

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 931 334**

51 Int. Cl.:

C09J 11/00 (2006.01)

C09J 103/02 (2006.01)

C09J 129/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.01.2019 PCT/EP2019/050941**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.07.2019 WO19138135**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.01.2019 E 19700414 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.07.2022 EP 3740542**

54 Título: **Nuevo aditivo para mejorar composiciones adhesivas**

30 Prioridad:

15.01.2018 EP 18151729

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

28.12.2022

73 Titular/es:

**C-IP S.A. (100.0%)
16, rue Erasme
1468 Luxembourg, LU**

72 Inventor/es:

**CEULEMANS, PHILIPPE y
CEULEMANS, OLIVIER**

74 Agente/Representante:

DURAN-CORRETJER, S.L.P

ES 2 931 334 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

Nuevo aditivo para mejorar composiciones adhesivas

5 SECTOR DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un nuevo aditivo para mejorar composiciones adhesivas que tienen su utilización principal en la industria del cartón. Dichas composiciones adhesivas a menudo se basan en un polímero natural como adhesivo, típicamente almidón y/o dextrina, pero también pueden contener un polímero sintético adecuado, tal como alcohol polivinílico. La presente invención se refiere particularmente a composiciones adhesivas para su utilización en contacto con alimentos, incluso como parte de alimentos.

ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR

15 Desde hace décadas, las composiciones adhesivas a base de almidón son los principales adhesivos utilizados en la producción de cartón ondulado.

El almidón es un material polimérico natural que se encuentra en casi todas las plantas. Es un hidrato de carbono que consiste en un gran número de unidades de glucosa. Es producido por todas las plantas verdes como almacenamiento de energía para almacenar su glucosa como un polímero de polisacárido que es insoluble en agua y en una forma mucho más compacta que la glucosa. Las moléculas de almidón se organizan en la planta en gránulos semicristalinos, y cada especie vegetal tiene un tamaño granular de almidón único. El almidón nativo es un polvo que es insoluble en agua fría, pero que puede convertirse en una forma soluble en agua cuando se calienta.

25 Muchas plantas se pueden secar y moler o triturar para obtener una harina que contenga almidón. Se trata de un proceso seco, sencillo y económico, y que conduce a una harina que contiene almidón junto con otros componentes, tales como habitualmente gluten y fibra. El almidón de mayor pureza, por otro lado, se produce típicamente mediante un proceso húmedo y más complejo, en el que un producto natural tal como el maíz generalmente se ablanda primero para romper los enlaces entre los componentes individuales del grano, también llamado proceso de maceración, seguido de molienda o trituración en húmedo, lavado y cribado o tamizado para separar las otras partes componentes con una pureza relativamente alta. El procesamiento del maíz, por ejemplo, conduce al llamado agua de maceración, que contiene todos los solubles en agua, y el lavado y la separación adicionales conducen al almidón, separado del germen, la fibra y el gluten como coproductos. El germen, el gluten y las fibras se deshidratan y se secan mediante la utilización de filtros, prensas y secadores. El germen habitualmente se procesa más para recuperar el aceite de maíz, mientras que la fibra restante típicamente se devuelve para alimentación animal.

Para la producción de almidones industriales y alimentarios, la suspensión de almidón de las etapas de lavado y separación habitualmente se deshidrata en centrífugas para producir una "torta" de almidón, que a continuación se dispersa en una corriente de aire caliente y se seca instantáneamente hasta el contenido de agua deseado de aproximadamente el 10 %. Se debe tener mucho cuidado para evitar que el almidón se sobrecaliente en presencia de humedad, debido al riesgo de que comience la gelificación, y dicho producto también puede mostrar una sensibilidad indeseablemente alta a la sosa cáustica.

45 Hoy en día, las principales fuentes de almidones comerciales son el maíz, la patata, la tapioca y el trigo, pero también se utilizan comercialmente el arroz, el boniato, el sagú, el arrurruz y el frijol mungo.

La composición química del polímero de almidón lo convierte en un buen adhesivo, una propiedad que se conoce y se utiliza desde la antigüedad. El almidón en bruto, sin tratar o sin gelatinizar, también calificado como almidón "perla", no se disuelve en agua fría, es decir, en agua a temperatura ambiente o inferior. El almidón solamente se vuelve soluble en agua cuando se calienta. En agua calentada, los gránulos se hinchan y revientan, la estructura semicristalina se pierde y las moléculas de amilasa más pequeñas comienzan a filtrarse fuera del gránulo, formando una red que retiene el agua y aumentando la viscosidad de la mezcla.

Esta transformación se llama gelatinización. La temperatura de gelatinización, también conocida como punto de gelatinización, temperatura de gelificación o punto de gelificación, de un almidón en agua es la temperatura a la que la mezcla comienza a espesar y a desarrollar sus propiedades de unión. Aunque a menudo se expresa como una sola unidad de temperatura, en realidad es un intervalo de temperatura que depende del tamaño molecular y la composición del almidón y, por tanto, depende en gran medida de las materias primas utilizadas. La temperatura de gelatinización de un almidón es muy importante en la industria de los adhesivos, ya que establece la temperatura necesaria para que el adhesivo aplicado se gelatinice y realice su función de unión tras la evaporación del exceso de agua.

Sin embargo, para las aplicaciones industriales modernas, con máquinas onduladoras que funcionan a velocidades superiores a 300 m/min, el propio almidón se ha vuelto demasiado lento en el desarrollo de sus propiedades adhesivas, es decir, su "pegajosidad", y también su viscosidad en agua es demasiado baja. La "temperatura de gelatinización" de un almidón perla es típicamente de 77 °C o superior. Se descubrió que la temperatura de

gelatinización de un almidón podría reducirse, por ejemplo, mediante la adición de una base. Una cantidad suficiente de una base fuerte, tal como sosa cáustica o carbonato de sodio, puede incluso gelatinizar completamente el almidón a temperatura ambiente o por debajo, y convertirlo en una forma soluble en agua fría. Por lo tanto, los adhesivos industriales a base de almidón se fabrican bastante fuertemente básicos. La reducción de la temperatura de gelatinización es una necesidad que es impulsada por el deseo de reducir los requisitos de energía del proceso y aumentar las velocidades de procesamiento. Por lo tanto, el adhesivo de almidón convencional típicamente contiene una gran cantidad de base libre, habitualmente NaOH.

