



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 168 434**

51 Int. Cl.:
D21H 17/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

86 Número de solicitud europea: **96200939 .5**

86 Fecha de presentación : **10.04.1996**

87 Número de publicación de la solicitud: **0737777**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **16.10.1996**

54 Título: **Método para realizar el encolado superficial de papel.**

30 Prioridad: **10.04.1995 NL 1000104**

45 Fecha de publicación de la mención y de la
traducción de patente europea: **16.06.2002**

45 Fecha de la publicación de la mención de la
patente europea modificada BOPI: **01.04.2008**

45 Fecha de publicación de la traducción de patente
europea modificada: **01.04.2008**

73 Titular/es: **Coöperatie AVEBE U.A.**
Prins Hendrikplein 20
9641 GK Veendam, NL

72 Inventor/es: **Faber, Ate y**
Hulst, Anne Coenraad

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 168 434 T5

DESCRIPCIÓN

Método para realizar el encolado superficial de papel.

5 Esta invención se refiere a un método para realizar el encolado superficial de papel, en el que se usa productos de almidón de patata de amilopectina degradado.

10 El papel y la cartulina reciben con frecuencia encolado superficial con agentes de encolado para mejorar las propiedades físicas del papel y la cartulina. La cola une las fibras de celulosa de papel entre sí y a la hoja de papel, por lo que se incrementa la resistencia a la tracción y la resistencia al estallido del papel. Como resultado, es posible, por ejemplo, utilizar una goma de borrar sin que se destruya la estructura de fibra del papel. El encolado superficial da al papel una capa superficial dura, relativamente lisa, que contrarresta la extracción de fibras de celulosa cuando se está escribiendo en el papel con pluma y tinta. Esta capa superficial evita además que la punta de la pluma, bolígrafo o lápiz se enganche en el papel cuando se está escribiendo en el papel. Además, el encolado superficial reduce la porosidad del papel, puesto que se sellan los poros superficiales del papel. Así se incrementa la resistencia al agua y aceite así como la imprimabilidad. El encolado superficial es importante, entre otras cosas, para papel de escribir, papel de imprimir y algunos tipos de papel de embalar.

20 En la práctica industrial se utilizan muchos tipos de productos de almidón degradado como agente de encolado superficial para papel. Se entiende aquí que el término productos de almidón degradado significa los productos de almidón que, como resultado de la despolimerización parcial de las moléculas de almidón (por medio de ácidos, oxidantes y/o enzimas), poseen un peso molecular medio reducido y una viscosidad reducida en agua. Se utilizan almidones naturales degradados, ésteres de almidón degradado y éteres de almidón degradado. Los tipos útiles de almidón incluyen almidón de patata, almidón de maíz, almidón de trigo, almidón de tapioca, y almidón de maíz ceroso. El estado de la técnica con respecto al uso de productos de almidón degradado para realizar el encolado superficial de papel se describe entre otros en los dos artículos siguientes:

- W. Lüttgen,

30 Oberflächenstärke

Wochenblatt für Papierfabrikation

1991, N° 5, pág. 157-160

35 - R.F. Sirois

The Latest Generation of Surface Sizing Starches Paper Technology, noviembre 1992, pág. 31-33.

40 La mayoría de los tipos de almidón constan de gránulos en los que aparecen dos tipos de polímeros de glucosa, a saber, amilosa (de 15 a 35% en peso, en base a la sustancia seca) y amilopectina (de 65 a 85% en peso, en base a la sustancia seca). La amilosa consta de moléculas no ramificadas o poco ramificadas de un grado medio de polimerización de 1000 a 5000 (dependiendo del tipo de almidón). La amilopectina consta de moléculas muy grandes, altamente ramificadas de un grado medio de polimerización de aproximadamente 2.000.000. Los tipos de almidón más importantes comercialmente, a saber, almidón de maíz, almidón de patata, almidón de trigo y almidón de tapioca, contienen de 15 a 30% en peso de amilosa.

