversas razones. Por ejemplo, estos adhesivos están listos para su uso en las instalaciones de corrugación, no requieren una etapa de gelatinización en la instalación de corrugación, no requieren la adición de soda cáustica, no requieren la adición de compuestos de bórax, y no requieren la instalación de cocinas complejas para adhesivos de almidón en las instalaciones de corrugación. Además, estos adhesivos son estables por períodos extendidos mientras que los adhesivos de corrugación tradicionales comienzan a perder su estabilidad sólo horas después de su preparación. Estos nuevos adhesivos no requieren que la gelatinización ocurra en el corrugador para que el adhesivo funcione, lo cual se traduce en una energía disminuida y/o en velocidades de corrugación incrementadas. Los adhesivos de látex biopolimérico pueden ser preparados con contenidos de sólidos más altos que los adhesivos de almidón típicos, con viscosidades similares y, por lo tanto, pueden proveer ahorros de energía adicionales en la corrugación. La cantidad reducida de sustancias químicas y la preparación simplificada del adhesivo pueden traducirse en un sitio de trabajo más seguro y en operaciones de corrugación menos intensas operativamente.

Los adhesivos de látex de polimérico pueden producirse según se describe WO 00/69916. Así, los biopolímeros tales como el almidón y otros polisacáridos tales como la celulosa, hemicelulosa y gomas, así como proteínas (por ejemplo gelatina, proteína de suero) pueden formarse en nanopartículas procesando el grupo vinilo utilizando fuerzas de corte y entrecruzamiento simultáneas. Los biopolímeros pueden ser modificados previamente, por ejemplo con grupos catiónicos, grupos carboximetilo, por acilación, fosforilación, hidroxialquilación, oxidación y similares. Se prefieren el almidón y mezclas de almidón con otros biopolímeros que contienen al menos 50% de almidón. Se prefiere especialmente el almidón con alta amilopectina (es decir almidón con baja amilosa), es decir, almidón que tiene un contenido de al menos 75%, especialmente al menos 90% de amilopectina, tal como el almidón ceroso. El biopolímero tiene preferiblemente un contenido de sustancia seca de al menos 50%, especialmente al menos 60% en peso en el momento en que comienza el procesamiento.

El procesamiento que utiliza fuerzas de corte significa aquí un tratamiento mecánico, el cual es en particular un tratamiento de extensión ejecutado a temperatura elevada (por encima de 40°C, especialmente por encima de 60°C, por debajo del punto de degradación del polímero, hasta por ejemplo 200°C, especialmente hasta 140°C) bajo condiciones de alto corte. El corte puede ser efectuado aplicando al menos una energía mecánica específica de 100 J (SEM) por gramo de biopolímero. Dependiendo del aparato de procesamiento utilizado la energía mínima puede ser más alta. También cuando se utiliza material no pregelatinizado, el SEM mínimo puede ser más alto, por ejemplo al menos 250 J/g, especialmente al menos 500 J/g. El tratamiento mecánico se ejecuta convenientemente a temperatura elevada. La temperatura elevada puede ser moderada, en el caso del almidón, utilizando un medio alcalino utilizando almidón pregelatinizado. Durante el tratamiento mecánico, el biopolímero está presente en alta concentración, preferiblemente al menos 50% en peso en un solvente acuoso, tal como agua o una mezcla agua/alcohol. Puede aplicarse alta presión (por ejemplo entre 5 y 150 bar) con el fin de facilitar el procesamiento a altas concentraciones. Puede estar presente un plastificante además del agua o de la mezcla agua/alcohol, tal como un poliol (etilenglicol, propilenglicol, poliglicoles, glicerol, alcohol azúcares, urea, ésteres del ácido cítrico, etc.) a un nivel de 5-40% en peso del biopolímero. Sin embargo, el agua puede actuar también plastificador. La cantidad total de plastificadores (es decir agua y otros tales como glicerol) está preferiblemente entre 15 y 50%. También puede estar presente un lubricante, tal como lecitina, otros fosfolípidos o monoglicéridos, por ejemplo a un nivel de 0.5-2.5% en peso. Puede estar presente un ácido, preferiblemente un ácido orgánico sólido o semisólido, tal como ácido maléico, ha sido cítrico, oxálico, láctico, ácido glucónico, una enzima degradadora de carbohidratos, tal como la amilasa, en un nivel de 0.01-5% en peso de biopolímero; asistiendo el ácido o la enzima en una ligera despolimerización la cual se asume como ventajosa en el proceso de producir nanopartículas de un tamaño específico.