La principal aplicación no alimentaria de los almidones es su utilización en la industria del papel y el cartón ondulado, que en conjunto consumen millones de toneladas métricas de almidón al año. Casi todo el cartón ondulado que se produce en la actualidad está unido con un adhesivo a base de almidón, principalmente utilizando almidones nativos no modificados. Se aplica una composición adhesiva acuosa y en bruto que contiene almidón sobre la superficie del papel o cartón, el agua migra al interior de la porosidad del papel o cartón y arrastra los gránulos de almidón, que aplicando calor y presión, y ayudados por la presencia de una base, se hinchan y gelatinizan y actúan como un adhesivo rápido y fuerte formando la red necesaria para proporcionar la unión deseada. El exceso de agua, es decir, el agua no absorbida por los gránulos de almidón, típicamente se elimina por vaporización.

Un adhesivo que contiene solo almidón perla y agua, incluso con algo de sosa cáustica, tiene una viscosidad demasiado baja para una buena aplicación del adhesivo. Se han desarrollado diversos procedimientos para aumentar la viscosidad de la composición adhesiva a aplicar.

El procedimiento convencional es el procedimiento de Stein-Hall en el que se produce por separado un "portador". Para este propósito, típicamente el 15-20 % del almidón (primario) se calienta en presencia de una cantidad significativa de agua (primaria) y sosa cáustica para formar una pasta o líquido viscoso. Este portador viscoso de almidón gelatinizado se utiliza, a continuación, como base para suspender la cantidad secundaria típicamente del 80-85 % de almidón perla en agua complementada con una cantidad adicional, es decir, una cantidad secundaria de agua, para formar la composición adhesiva objetivo. La viscosidad de esta composición adhesiva acuosa se establece principalmente por la cantidad y la viscosidad del portador utilizado en la formulación adhesiva final. Habitualmente, se añade, finalmente, una pequeña cantidad de un compuesto de boro, de la manera más frecuente bórax, un producto conocido químicamente como tetraborato de disodio decahidratado, principalmente para tamponar la sosa cáustica. La estructura aniónica del bórax crea más enlaces intercatenarios entre las moléculas de polímero de almidón ya gelatinizadas, aumentando así aún más la viscosidad de la composición adhesiva. El pH de un adhesivo de Stein-Hall típico está en el intervalo de 11,5 a 13, pero a veces puede llegar a 13,1.

La viscosidad del adhesivo es un parámetro de proceso muy importante en la industria de la ondulación. Con una viscosidad demasiado baja, el agua tiende a "ser absorbida por capilaridad" en el medio, es decir, se difunde lejos de la línea de pegamento y es posible que al almidón perla no le quede suficiente agua para gelatinizarse por completo y, por tanto, no alcance sus propiedades de unión completas. Esto puede producir un cartón seco y quebradizo que sale de la onduladora y que puede fallar en la prueba de adhesión. Con una viscosidad demasiado alta, por otro lado, su penetración en el medio se vuelve demasiado lenta, lo que conduce a líneas de pegamento anchas y uniones gruesas, por tanto a un consumo excesivo de adhesivo y también al desbordamiento de las cubetas de pegamento.

Otro problema es que la viscosidad de la composición adhesiva, proporcionada principalmente por el almidón gelatinizado en combinación con el compuesto de boro, no sea estable. La viscosidad depende mucho de la temperatura. Por lo tanto, se requiere un control estricto de la temperatura de la composición adhesiva durante su aplicación y también durante el almacenamiento. Es posible que el inventario de adhesivo deba recalentarse después de un período de inactividad, lo que debe hacerse con cuidado y, por tanto, requiere mucho tiempo. La cizalladura, tal como la que ocurre en mezcladores, bombas, tuberías, codos o válvulas, en la onduladora y en las líneas de retorno al tanque de inventario de adhesivo, rompe la estructura del adhesivo, y/o aún más importante, del almidón gelatinizado en su portador, y esto reduce la viscosidad del adhesivo de forma irreversible. Por lo tanto, donde inevitablemente se aplica cizalladura, esta cizalladura se debe aplicar y administrar con cuidado. Las líneas de producción pueden tener cientos de metros de largo y, por lo tanto, es posible que sea necesario bombear el adhesivo, desde una "cocina de pegamento" centralizada donde se prepara, a lo largo de una distancia de cientos de metros hasta el punto de la línea de producción donde debe ser aplicado. Estos sistemas de transferencia a menudo también comprenden líneas de retorno para el adhesivo. Las bombas deben seleccionarse cuidadosamente y diseñarse adecuadamente. La viscosidad de un adhesivo a base de almidón tampoco es constante a lo largo del tiempo, ya que la parte cruda del adhesivo comenzará a separarse de la parte cocida, lo que hará que la viscosidad disminuya. Además, la temperatura del gel aumentará cuanto más tiempo se almacene el adhesivo, debido a una lenta adsorción de la sustancia cáustica libre en el almidón. Por lo tanto, se recomienda una rotación rápida del adhesivo y un inventario limitado durante los períodos de inactividad.

Otro problema es un fenómeno llamado "hilado". Cuando el adhesivo se aplica a la parte superior de las ondulaciones o acanaladuras y el sustrato ondulado se separa del rodillo aplicador, el adhesivo forma hilos antes de romperse. Cuando estos hilos se rompen y el adhesivo salta de regreso al sustrato, una parte de él típicamente termina lejos de la ubicación deseada, llamada "línea de pegamento". Esta parte no participa en la función de unión

deseada. Por lo tanto, se debe aplicar más adhesivo, lo que aumenta el consumo y también los requisitos de energía del proceso, así como el riesgo de efectos de temperatura no deseados. El adhesivo adicional también aumenta el riesgo de malformación, en particular con sustratos delgados.

La Patente WO 2011/089053 A1 da a conocer una mejora del adhesivo de Stein-Hall convencional, en el que se utilizó un polímero de ácido poliacrílico reticulado para formar un gel de carbómero en lugar del portador basado en almidón primario. También se describen variantes sin bórax y/o sin sosa cáustica libre. El gel de carbómero se introdujo y se mezcló con almidón y agua para formar un adhesivo que mostraba baja viscosidad a altas fuerzas de cizalladura y alta viscosidad a bajas fuerzas de cizalladura, un comportamiento de viscosidad que también era bastante estable a lo largo del tiempo. Se obtuvieron resultados similares con alcohol polivinílico y dextrina como componente adhesivo.