50 De algunos tipos de cereales, a saber, cebada, maíz, mijo, milo, arroz y sorgo, existen variedades naturales cuyos gránulos de almidón constan de forma sustancialmente total de amilopectina. Calculados como porcentaje en peso en base a la sustancia seca, estos gránulos de almidón contienen más de 95% y generalmente más de 98% de amilopectina. Por lo tanto, el contenido de amilosa de estos gránulos de almidón de cereales es inferior a 5% y generalmente inferior a 2%. Se ha hallado que durante la formación de gránulos de almidón de cereales de amilopectina en la planta de cereales, la enzima que cataliza la síntesis de moléculas de amilosa está ausente. Las variedades de cereales anteriores se denominan a veces granos de cereales cerosos, y los gránulos de almidón de amilopectina aislados de ellos, almidones de cereales cerosos.

60 En contraposición a la situación con respecto a varios granos, no se conocen variedades de patata en la naturaleza cuyos gránulos de almidón consten sustancialmente exclusivamente de amilopectina. Los gránulos de almidón de patata aislados de tubérculos de patata contienen en general aproximadamente 20% de amilosa y 80% de amilopectina (porcentaje en peso en base a la sustancia seca). Sin embargo, la década pasada vio el cultivo exitoso, mediante modificación genética, de plantas de patata que forman gránulos de almidón en los tubérculos de patata que incluyen más de 95% en peso (en base a la sustancia seca) de amilopectina.

65 En la formación de gránulos de almidón en la planta, varias enzimas son catalíticamente activas. De estas enzimas, la sintasa de almidón unida a gránulo (GBSS) está implicada en la formación de amilosa. La síntesis de la enzima GBSS depende de la actividad de los genes que codifican la enzima GBSS. La eliminación o inhibición de la expresión de estos genes específicos conduce a que se evite o limite la síntesis de la enzima GBSS. La eliminación de estos genes se puede realizar por modificación genética de material de planta de patata. Un ejemplo de esto es el mutante libre

de amilosa de la patata (amf), cuyo almidón contiene sustancialmente exclusivamente amilopectina, debido a una mutación recesiva en el gen GBSS. Esta técnica de mutación se ha descrito entre otros en los dos artículos siguientes:

- J.H.M. Hovenkamp-Hermelink y colaboradores:

Isolation of amylose-free starch mutant of the potato (*Solanum tuberosum* L.)

Theor. Appl. Genet. (1987), 75: 217-221.

- E. Jacobsen y colaboradores:

Introduction of an amylose-free (amf) mutant into breeding of cultivated potato, *Solanum tuberosum* L. Euphytica (1991), 53, 247-253.

La eliminación o inhibición de la expresión del gen GBSS en la patata también es posible utilizando la denominada inhibición antisentido. Esta modificación genética de la patata se ha descrito en la memoria descriptiva de la patente canadiense 2.061.443; la memoria descriptiva de la patente internacional WO 92/11376 y el artículo siguiente:

- R.G.F. Visser y colaboradores:

Inhibición of the expression of the gene for granule-bound starch synthase in potato by antisense constructs. Mol. Gen. Genet. (1991), 225: 289-296.

Mediante la aplicación de modificación genética se ha encontrado posible reproducir y cultivar patatas cuyos gránulos de almidón contienen poco o sustancialmente nada de amilosa. Se entiende aquí el término de almidón de patata de amilopectina significa gránulos de almidón de patata obtenidos de tubérculos de patatas obtenidas de plantas de patata genéticamente modificadas que forman dichos gránulos en los tubérculos de patata, comprendiendo dichos gránulos de almidón más de 95% en peso, en base a la sustancia seca de amilopectina.

Con respecto a las posibilidades de producción y propiedades, hay diferencias considerables entre almidón de patata de amilopectina, por una parte, y los almidones de cereales cerosos, por la otra. Esto también es cierto, en particular para almidón de maíz ceroso, que es comercialmente mucho más importante que almidón de cereales ceroso. El cultivo de maíz ceroso que es adecuado para la producción de almidón de maíz ceroso no es comercialmente factible en un clima frío o templado, tales como los Países Bajos, Bélgica, Inglaterra, Alemania, Polonia, Suecia y Dinamarca. Sin embargo, el clima de los países anteriores es adecuado para el cultivo de patatas.