Una etapa importante en el proceso de producción del látex biopolimérico es el entrecruzamiento durante el tratamiento mecánico. El entrecruzamiento es preferiblemente reversible, es decir que el entrecruzamiento es roto parcial o totalmente después de la capa de tratamiento mecánico. Los sistemas de entrecruzamiento reversibles adecuados incluyen aquellos que forman uniones químicas en concentraciones de agua bajas, y se disocian o hidrolizan en la presencia de concentraciones de agua más altas. Este modo de entrecruzamiento resulta en una viscosidad alta temporal durante el procesamiento, seguida por una viscosidad más baja después del procesamiento. Ejemplos de entrecruzamiento reversible son los causados por los dialdehídos y los polialdehídos, los cuales irreversiblemente forman hemiacetales, anhídridos de ácido y anhídridos mixtos y similares. Dialdehídos y polialdehídos adecuados son glutaraldehído, glioxal, carbohidratos oxidados con peryodato, y similares, y similares. Tales entrecruzadores pueden ser utilizados solos o como una mezcla de entrecruzadores reversibles, o como una mezcla de entrecruzadores reversibles y no reversibles. Así, pueden utilizarse entrecruzadores convencionales tales como epiclorohidrina y otros epóxidos, trifosfatos, divinal sulfota, a manera de entrecruzadores no reversibles para biopolímeros de polisacáridos, mientras que dialdehídos, reactivos de tiol y similares pueden ser usados para biopolímeros proteináceos. La reacción de entrecruzamiento puede ser catalizada por ácidos o bases. El nivel de agente de entrecruzamiento puede convenientemente estar entre 0.1 y 15 10% en peso con respecto al biopolímero. El agente de entrecruzamiento también puede estar ya presente en el comienzo del tratamiento mecánico, pero en el caso de un biopolímero no pregelatinizado tal como el almidón granular, se prefiere que el agente de entrecruzamiento se añada posteriormente, esto es, durante el tratamiento mecánico.

El biopolímero entrecruzado, tratado mecánicamente se forman como látex por dispersión en un solvente adecuado, usualmente agua y/s otros solventes hidroxílicos, tal como un alcohol, hasta una concentración de entre 4 y 50% en peso, especialmente entre 10 y 40% en peso. Antes de la dispersión puede ejecutarse una etapa de molienda criogénica, pero la agitación con calentamiento moderado también puede trabajar igualmente bien este tratamiento, resultando en un gel que bien sea espontáneamente o después de la inducción por actuación del agua, se rompe para formar látex. Este comportamiento de la viscosidad puede ser utilizado para aplicaciones de las partículas, tales como una mezcla mejorada, etc. Si se desea, el biopolímero disperso puede ser entrecruzado adicionalmente, utilizando el mismo u otros agentes de entrecruzamiento como se describió anteriormente.

El uso del látex biopolimérico como un adhesivo en la producción de cartón corrugado no requiere altas alcalinidades que resultan del uso de la soda cáustica como en el proceso de la técnica anterior, y así el pH en el adhesivo puede permanecer por debajo de 10, especialmente por debajo de 9 durante el proceso. También, el uso de estos látex no requiere de temperaturas altas para que el adhesivo se haga activo, y así, el calor aplicado durante el proceso puede permanecer tan bajo como sea necesario solamente para el secado. Así, la temperatura superficial del cartón con el adhesivo sobre sí, que se asume que está en un máximo igual a la temperatura superficial del equipo de secado tal como rodillos y placas, puede permanecer por debajo de 150°C o aun por debajo de 130°C.