En la industria del cartón, antes de la introducción del almidón, el (meta)silicato de sodio solía ser el componente adhesivo elegido. Los metasilicatos alcalinos, un grupo de productos químicos que a menudo se denominan colectivamente "vidrio soluble" ("waterglass"), son económicos, resistentes al fuego, resistentes a las alimañas, reciclables, fáciles de aplicar, tienen una larga vida útil y proporcionan una excelente resistencia a los productos en los que se utilizan. Sin embargo, los metasilicatos alcalinos también tienen una serie de desventajas que han provocado el abandono de sus utilizaciones en la producción de cartón ondulado. El almidón ha logrado reemplazar al metasilicato de sodio, o al grupo de silicatos adecuados en general, principalmente porque la reacción de polimerización de silicato es bastante lenta y la tecnología no pudo hacer frente a las crecientes demandas de velocidades de procesamiento más altas.

Las Patentes WO 93/00220 y US 6,875,299 B1 dan a conocer la producción de una estructura laminada compuesta por hojas alternas lisas y onduladas de una banda de papel, utilizando silicato de sodio ("vidrio soluble") como adhesivo.

Un problema con el cartón fabricado con un adhesivo basado exclusivamente en vidrio soluble como componente adhesivo es que después de algunos años el pegamento se vuelve quebradizo y se rompe fácilmente, con el resultado de que se pierde la unión adhesiva y se rompe la conexión entre las fibras en los sustratos.

Otro problema con el vidrio soluble es que, durante la producción de cartón, parte del adhesivo habitualmente termina en los rodillos y otras partes del equipo de procesamiento, y estos suelen estar calientes. El agua del adhesivo se evapora y deja un residuo seco. El problema con el vidrio soluble es que el silicato al secarse forma residuos duros y quebradizos, similares al vidrio. Este residuo debe eliminarse a intervalos regulares. Sin embargo, el residuo se rompe fácilmente en pedazos que tienen bordes muy afilados. Estos representan un peligro importante para la seguridad y la higiene industrial del personal de operación y mantenimiento, y también pueden causar daños al propio equipo. La fragilidad de la unión también permanece en el producto final, donde se ha notificado que causa un problema de seguridad cuando llega al consumidor. Este último problema hizo aún más apremiante la necesidad de su reemplazo.

El almidón reemplazó con éxito la tecnología de silicato inorgánico en esta aplicación. El almidón exhibe propiedades de rendimiento que son superiores en la rápida formación de uniones y no forma un depósito resistente. El silicato no podía seguir el ritmo de las crecientes velocidades de procesamiento en la producción de cartón. Gracias a la influencia de la base fuerte y del compuesto de boro en el almidón, principalmente en su rendimiento de gelificación, la tecnología del almidón también demostró ser mucho más flexible al seguir la tendencia de velocidades de procesamiento cada vez mayores, y superó en gran medida a la antigua tecnología de soluciones adhesivas a base de silicato.

También se propusieron sistemas mixtos a base de silicato de sodio en combinación con otro adhesivo tal como almidón.

La Patente US 6,228,158 describe un portador de almidón premezclado seco para composiciones adhesivas para ondulación de tipo Stein-Hall que comprende almidón modificado y metasilicato de sodio como el álcali seco. El metasilicato de sodio eleva el pH de la mezcla portadora a un nivel similar al del cáustico en el proceso convencional. Bajo calentamiento moderado a aproximadamente 57,2 °C (135 °F), el metasilicato también provoca una gelificación significativa del almidón, lo que permitió preparar un portador primario de Stein-Hall sin necesidad de cáustico, que además exhibió una estabilidad de viscosidad y almacenamiento superior. Según la Patente US 6,228,158, este proceso también permitió eliminar la necesidad de cáustico en la onduladora o en el momento en que se prepara el adhesivo para ondulación.

La Patente WO 98/50478 da a conocer un adhesivo de Stein-Hall en el que la parte portadora estaba basada en almidón de maíz modificado. Se añadió silicato de sodio al portador, lo que permitió la preparación de un adhesivo con un mayor contenido de sólidos y que exhibía una estabilidad inusualmente buena a altas temperaturas. Se afirmó que el adhesivo reducía los costes de energía en la fabricación de cartón para cajas y proporcionaba cartón ondulado que mostraba una fuerza de unión y una resistencia al aplastamiento de los bordes superiores. La Patente WO 98/50478 advierte que los silicatos alcalinos son propensos a depositar un vidrio resistente e intratable sobre

cualquier superficie sobre la que se dejen secar. El documento no reivindica haber superado este problema.

Algunos de los problemas con el vidrio soluble en adhesivos para papel y cartón se han resuelto utilizando una combinación de vidrio soluble y otro componente adhesivo, tal como almidón, como se da a conocer en las publicaciones comentadas anteriormente. Sin embargo, la combinación de vidrio soluble y almidón aún se enfrenta al problema del ensuciamiento y daño del equipo, y de la higiene industrial y la seguridad del personal. A pesar del reconocimiento de que el vidrio soluble es capaz de reforzar la unión adhesiva de un adhesivo a base de almidón, este problema se ha visto como una de las principales razones de la baja utilización actual del vidrio soluble en esta aplicación.

Por lo tanto, queda para la producción de cartón ondulado la necesidad de una composición adhesiva que proporcione una unión adhesiva reforzada, pero que no presente los problemas de mantenimiento ni los riesgos de seguridad e higiene industrial asociados con la utilización de silicatos.

La presente invención pretende obviar o, como mínimo, mitigar el problema descrito anteriormente y/o proporcionar mejoras en general.

CARACTERÍSTICAS DE LA INVENCION

Los inventores de la presente invención han descubierto ahora sorprendentemente que es posible proporcionar un aditivo y una composición adhesiva, sus utilizaciones y procedimientos y kits en partes para su producción, tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones adjuntas, para satisfacer las necesidades mencionadas anteriormente.

En una realización, la presente invención da a conocer una composición de aditivo para una composición adhesiva, estando la composición de aditivo en forma de una composición acuosa, una mezcla de polvo seco o un kit en partes, y comprendiendo la composición de aditivo un carbómero reticulado y un metasilicato de un metal alcalino y/o un metal alcalinotérreo, en la que el carbómero y el metasilicato están presentes en la composición de aditivo en una proporción en peso de carbómero sobre metasilicato que es mayor que 0,50 y, como máximo, 2,50, y en la que, si la composición de aditivo está en forma de una mezcla de polvo seco, el metasilicato está presente en la mezcla de polvo seco en una concentración de, como mínimo, el 1,70 % en peso.