La composición y propiedades del almidón de patata de amilopectina difieren de las de los almidones de cereales cerosos. Por ejemplo, el almidón de patata de amilopectina tiene un contenido mucho menor de lípidos y proteínas que los almidones de cereales cerosos. Los problemas relativos a formación de olor y espuma, que pueden surgir a causa de los lípidos y/o proteínas, al utilizar productos de almidón de cereales cerosos (naturales o modificados), no se producen, o lo hacen en una medida mucho menor, cuando se usa productos de almidón de patata de amilopectina correspondientes. En contraposición a los almidones de cereales cerosos, el almidón de patata de amilopectina contiene grupos fosfatos unidos químicamente. Como resultado, en estado disuelto los productos de almidón de patata de amilopectina poseen un carácter polielectrolítico específico.

Se ha hallado que los gránulos de almidón de patata de amilopectina degradados aislados de ciertos tubérculos de patata son eminentemente adecuados como un agente de encolado superficial para papel. Con respecto a la mejora de resistencia de papel (resistencia superficial; resistencia al estallido; resistencia a la tracción;) los derivados de almidón de patata de amilopectina degradado dan resultados equivalentes o mejores en comparación con los derivados correspondientes en base a otros tipos de almidón. Por consiguiente, la invención se refiere a un método para realizar el encolado superficial de papel, en el que los gránulos de almidón de patata de amilopectina aislado de tubérculos de patata obtenidos de plantas de patatas modificadas genéticamente que forman dichos gránulos de almidón en los tubérculos de patatas, dichos gránulos de almidón comprenden más de 95% en peso, basado en sustancia seca, de amilopectina, son degradados y donde una solución acuosa del almidón de patata de amilopectina se aplica al papel, después de lo cual se seca el papel encolado.

Para uso con el método de la invención, es esencial que el almidón esté parcialmente despolimerizado. La despolimerización parcial del almidón de patata de amilopectina reduce la viscosidad de la solución de almidón usada, que permite el uso de soluciones de almidón que tienen un mayor contenido de materia seca en comparación con soluciones de almidón no degradado. La despolimerización parcial del almidón también mejora su capacidad de penetrar entre las fibras celulósicas y unir las fibras superficiales.

Hay varios métodos para degradar almidón, en los que se puede usar oxidantes, ácidos y/o enzimas. La degradación puede tener lugar en la fábrica de almidón, por lo que se obtiene típicamente un producto de almidón granular oxidado o ácido-degradado no gelatinizado, que se gelatiniza en la fábrica de papel. La degradación del almidón también se puede realizar en la fábrica de papel, por lo que el almidón, típicamente en condición gelatinizada se trata con enzimas (conversión enzimática) o con oxidantes (conversión termoquímica). El grado de degradación depende del material de almidón inicial, las condiciones operativas durante el encolado superficial y las propiedades deseadas de papel.

ES 2 168 434 T5

Antes, durante o después de la reacción de degradación, el almidón de patata de amilopectina también se puede modificar químicamente por esterificación o eterificación. La invención incluye además el uso de derivados de almidón de patata de amilopectina degradado modificados adicionalmente.

5 La viscosidad de las soluciones de almidón de patata de amilopectina degradado a usar según la invención es preferiblemente entre 4 y 1000 mPa.s y muy preferiblemente entre 10 y 100 mPa.s, medido con un viscosímetro Brookfield (tipo LVT a 60 rpm) a una concentración de materia seca del almidón de 8% en peso y una temperatura de 35°C.

10 Las soluciones de almidón de patata de amilopectina degradado se pueden aplicar a papel o cartulina usando las técnicas de aplicación conocidas. En estas técnicas, se utiliza equipo de aplicación con prensas, rodillos ranurados y calandras. Así, por ejemplo, el encolado superficial se lleva a cabo con una prensa de encolar en la que la hoja de papel se guía entre un par de rodillos de presión, girando el rodillo inferior del par en un baño con la solución de almidón. La superficie de este rodillo arrastra la cola y la aplica al lado inferior de la hoja de papel. Si se desea, la solución de almidón también se puede aplicar al lado superior de la hoja de papel, a cuyo efecto se pulveriza la solución de almidón a la hendidura entre la hoja de papel y el rodillo superior o contra el rodillo superior, de manera que la solución de almidón se disponga en el lado superior de la hoja de papel cuando entra en la prensa.