El cartón corrugado puede comprender un medio corrugado unido a cada lado a las láminas de recubrimiento (cartón de pared sencilla) o varios cartones de pared sencilla (dos, tres o aun más) adheridos entre sí y recubiertos externamente con un recubrimiento (cartón de pared múltiple). Los medios corrugados y los recubrimientos están unidos por un adhesivo continuo o discontinuo en capas, en los cuales las partículas biopoliméricas son típicamente discernibles.

Los siguientes ejemplos ilustran más completamente la práctica de esta invención pero no deben ser considerados como limitantes de su alcance.

Ejemplo 1

Preparación de adhesivos de látex biopolimérico

La técnica descrita en WO 00/69916 fue utilizada para preparar adhesivos de látex biopolimérico mediante un procesamiento de exclusión reactiva. Se utilizaron almidón nativo de patata (PN), almidón de trigo (WN), almidón de maíz (CN), y almidón de maíz ceroso (WCN) para preparar las nanopartículas las bellas excluidas comprendían nanopartículas de almidón que fueron dispersadas entonces en agua utilizando agitación mecánica. Las nanopartículas (hasta 35% p/v de sólidos) fueron dispersadas durante 15 a 60 minutos a 45°C utilizando un mezclador de tres cuchillas a 200 rpm. La estabilidad de los látex biopoliméricos resultantes se encontró dependiente del almidón y del nivel de entrecruzamiento.

Las dispersiones hechas con muestras de extrusión de PN, CN y W N con glicerol y glioxal fueron estables por solamente varias horas cuando el contenido de glioxal era menor de 4 partes, y las películas secas obtenidas a partir de esas dispersiones no eran transparentes. Esto se ilustra en la Tabla 2 para el almidón PN. Las dispersiones obtenidas para el PN extraído reactivamente con 4 y 5 partes de glioxal fueron estables hasta por siete días, y las películas secas obtenidas con estas dispersiones eran transparentes. Una dispersión al 24% (p/v) fue estable por 7 días y una dispersión al 12% (p/v) fue estable durante un mes.

ES 2 266 088 T3

TABLA 1

Composición de extraídos de almidón y viscosidad de los látex resultantes

Muestra	premezcla [pph]*			Inyección de entrecruzador [pph]		Viscosidad del látex** (mPa.s)
	almidón	agua	glicerol	glioxal	agua	
1	CN	21	18	2	17	>10.000
2	WN	21	18	3	7	>10.000
3	PN	21	18	3	17	>10.000
4	PN	21	18	4	17	7.000
5	PN	21	18	5	17	400
6	PN	21	18	2	17	>10.000
7	WCN	21	18	2	17	400

*pph= partes por cien partes de almidón seco
 **viscosidad medida con un viscosímetro Brookfield para una dispersión de 20% (p/p) a una rata de corte de 2.5 s⁻¹ después de mezclar a 100 s⁻¹

En contraste con los resultados obtenidos para almidón PN, una dispersión del 24% (p/v) de almidón WCN extruido relativamente con sólo 2 partes de glioxal se encontró que tenía viscosidad baja era estable por más de 6 meses. El rango de tamaño de partícula para las muestras 5 y 7 fue determinado por Dispersión de Luz Láser Dinámica (DLS) y se encontró que era estrecho, variando de 50-100 nanómetros.

Dos dispersiones adhesivas fueron preparadas fácilmente a 20 y 26% (p/p) de sólidos, mezclando el extrudido pulverizado.

Ejemplo 2

Preparación de adhesivos de corrugación típicos (tipo Stein Hall)

Un adhesivo de corrugación fue preparado utilizando almidón de maíz (COLLYS HV obtenido de Roquette) hasta un contenido total de sólidos de 20.4% (p/v) [equivalente a 25.6% (p/v)]. El adhesivo estándar consistía de una fase portadora y de una fase de pasta granular como se describe en la Tabla 2. La fase portadora fue preparada disolviendo el almidón en agua bajo agitación mecánica a 60°C, utilizando 3.26 partes de almidón de maíz, 0.33 partes de hidróxido de sodio, y 29.66 partes de agua [sólidos de almidón=9.8% (p/p)]. La fase portadora fue subsecuentemente dejada en enfriamiento hasta temperatura ambiente. La fase granular fue preparada añadiendo 0.30 partes de bórax y 16.47 partes de almidón a 50.00 partes de agua [sólidos de almidón= 24.7% (p/p)], y agitando la mezcla bajo agitación mecánica a temperatura ambiente. La fase portadora fue añadida a la fase granular bajo agitación mecánica a temperatura ambiente [sólidos de almidón totales=19.7% (p/p) o 24.8% (p/v)]. Esta muestra fue utilizada en el experimento piloto de corrugación del ejemplo 4.