En otra realización, la presente invención da a conocer una composición adhesiva que comprende, como mínimo, un almidón y/o, como mínimo, una dextrina y/o, como mínimo, un alcohol polivinílico, comprendiendo además la composición un carbómero y un silicato de metal alcalino o un silicato de metal alcalinotérreo, preferentemente el metasilicato. La composición adhesiva puede estar en forma de una composición acuosa, una mezcla de polvo seco o un kit en partes.

En otra realización, la presente invención da a conocer una composición adhesiva que está en forma de una composición acuosa, una mezcla de polvo seco o un kit en partes, comprendiendo la composición adhesiva, como mínimo, un componente adhesivo seleccionado de almidón, dextrina y alcohol polivinílico, comprendiendo además la composición una cantidad de la composición de aditivo, según la presente invención.

En una realización, la presente invención da a conocer un procedimiento para preparar la composición de aditivo o la composición adhesiva, según la presente invención, comprendiendo el procedimiento la etapa de mezclar el carbómero y el metasilicato.

En una realización, la presente invención da a conocer la utilización de la composición de aditivo, según la presente invención, para mejorar el rendimiento adhesivo de una composición adhesiva.

En una realización, la presente invención da a conocer un procedimiento para preparar la composición adhesiva, según la presente invención, comprendiendo el procedimiento la etapa de mezclar el carbómero y el metasilicato.

En una realización, la presente invención da a conocer la utilización de la composición adhesiva según la presente invención para formar una unión adhesiva con un sustrato para producir un artículo que comprende el sustrato y la unión adhesiva.

En una realización, la presente invención da a conocer un procedimiento para producir un artículo que comprende la etapa de aplicar la composición adhesiva, según la presente invención, a una lámina de fibras, tela, papel, cartón o cartón ondulado.

Los solicitantes han descubierto sorprendentemente que el carbómero perjudica e incluso parece impedir la formación de la estructura tridimensional de silicato polimerizado. Sin pretender vincularse con esta teoría, los solicitantes creen que este efecto está causado por una interacción entre los grupos polares del silicato por un lado y la polaridad de los grupos ácido carboxílico y/o éster en el carbómero.

Sorprendentemente, los solicitantes han descubierto, además, que el carbómero no parece afectar a la mejora del rendimiento del silicato en la unión adhesiva formada por una composición adhesiva basada en un compuesto adhesivo seleccionado entre almidón, dextrina y alcohol polivinílico.

5 Los solicitantes han descubierto así que la presencia del carbómero en el adhesivo permite añadir un silicato y, por tanto, disfrutar de una unión adhesiva mejorada, sin sufrir los inconvenientes asociados con un silicato, es decir, la fragilidad de la unión adhesiva a largo plazo, y de la formación de residuos en el equipo de procesamiento, y esto en particular con la formación de uniones adhesivas con papel y/o cartón como sustrato.

10 Los inventores de la presente invención han descubierto, además, que la utilización del silicato, y, por tanto, también la utilización de la composición de aditivo, según la presente invención, aporta las ventajas de que la composición adhesiva mejora en términos de su "pegajosidad", su penetración en el sustrato poroso, típicamente papel, y de su retención de agua. Los inventores de la presente invención han descubierto que estas ventajas son particularmente notables y pronunciadas con composiciones adhesivas formuladas sin un compuesto de boro y/o sin sosa cáustica libre.

15 Los solicitantes han descubierto, además, que la utilización del silicato y, por lo tanto, también la utilización de la composición de aditivo, según la presente invención, también reduce la tensión superficial de la composición adhesiva, lo que aporta la ventaja de una penetración mejorada de la composición adhesiva en el sustrato a pegar. Esto aporta la ventaja de que se pueden utilizar velocidades de procesamiento más altas, y también que la unión adhesiva final puede ser más fuerte pero requerir menos compuesto adhesivo.

20 Los solicitantes han descubierto que el carbómero presente en la composición de aditivo y/o en la composición adhesiva, según la presente invención, incluso en bajas concentraciones, es un fuerte contribuyente para crear viscosidad y también un fuerte contribuyente para reducir el punto de gelificación del almidón y/o la dextrina, de modo que la composición es fácilmente adecuada para el proceso de ondulación sin necesidad del efecto de reticulación adicional de un compuesto de boro y/o con una menor cantidad de almidón gelatinizado y/o dextrina, además de necesitar menos sosa cáustica para la reducción del punto de gelificación y por tanto no requiere un pH alto. Esto reduce, y posiblemente evita, la necesidad de gelatinizar una parte significativa del almidón solo para crear viscosidad, tal como para el adhesivo de Stein-Hall convencional o una de sus variantes conocidas. Más, si no todo, el almidón y/o la dextrina presente en el adhesivo permanece así disponible para participar en la función de unión, y la composición representa así una utilización más eficaz del almidón. También reduce la necesidad de sosa cáustica y abre la posibilidad de tener una composición adhesiva sustancialmente libre de boro.

30 Los solicitantes han descubierto que el propio carbómero puede afectar y reducir el punto de gelificación del almidón y/o la dextrina, de modo que se puede requerir menos base para obtener la reducción deseada del punto de gelificación. Esto aporta la ventaja de que puede estar presente menos o ninguna base libre en la composición. Los solicitantes han descubierto, además, que el carbómero reduce el punto de gelificación del almidón y/o la dextrina lo suficiente como para hacer que la composición adhesiva por sí misma sea adecuada para la aplicación, de modo que puede que ya no sea necesaria la adición de sosa cáustica. Los solicitantes han descubierto, además, que tampoco se requiere ya la adición de un compuesto de boro, tal como bórax, y posiblemente también se puede prescindir de él. La composición adhesiva, según la presente invención, puede, por tanto, estar sustancialmente libre de base fuerte libre o libre de sosa cáustica libre, y/o puede estar sustancialmente libre de cualquier compuesto que contenga boro, tal como bórax. Esto aporta la ventaja de que la presente invención puede dar a conocer una composición adhesiva que puede utilizarse sin plantear ninguna de las preocupaciones recientes sobre toxicidad y/o higiene industrial asociadas con el boro, el bórax y/o la sosa cáustica.