Independientemente de cómo se aplica la solución de almidón en la prensa de encolar, la hoja de papel se pasa entre rodillos para llevar la solución de almidón al papel y también para quitar la solución de almidón excesiva. La distancia entre los rodillos de la prensa de encolar se establece de tal manera que los rodillos ejerzan suficiente presión para controlar la penetración de la solución de almidón en el papel. Después se secan las hojas de papel encolado.

Si se desea, el almidón de patata de amilopectina degradado también se puede aplicar a la hoja de papel utilizando una cuchilla de aire, una cuchilla de salida, una cuchilla principal o una calandra.

La concentración de almidón de la solución de almidón a aplicar a la hoja de papel puede variar entre 2 y 20% en peso. La cantidad de almidón producido que se aplica puede variar entre 0,25 y 15% en peso de almidón, calculado como sustancia seca con respecto al peso en seco del papel (SW52).

30 La invención se explica mejor e ilustra con los ejemplos siguientes.

Ejemplo 1

35 En este ejemplo, se compararon entre sí almidón degradado de patata (conteniendo aproximadamente 80% de amilopectina), almidón degradado de maíz ceroso (conteniendo más de 95% de amilopectina) y almidón de patata de amilopectina degradado (conteniendo más de 95% de amilopectina) de viscosidad comparable con respecto al uso como el agente de encolado superficial para papel.

40 Se gelatinizaron y degradaron (convirtieron) a una viscosidad comparable almidón de patata, almidón de maíz ceroso y almidón de patata de amilopectina. La conversión se realizó continuamente en un denominado horno de chorro (dispositivo de inyección de vapor) con peróxido de hidrógeno (como oxidante) a una concentración de almidón de 30% en peso (en agua) y una temperatura de ebullición de 140°C. Este método de conversión se denomina conversión termoquímica. La solución acuosa de almidón degradado que fluye del horno de chorro se diluyó con agua a una concentración de almidón de 8% en peso. La viscosidad de la solución de almidón obtenida (conteniendo 8% en peso de almidón) se midió con un viscosímetro Brookfield (tipo LVT) a 60 rpm y una temperatura de 35°C. Esta viscosidad era 8 mPa.s para los tres tipos de almidón degradado (almidón de patata, almidón de maíz ceroso, y almidón de patata de amilopectina).

50 Las soluciones de almidón (8% en peso de almidón; temperatura 50°C) se aplicaron a un papel base (tipo Van Gelder) usando una prensa horizontal de encolar (tipo T.H. Dixon; modelo 160-B; dureza de rodillo 80 shore). La velocidad de la máquina de la Dixon era 50 m/min y la presión de la línea era 7 kg/cm. El papel encolado se secó después a 5% en peso de humedad. Las muestras de papel obtenidas se acondicionaron a 23°C y 50% de humedad relativa.

60

65

ES 2 168 434 T5

Las propiedades del papel encolado se determinaron con los métodos de prueba especificados a continuación:

Propiedad	Aparato	Método de prueba
Peso de hoja	Equilibrio	NEN 1109
Porosidad	Gurley L S& W tipo 6/2	NEN 2016
Resistencia al estallido	Lorentzen S& Wettre tipo 14-1	NEN 1765
Resistencia a la tracción	Adamel Lhomargy tipo DY-20 Número de serie 160	NEN 1249
IGT	IGT AIC 2-5	NEN 3095
adherencia en seco	IGT AE	Tappi 51

En la tabla 1 siguiente se utilizan las denominaciones siguientes:

AZM	almidón de patata
WMZM	almidón de maíz ceroso
AAZM	almidón de patata de amilopectina
ZZ	lado de alambre
VZ	lado de fieltro
MR	dirección de la máquina
DR	dirección transversal

La Tabla especifica las propiedades del papel obtenido al utilizar almidón degradado de patata (AZM-1), almidón degradado de maíz ceroso (WMZM-1) y almidón de patata de amilopectina degradado (AAZM-1).