TABLA 2

Receta para un adhesivo de corrugación tipo Stein Hall típico

	Stein Hall 1	Stein Hall 2
Almidón de maíz	COLLYS HV	COLLYS R
% sólidos /p/p)	20	26
Fase portadora	componente (pph)	componente (pph)
Almidón de maíz	3.26	2.64
Pellas de hidróxido de sodio	0.33	0.97
Agua	29.66	36.38

ES 2 266 088 T3

TABLA 2 (continuación)

	Stein Hall 1	Stein Hall 2
5		
	Fase de pasta granular	
	Almidón de maíz	16.47
	Bórax	0.30
10	Agua	50.00
		23.33
		0.31
		36.38

15 Un segundo adhesivo tipo Stein Hall fue preparado en una forma similar utilizando almidón de maíz modificado (COLLYS R obtenido de Roquette) hasta un contenido total de sólidos secos de 26.0% (p/p) [equivalente a 35.7% (p/v)]. La fase portadora fue preparada disolviendo el almidón en agua bajo agitación mecánica a 60°C, utilizando 2.64 partes de almidón de maíz, 0.97 partes de hidróxido de sodio, y 36.38 partes de agua [sólidos de almidón=6.6% (p/p)]. La fase portadora se dejó subsecuentemente enfriarse a temperatura ambiente. La fase granular fue preparada
20 añadiendo 0.31 partes de bórax y 23.33 partes de agua [sólidos de almidón=38.9% (p/p)], y agitando la mezcla bajo agitación mecánica a temperatura ambiente la fase portadora fue añadida a la fase granular bajo agitación mecánica a temperatura ambiente [sólidos de almidón totales=26.0% (p/p) o 35.7% (p/v)]. Esta muestra fue utilizada en los experimentos de viscosidad-temperatura del Ejemplo 3.

25 Los adhesivos de corrugación tipo Stein Hall típicos resultantes comenzaron a perder su estabilidad después de solamente unas pocas horas a 30°C.

Ejemplo 3

30 *Comparación de un adhesivo de látex polimérico con un adhesivo de corrugación típico tipo Stein Hall*

Las propiedades de viscosidad dependientes de la temperatura de los adhesivos preparados en los ejemplos 1 y 2 fueron comparadas. Ambas preparaciones adhesivas estaban a 26% de sólidos (p/p) y la temperatura fue establecida a 25, 30, 40, 50, 60, 70, u 80°C. El adhesivo de látex biopolimérico escogido fue preparado a partir de WCN. Las
35 viscosidades fueron medidas después de equilibrar la muestra de adhesivo durante 30 segundos a la temperatura deseada. La Tabla 3 muestra las viscosidades obtenidas para las diferentes muestras a las diferentes temperaturas.

TABLA 3

Propiedades de viscosidad para a diferentes adhesivos de corrugación

Temperatura (°C)	Adhesivo de látex biopolimérico (mPa.s)	Adhesivo tipo Stein Hall (mPa.s)
25	1121	10.221
30	1066	9707
40	809	7132
50	607	5074
60	423	5580
70	276	80.882
80	184	>100.000

60 Como puede verse, para el adhesivo de látex biopolimérico, la viscosidad disminuyó a medida que la temperatura se incrementó. Para el adhesivo de corrugación tipo Stein Hall, la viscosidad disminuyó hasta que la temperatura alcanzó el punto de gelificación de la pasta de almidón granular, a la cual el punto de viscosidad incrementó tremendamente. En todos los casos, la viscosidad del adhesivo de látex biopolimérico fue inferior que la del adhesivo tipo Stein Hall, aún con el mismo contenido de sólidos. Estos datos sugieren que pueden prepararse los adhesivos de látex biopolimérico de
65 contenido de sólidos mucho más alto que los adhesivos de Stein Hall, con viscosidades similares a la de los adhesivos de Stein Hall. Además, este dato muestra que no hay un punto de gelificación para el adhesivo de látex biopolimérico tal como se encuentra típicamente para los adhesivos del tipo Stein Hall.