40 En combinación con adhesivos basados en alcohol polivinílico, los solicitantes han descubierto que el carbómero, y, por tanto, también la composición de aditivo, según la presente invención, también proporciona el efecto de mejorar la pegajosidad y/o el hilado de la composición adhesiva, y que la utilización de componentes de boro, por lo tanto, se vuelve menos o no deseable y puede prescindirse de ellos opcionalmente. Por lo tanto, la presente invención también da a conocer una composición adhesiva que contiene alcohol polivinílico que causa menos problemas de hilado y que posiblemente puede estar libre de compuestos que contienen boro, tales como bórax.

50 Los solicitantes han descubierto, además, que cuando tanto el almidón como los alcoholes polivinílicos están presentes en la composición adhesiva, según la presente invención, se mejora la degradación biológica de la composición.

60 Los solicitantes han descubierto que el carbómero, y, por tanto, también la composición de aditivo, según la presente invención, produce el mismo efecto que el boro en cualquier componente adhesivo de dextrina en la composición y que, por lo tanto, la concentración de boro en la composición adhesiva puede reducirse, hasta el punto de que la composición puede estar libre de boro. Al mismo tiempo, la cantidad de base fuerte, tal como sosa cáustica, en la composición adhesiva puede reducirse, y posiblemente hasta el punto en que se requiera poca o ninguna base fuerte libre, gracias a la presencia del carbómero.

65 Una ventaja adicional es que la viscosidad de la composición adhesiva, según la presente invención, es fácilmente

predecible ajustando la concentración del carbómero y, por tanto, si procede, también de la composición de aditivo, según la presente invención. La viscosidad también es fácilmente ajustable y corregible, hacia arriba añadiendo más carbómero y/o más de la composición de aditivo, según la presente invención, y hacia abajo añadiendo más agua. Esto aporta simplificaciones significativas cuando una etapa de preparación de adhesivo necesita suministrar a diferentes usuarios aguas abajo que requieren adhesivos con diferentes propiedades físicas, tales como aplicador de una cara y aplicador de doble respaldo de un proceso de ondulación.

La viscosidad de la composición adhesiva, según la presente invención, también es más estable a lo largo del tiempo y se degrada menos con la exposición de la composición adhesiva a la cizalladura y/o al ataque microbiológico. Además, la composición adhesiva, según la presente invención, exhibe un comportamiento reológico no newtoniano, que es tan deseado en el proceso de aplicación, aportando la ventaja de una baja viscosidad bajo una alta cizalladura, tal como entre el rodillo aplicador y el rodillo doctor en el proceso de aplicación, y de una alta viscosidad bajo una cizalladura baja, tal como cuando el sustrato ondulado se separa del rodillo aplicador. Los solicitantes han descubierto que el fenómeno de "hilado" puede evitarse por completo, así como el fenómeno de "absorción capilar". Esto aporta las ventajas de que es posible una utilización más eficaz del adhesivo y que se reducen las necesidades de energía del proceso en términos de energía mecánica y de calentamiento, y también brinda la posibilidad de procesar sustratos más delgados y operar el proceso a velocidades de procesamiento más altas.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

La presente invención se describirá, a continuación, en realizaciones particulares, pero la presente invención no está limitada a las mismas, sino únicamente por las reivindicaciones.

Además, los términos primero, segundo, tercero y similares en la descripción y en las reivindicaciones se utilizan para distinguir entre elementos similares y no necesariamente para describir un orden secuencial o cronológico. Los términos son intercambiables en circunstancias apropiadas y las realizaciones de la presente invención pueden operar en otras secuencias además de las descritas y/o ilustradas en el presente documento.

Además, los términos superior, inferior, encima, debajo y similares en la descripción y las reivindicaciones se utilizan con fines descriptivos y no necesariamente para describir posiciones relativas. Los términos así utilizados son intercambiables en circunstancias apropiadas y las realizaciones de la presente invención descritas en el presente documento pueden operar en otras orientaciones que las descritas o ilustradas en el presente documento.

A menos que se especifique lo contrario, todos los valores dados a conocer en el presente documento incluyen hasta e inclusive los valores extremos dados, y los valores de los constituyentes o componentes de las composiciones se expresan en porcentaje en peso o % en peso de cada ingrediente en la composición.

Además, cada compuesto utilizado en el presente documento se puede analizar de forma intercambiable con respecto a su fórmula química, nombre químico, abreviatura, etc.

También se utilizan alcoholes polivinílicos como componentes adhesivos en la composición adhesiva, opcionalmente en combinación con otros componentes adhesivos tales como un almidón y/o una dextrina.

Otro tipo de adhesivos emplean dextrina como uno de los componentes adhesivos o como el único. Las dextrinas son un grupo de hidratos de carbono de bajo peso molecular que se obtienen por hidrólisis de almidón. Las dextrinas son polisacáridos formados al calentar almidones secos o modificados con ácido en un proceso llamado pirólisis. Se pueden utilizar en niveles de sólidos más altos que los almidones nativos o modificados, creando uniones más fuertes, propiedades más pegajosas y de secado más rápido que las pastas elaboradas a partir de almidón no modificado. Las pastas de dextrina proporcionan una excelente maquinabilidad y también se pueden utilizar en adhesivos y recubrimientos que entran en contacto con productos alimenticios.

Con frecuencia, los adhesivos de dextrina, tales como los adhesivos a base de almidón, se formulan con compuestos de boro, tales como el bórax (abreviatura de tetraborato de sodio) para obtener una alta adherencia a concentraciones y viscosidades moderadas con buenas características de envejecimiento. También tienen buenas propiedades de adhesión y mecanizado. El bórax generalmente se añade en cantidades de hasta un 10 % basándose en almidón seco o dextrina. También se añade hidróxido de sodio para convertir el bórax en metaborato de sodio más activo. Las aplicaciones incluyen sellado de cajas, sellado de cartón, costuras de bolsas, enrollamiento de tubos y laminación.

En una composición adhesiva que contiene, como mínimo, un alcohol polivinílico como componente adhesivo, a menudo se añaden componentes de boro, tales como bórax, a la composición para mejorar la pegajosidad y/o el denominado comportamiento de hilado y los problemas asociados, como se explicó anteriormente, de la composición.