TABLA 1

Propiedades del papel								
Almidón	Contenido de almidón % en peso	Peso de la hoja g/m ²	Porosidad Gurley s/100 ml	Resistencia al estallido	Adherencia en seco IGT		Resistencia a la tracción kN/m	
				kN/m ²				
					ZZ	VZ	MR	DR
AZM-1	3,3	74,5	29	250	2860	1770	5,1	2,5
WMZM-1	3,2	74,3	28	242	2880	2100	4,9	2,3
AAZM-1	3,3	75,0	32	262	4860	3270	5,3	2,5

ES 2 168 434 T5

Se aprecia por la Tabla 1 que la resistencia superficial, medida con la prueba de adherencia en seco, al utilizar almidón de patata de amilopectina degradado (AAZM-1) da claramente mejores valores que al utilizar almidón degradado de patata (AZM-1) o almidón degradado de maíz ceroso (WMZM-1). También con respecto a la resistencia al estallido, el almidón de patata de amilopectina degradado da los mejores resultados.

Ejemplo 2

Se produjeron papeles encolados de la misma manera que la descrita en el Ejemplo 1. Sin embargo, en este caso, se utilizó almidones mucho menos degradados. La viscosidad de las soluciones de almidón a usar (conteniendo 8% en peso de almidón) se midió con un viscosímetro Brookfield (tipo LVT) a 60 rpm y una temperatura de 35°C. Esta viscosidad era comparable para las tres soluciones de almidón y era 16 mPa.s para almidón degradado de patata (AZM-2), 14 mPa.s para almidón degradado de maíz ceroso (WMZM-2) y 17 mPa.s para almidón de patata de amilopectina degradado (AAZM-2). Las propiedades de los papeles encolados se exponen en la Tabla 2.

TABLA 2

Propiedades del papel								
Almidón	Contenido de almidón % en peso	Peso de la hoja g/m ²	Porosidad Gurley s/100 ml	Resistencia al estallido kN/m ²	Adherencia en seco IGT		Resistencia a la tracción kN/m	
					ZZ	VZ	MR	DR
AZM-2	3,4	74,3	35	254	2670	1970	5,5	2,5
WMZM-2	3,4	74,0	28	255	2970	2390	5,5	2,3
AAZM-2	3,5	75,8	35	263	3330	3010	5,8	2,4

También se observa por la Tabla 2 que la resistencia superficial, medida con la prueba de adherencia en seco, da claramente mejores valores al utilizar almidón de patata de amilopectina degradado (AAZM-2) que al utilizar almidón degradado de patata (AZM-2) o almidón degradado de maíz ceroso (WMZM-2). También con respecto a la resistencia al estallido, el almidón de patata de amilopectina degradado da los mejores resultados.

REIVINDICACIONES

1. Un método para realizar el encolado superficial de papel, en el que los gránulos de almidón de patata de amilopectina aislada de tubérculos de patata obtenidos de plantas de patata genéticamente modificados que forman dichos gránulos de almidón en los tubérculos de patata, dichos granos de almidón comprenden mas del 95% en peso, en almidón seco de amilopectina degradada, y en el que una solución acuosa de un almidón de patata de amilopectina degradado se aplica sobre el papel, después de que el papel encolado este seco.

2. Un método según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el almidón de amilopectina ha sido aislado de patatas originadas de plantas de patata obtenidas mediante mutación.

3. Un método según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el almidón de amilopectina ha sido aislado de patatas originadas de plantas de patata obtenidas mediante inhibición antisentido.

4. Un método según las reivindicaciones 1-3, **caracterizado** porque la viscosidad de la solución acuosa del almidón de patata de amilopectina degradado es entre 4 y 1000 mPa.s, medida con un viscosímetro Brookfield (tipo LVT; a 60 rpm) a una concentración de almidón de 8% en peso y una temperatura de 35°C.

5. Un método según las reivindicaciones 1-3, **caracterizado** porque la viscosidad de la solución acuosa del almidón de patata de amilopectina degradado es entre 10 y 100 mPa.s, medida con un viscosímetro Brookfield (tipo LVT; a 60 rpm) a una concentración de almidón de 8% en peso y a una temperatura de 35°C.