ES 2 266 088 T3

Ejemplo 4

Aplicación del adhesivo de látex biopolimérico en aplicaciones de corrugación

5 Una instalación piloto fue utilizada para comparar el rendimiento del adhesivo de látex biopolimérico del Ejemplo 1 (con 21% de sólidos (p/p); la viscosidad en Laury Cup de 15-20 segundos) al adhesivo tipo Stein Hall del Ejemplo 2 (a 20% (p/p) de sólidos; la viscosidad Laury Cup de 15-20 segundos) en la manufactura de cartón corrugado.

10 El corrugador piloto utilizado en una versión a escala de un corrugador industrial y cara sencilla. Experimentos de corrugación piloto fueron llevados a cabo para comparar los dos tipos de adhesivo usando un perfil de 13 cm de ancho de tipo A (tamaño de flauta: anchura= 8.6 mm - altura = 4.5 mm) con dedos. Dos tipos de combinaciones de papel fueron probadas, denominadas como “común” y “pesada” para discernir el diferente peso de los papeles típicamente utilizados. Éstos se describen adicionalmente como sigue:

15 - Común: Recubrimiento de prueba 140 g/m² + Wellenstoff 112 g/m²

- Pesada: Recubrimiento Kraft 190 g/m² + flauta semiquímica 150 g/m²

20 Un dispositivo especial permitió las mediciones de la unión en verde de este corrugador. Un dedo metálico reposaba sobre la flauta del cartón corrugado, con un alfiler que soporta un peso ajustable. El peso sobre la barra de la consola podía ser ajustado deslizando el peso sobre una escala graduada. La resistencia de la unión húmeda entre la flauta y el recubrimiento, denominada de otra forma unión en verde, corresponde a la posición del peso sobre su graso graduado. Un valor de unión en verde así medido fue reportado para la velocidad de producción del corrugador, y dependía de la unión en verde del adhesivo particular que estaba siendo evaluado. Con base en la extensa experiencia
25 obtenida a lo largo de los años sobre este corrugador piloto, este valor debe ser de al menos 20 para una unión en verde aceptable.

30 Un método estándar fue utilizado para determinar el enlace seco del adhesivo, denominado prueba de valores de adhesión Pin (PAT) o adhesión Pin. Las piezas de prueba (anchura igual 3 cm) fueron pre acondicionadas en atmósfera seca (30°C/_30% RH), y luego acondicionadas y probadas en atmósfera a 23°C/50% HR. Se utilizó una prensa Lorentzen tipo 94512, para medir la fuerza máxima de las uniones de goma. Esta fuerza de separación se expresa en N/cm.

35 Para todos los datos (ambas muestras a todas las velocidades), el nivel del depósito de goma estaba dentro del rango de 3 a 5 g/m² (prueba seca). Los resultados en la Tabla 4 demuestran que el adhesivo de látex biopolimérico tiene un rendimiento de corrugación significativamente mejorado comparado con el adhesivo estándar tipo Stein Hall. La temperatura mencionada en la Tabla 4 es la temperatura de los rodillos calentados. El corrugador estaba limitado a una velocidad de menos de 245 m/minuto y 146 m/minuto para la combinación de papel común y de gramaje pesado, respectivamente cuando se utiliza el adhesivo tipo Stein Hall. Esto es evidente a partir de un “defecto de goma blanca”
40 observado que demostró la presencia de partículas de almidón no gelatinizado resultantes de la alta velocidad a la cual no se transfirió calor suficiente al papel. Como resultado, la adhesión Pin estaba por debajo del mínimo de 4 N/cm requeridos.