Los solicitantes han descubierto que la selección de alcohol polivinílico (PVA) y/o dextrina como componentes

adhesivos permite preparar los llamados adhesivos "fríos". Los solicitantes de la presente invención han descubierto, además, que el rendimiento de dicho adhesivo "frío" también puede beneficiarse de la adición del metasilicato y, por tanto, de la composición de aditivo según la presente invención.

5 En una realización de la presente invención, la utilización de la composición de aditivo, según la presente invención, es para mejorar el rendimiento adhesivo de una composición adhesiva en frío que comprende dextrina y/o alcohol polivinílico, utilizándose preferentemente la composición adhesiva en frío en la producción de cartón ondulado.

10 En una realización, la composición adhesiva, según la presente invención, contiene dextrinas como componente adhesivo, e incluso puede estar basada en dextrina. La dextrina aporta la ventaja de una mayor solubilidad en agua, lo que permite la preparación de pastas con alto contenido de sólidos y secado rápido que son extremadamente pegajosas. Además, la viscosidad de la pasta se vuelve mucho más estable. Con frecuencia, los adhesivos de dextrina y muchos adhesivos a base de almidón se formulan con compuestos de boro, tales como bórax (tetraborato de sodio) para obtener una alta pegajosidad a concentraciones y viscosidades moderadas con buenas características de envejecimiento. También tienen buenas propiedades de adhesión y mecanizado. El bórax generalmente se añade en cantidades de hasta un 10 % basándose en almidón seco. También se añade hidróxido de sodio, que se cree que convierte el bórax en metaborato de sodio más activo. Las aplicaciones incluyen sellado de cajas, sellado de cartón, costuras de bolsas, enrollamiento de tubos y laminación.

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

25 En el contexto de la presente invención, el almidón insoluble en agua fría se define como almidón en bruto, es decir, almidón que aún no se ha convertido parcial o totalmente a la forma soluble en agua fría por calentamiento y/o tratamiento con una base, tal como NaOH. La cantidad total de almidón, la cantidad de almidón gelatinizado o soluble en agua fría y la cantidad de almidón no gelatinizado o insoluble en agua fría se pueden determinar mediante procedimientos conocidos *per se* en la técnica. Es preferente utilizar el denominado procedimiento enzimático, tal como el descrito por H.M.Blasel et al. en "Degree of starch access: An enzymatic method to determine starch degradation potential of corn grain and corn silage", en Animal Feed Science and Technology, 128 (2006), 96-107, y en las referencias bibliográficas del mismo, tales como por Varriano-Marston et al., "Comparison of methods to determine starch gelatinization on bakery foods", Cereal Chem. 57 (1980), 242-248.

35 Los almidones nativos son capaces de producir altos grados de resistencia al agua, lo que puede ser necesario para el etiquetado, la fijación de carteles y otras aplicaciones. Se puede obtener una mejor resistencia al agua fría con mezclas de alcohol polivinílico o acetato de polivinilo. Estos adhesivos también se disolverán en agua caliente, lo que suele ser una ventaja. La resistencia óptima a la humedad se obtiene mediante la adición de resinas termoendurecibles, tales como urea formaldehído o resorcinol formaldehído.

40 La composición adhesiva, según la presente invención, puede comprender, como mínimo, un componente adhesivo adicional seleccionado del grupo que consiste en almidón, alcohol polivinílico, copolímero de etileno acetato de vinilo (EVA), dextrina, un adhesivo de poliuretano. La composición puede comprender, además, un promotor de la adhesión, que en el contexto de la presente invención se considera como un componente adhesivo adicional.

45 El término "carbómero" se refiere a polímeros de carboxivinilo. Los polímeros de carboxivinilo tienen un peso molecular aproximado de aproximadamente 50.000 a aproximadamente 6 millones de daltons. Los polímeros se caracterizan por tener grupos funcionales de ácido carboxílico. Los polímeros de carboxivinilo preferentes incluyen carbómeros solubles en agua e hinchables en agua. Muchos de dichos carbómeros están disponibles con el nombre comercial CARBOPOL[®] de Lubrizol Corporation. Los polímeros de carbómero pueden ser polímeros reticulados a base de ácido acrílico. Pueden estar reticulados con alilsacarosa o alilpentaeritritol.

50 El carbómero, según la presente invención, es, preferentemente, un homopolímero de ácido (met)acrílico y/o un copolímero de, como mínimo, dos monómeros seleccionados entre ácido acrílico, ácido metacrílico, ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico, otros comonómeros acrílicos y acrilamida.

55 En el contexto de la presente invención, un carbómero se define como un polímero soluble en agua que comprende como monómero un ácido insaturado, o un derivado del mismo, tal como un éster o una amida, que puede representarse, preferentemente, por la fórmula $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{CO}-\text{G}$ o $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{COO}-\text{A}^1$. En esta fórmula, R representa un sustituyente seleccionado entre el grupo de H, radicales alquilo, arilo o alquilarilo monovalentes y radicales cicloalquilo monovalentes, aunque es preferente H como sustituyente, siendo CH_3 una segunda elección muy aceptable. No obstante, R también puede seleccionarse entre el grupo de alquilo, alcoxi, haloalquilo, cianoalquilo y grupos similares que contienen de 1 a 9 átomos de carbono. G puede representar un grupo amino $-\text{NL}_2$, tal como $-\text{NH}_2$, en cuyo caso el monómero es, preferentemente, acrilamida o metacrilamida. A^1 y/o L pueden representar, independientemente de R y G, un sustituyente seleccionado entre el grupo de H, radicales alquilo, arilo o alquilarilo monovalentes y radicales cicloalquilo monovalentes, aunque es preferente H como sustituyente, en cuyo caso el monómero puede ser un ácido carboxílico insaturado. No obstante, A^1 y/o L también pueden seleccionarse entre el grupo de alquilo, alcoxi, haloalquilo, cianoalquilo y grupos similares que contienen de 1 a 35 átomos de

carbono.

Preferentemente, el carbómero es principal o completamente un homopolímero de ácido (met)acrílico o ácido metacrílico, o un copolímero de mezclas de los mismos, y que puede estar reticulado.

Opcionalmente, se pueden utilizar otros comonómeros o copolímeros. Además de un ácido monocarboxílico y/o su éster, también se puede utilizar como comonómero un ácido policarboxílico y/o su éster, tal como un acrilato o metacrilato y, opcionalmente, un éster de alquilo alcoxilado, tal como un acrilato o metacrilato de alquilo alcoxilado, que puede ser un acrilato o metacrilato de alquilo alcoxilado C₁₅-C₃₅. En particular, son preferentes los ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados que contienen, como mínimo, un doble enlace olefínico carbono-carbono y, como mínimo, un grupo carboxilo, y/o ésteres de los mismos. Los ejemplos adecuados incluyen ácidos acrílicos, en particular ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido alfa-ciano acrílico, ácido beta-metilacrílico (ácido crotónico), ácido alfa-fenilacrílico, ácido beta-acriloxipropiónico, ácido cinámico, ácido p-clorocinámico, 1-carboxi-4-fenil-1,3-butadieno, ácido 3-acrilamido-3-metilbutanoico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido glutacónico, ácido aconítico, ácido maleico, ácido fumárico y tricarboxietileno. Los ejemplos de ácidos policarboxílicos adecuados incluyen anhídridos de ácido, tales como anhídrido maleico, en los que el grupo anhídrido se forma mediante la eliminación de una molécula de agua de dos grupos carboxilo ubicados en la misma molécula de ácido carboxílico. Sin embargo, son preferentes los ácidos acrílico y metacrílico.

El acrilato o metacrilato de alquilo alcoxilado es un comonómero hidrófobo. El comonómero hidrófobo será habitualmente un éster de un ácido o una mezcla de dos o más de los mismos, y puede incluir uno de los diversos (met)acrilatos o (met)acrilamidas conocidos.

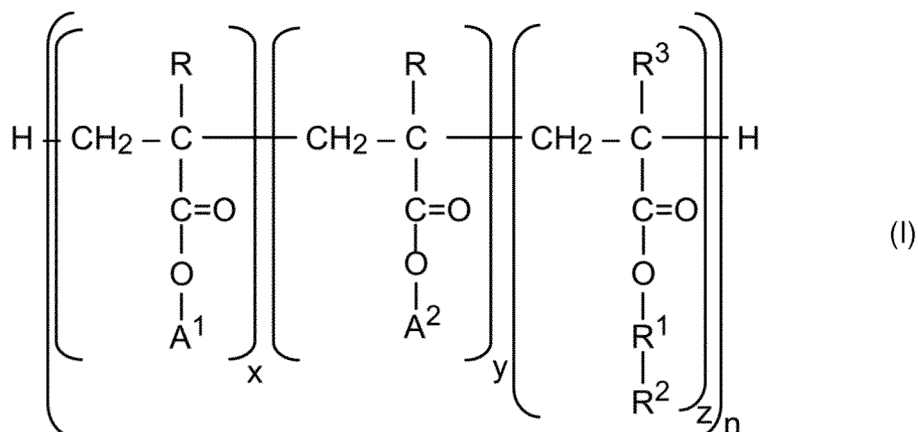
El grupo alquilo del (met)acrilato de alquilo alcoxilado puede contener 5-30 átomos de carbono, preferentemente 15-30, más preferentemente 20-25 átomos de carbono. La estructura de alquilo puede contener configuraciones de carbono primarias, secundarias o terciarias. Los ejemplos de acrilatos alcoxilados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

Los monómeros en el carbómero pueden ser acrilato de octadecilo, acrilato de behenilo, acrilato de dodecilo, acrilato de hexadecilo y similares; y cianoderivados de los mismos; metacrilatos, tales como metacrilato de esterilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de octilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de n-hexilo, metacrilato de octadecilo, metacrilato de behenilo, metacrilato de dodecilo, metacrilato de hexadecilo y similares. Las mezclas de dos o tres o más ésteres acrílicos de cadena larga pueden polimerizarse con éxito con uno de los monómeros de ácido y/o éster carboxílico. Los monómeros hidrófobos preferentes son los monómeros hidrófobos lineales de cadena larga en los que el grupo alquilo contiene, como mínimo, 12 átomos de carbono, tales como metacrilato de estearilo, metacrilato de hexadecilo y metacrilato de behenilo. Opcionalmente, se puede utilizar un hidrófobo complejo que contiene ramificaciones de óxido de polialquilenos rematadas con grupos alquilo o alquilario hidrófobos.

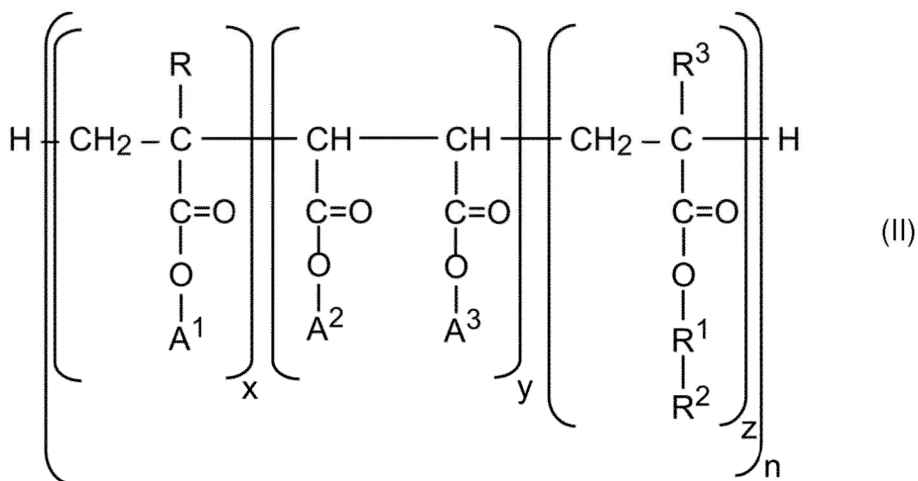
Para un éster de ácido (met)acrílico de un alcohol alcoxilado, el grupo alquilo es típicamente un alquilo C₈-C₂₄; alquilario, incluyendo grupos alquilfenilo, tales como octilfenilo y nonilfenilo; o el residuo de un compuesto de hidrocarbilo policíclico, tal como lanolina o colesterol. Los grupos alquilo adecuados incluyen tridecilo, miristilo, pentadecilo, cetilo, palmitilo, estearilo, eicosilo y behenilo o docosilo o mezclas de los mismos. Dicha mezcla de monómeros adecuada puede originarse, por ejemplo, a partir de la alcoxilación de una mezcla de alcoholes laurílico, estearílico, cetílico y palmitílico.