45 En contraste, cuando se corre con el adhesivo de látex biopolimérico (nanoesferas), el corrugador fue capaz de correr ambos grados del papel a velocidades de hasta 350 metros por minuto, la cual fue la velocidad máxima para este corrugador, con valores de adhesión y medidos bien por encima del mínimo requerimiento de 4000 ton/centímetro. La unión en verde fue juzgada aceptable hasta velocidades de 200 m por minuto, más allá de los cuales esta prueba no fue factible debido a consideraciones de seguridad. Sin embargo, por encima de 200 m por minuto en el láser seco para el adhesivo de látex biopolimérico estaba en todo los casos bien por encima del requerimiento mínimo. Aunque no se
50 probó para gramajes pesados, se observó que temperaturas más bajas podrían ser utilizadas en el corrugador cuando se utiliza el adhesivo de látex biopolimérico, a la vez que provee valores de PAT suficientes, que indican los ahorros de energía sustanciales potenciales en las operaciones de corrugación.

55

60

65

ES 2 266 088 T3

TABLA 4

Rendimiento de un adhesivo de látex biopolimérico (nanosferas) comparado con un adhesivo estándar tipo Stein Hall

5	Adhesivo de almidón	Papel	Velocidad m/min	Temp °C	Prueba de unión en verde	Adhesión Pin	Notas
	Stein Hall	Común	50	190	>40	5.0	Buena adhesión
10	Stein Hall	Común	100	190	>40	4.4	Buena adhesión
	Stein Hall	Común	245	190	20	2.5	Defecto goma blanca
	Stein Hall	Pesado	30	190	>40	4.5	buena adhesión
	Stein Hall	Pesado	100	190	>40	5.1	buena adhesión
15	Stein Hall	Pesado	146	190	20	3.1	defecto goma blanca
	Nanosferas	Común	50	100-120	>40	4.9	buena adhesión
	Nanosferas	Común	100	100-120	35	5.0	buena adhesión
20	Nanosferas	Común	150	100-120	29	5.4	buena adhesión
	Nanosferas	Común	200	190*	26	5.2	buena adhesión
	Nanosferas	Común	350	190*	n.m.**	5.0	buena adhesión
	Nanosferas	Pesado	50	190*	>40	7.3	buena adhesión
	Nanosferas	Pesado	100		35	6.1	buena adhesión
25	Nanosferas	Pesado	150		22	6.0	buena adhesión
	Nanosferas	Pesado	330		n.m.**	5.9	buena adhesión

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 266 088 T3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para producir cartón corrugado, donde se usa un adhesivo de látex biopolimérico como adhesivo de corrugación, siendo el látex una dispersión acuosa estable de nanopartículas de biopolímero que tienen un tamaño por debajo de 1000 nm, teniendo la dispersión un contenido de sólidos secos entre 10 y 50% (p/v), y donde la operación de corrugación es llevada a cabo utilizando una temperatura de superficie del cartón de menos de 150°C.
- 10 2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el adhesivo de látex biopolimérico puede ser obtenido por plastificación de un biopolímero utilizando fuerzas de corte en presencia de un agente de entrecruzamiento.
3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en el cual el biopolímero el seleccionado de entre almidón, celulosa, hemicelulosa, proteína, derivados de estos biopolímeros, y mezclas de estos biopolímeros o sus derivados.
- 15 4. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 3, en el cual dicho biopolímero es almidón, preferiblemente un almidón tipo alta amilopectina.
5. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 4 donde el almidón consiste de al menos 75%, especialmente al menos 90% de amilopectina.
- 20 6. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual el adhesivo de látex está compuesto de nanopartículas de biopolímero discretas, y tienen un tamaño de entre 50 y 250 nm.
7. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual el adhesivo de látex se usa como una dispersión acuosa estable que tiene un contenido de sólidos entre 20 y 35% (p/v).
- 25 8. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones precedentes, en el cual el adhesivo de látex polimérico no tiene un punto de gelificación.
9. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde al menos un medio corrugado es unido a al menos un recubrimiento.
- 30 10. Cartón corrugado obtenible por el proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-9, donde al menos un medio corrugado y al menos un recubrimiento están unidos por una capa que contiene partículas de biopolímero que tienen un tamaño de particular interés entre 50 y 1000 nm.

35

40

45

50

55

60

65