El (co)polímero de carbómero está, preferentemente, reticulado. Como agente de reticulación, se pueden utilizar diversos monómeros poliinsaturados, con lo que se obtiene una red tridimensional parcial o sustancialmente reticulada. Los agentes de reticulación adecuados incluyen éteres alílicos de sacarosa o pentaeritritol, u otros monómeros poliinsaturados, por ejemplo, ésteres dialílicos, éteres dimetalílicos, acrilatos y acrilamidas alílicos o metalílicos, tetraalilestano, tetravinilsilano, polialquienilmetanos, diacrilatos y dimetacrilatos, compuestos divinílicos, tales como divinilbenceno, divinilglicol, fosfato de polialilo, compuestos de dialilo, ésteres de fosfito y similares. Los monómeros poliinsaturados típicos incluyen dialilsacarosa, triallsacarosa o tetraallsacarosa, pentaallsacarosa o hexaallsacarosa; dialilpentaeritritol, triallipentaeritritol o tetraallipentaeritritol; ftalato de dialilo, itaconato de dialilo, fumarato de dialilo, maleato de dialilo, divinilbenceno, metacrilato de alilo, citrato de alilo, di(met)acrilato de etilenglicol, triacrilato de trimetilolpropano, diacrilato de 1,6-hexanodiol, triacrilato de pentaeritritol, dietacrilato de tetrametileno, diacrilato de tetrametileno, diacrilato de etileno, dimetacrilato de etileno, metacrilato de trietilenglicol, metilenbisacrilamida y similares. También se pueden utilizar aceites de ricino o polioles, esterificados con ácido carboxílico etilénicamente insaturado y similares. Los agentes de reticulación preferentes incluyen alilpentaeritritol, alilsacarosa, éter alílico de trimetilolpropano y divinilglicol.

Un carbómero preferente, según la presente invención, puede ser un polímero que tenga la fórmula (I)



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



10 En las fórmulas (I) y (II), z puede ser 0 o 1; si z es 1, (x + y): z puede ser de 4:1 a 1.000:1, preferentemente de 6:1 a 250:1; en las que las unidades monoméricas pueden estar en orden aleatorio, siendo y preferentemente de 0 a un máximo igual al valor de x; n es, como mínimo, 1; y además

R tiene el significado especificado anteriormente en el presente documento;

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

R² representa un grupo hidrocarburo C4-C35; preferentemente alquilo saturado pero que posiblemente contiene un grupo fenilo, en cuyo caso es preferente que R² represente un grupo octilfenol, nonilfenilo o dodecilfenilo;

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

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

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

25 Para la producción del carbómero, puede emplearse cualquier técnica de polimerización adecuada. Es preferente utilizar una técnica de polimerización por radicales libres, tal como las conocidas en la técnica, por ejemplo, tal como se da a conocer en Kirk-Othmer, 5.^a edición, Wiley, en el volumen 20.

30 En una realización de la presente invención, el carbómero tiene un peso molecular promedio Mn en el intervalo de 20.000 a 5.000.000, preferentemente de 35.000 a 3.000.000, más preferentemente de 50.000 a 2.000.000, incluso más preferentemente de 70.000 a 1.000.000, aún más preferentemente de 80.000 a 500.000, incluso más preferentemente de 90.000 a 200.000 y de la manera más preferente, como máximo, 130.000, medido por GPC. El carbómero está, preferentemente, reticulado. El peso molecular se determina, preferentemente, por cromatografía de permeación en gel (GPC, *gel permeation chromatography*) con el carbómero disuelto en dimetilacetamida (DMA)

y en un sistema analítico que se calibra con patrones de referencia de polimetilmetacrilato. Más preferentemente, el carbómero analizado como tal también tiene, siempre en relación con DMA, un Mw en el intervalo de 50.000 a 5.000.000, preferentemente de 100.000 a 3.000.000, más preferentemente de 130.000 a 2.000.000, e incluso más preferentemente de 150.000 a 200.000. La polidispersidad del copolímero está, preferentemente, en el intervalo de 1-5, más preferentemente de 1,1 a 4,0, incluso más preferentemente de 1,2 a 3,0, aún más preferentemente de 1,3 a 2,0, incluso más preferentemente de 1,4 a 1,7 e incluso más preferentemente, como máximo, 1,7, determinado por el mismo procedimiento.

Los efectos relacionados con la presencia del carbómero son particularmente pronunciados con un carbómero que comprende un homopolímero de ácido acrílico, en particular un ácido acrílico monobásico α,β insaturado que tiene 3-5 átomos de carbono, que corresponde a la fórmula (III):



en la que R representa un sustituyente seleccionado del grupo de H, residuos alquilo, arilo o alquilarilo monovalentes y residuos cicloalquilo monovalentes, aunque tiene preferencia H como sustituyente. No obstante, R también puede seleccionarse entre el grupo de alquilo, preferentemente metilo, alcoxi, haloalquilo, cianoalquilo y grupos similares que tienen de 1 a 9 átomos de carbono.

Los homopolímeros de ácido acrílico y ácido metacrílico tienen preferencia porque se pueden obtener fácilmente en el mercado a un precio económicamente aceptable y porque provocan el cambio de viscosidad deseado.

El carbómero, preferentemente, aporta un comportamiento de viscosidad pseudoplástica a la composición de la que forma parte. Esto significa que la composición tiene una alta viscosidad en condiciones de baja fuerza de cizalladura y una baja viscosidad en condiciones de alta fuerza de cizalladura. Una relación de viscosidad preferente entre una primera situación en la que no se aplican presiones o fuerzas de cizalladura a las composiciones, según la presente invención, y una segunda situación en la que las composiciones se someten a presión o fuerzas de cizalladura, se obtiene con un aditivo en el que los homopolímeros se reticulán con un agente de reticulación que es un monómero polifuncional que tiene, como mínimo, dos grupos $\text{CH}_2=\text{C}$ vinilo terminales, y con un peso molecular como el indicado anteriormente, o también entre 0,05-100, preferentemente entre 0,5-10, más preferentemente entre $1-5 \times 10^9$ Dalton, teniendo el aditivo la propiedad de que a altas fuerzas de cizalladura la viscosidad se reduce, y la viscosidad aumenta inmediatamente cuando se eliminan las fuerzas de cizalladura.

Preferentemente, se utiliza un agente de reticulación que es un polialquénil poliéter, en particular alilpentaeritritol. Otros agentes de reticulación adecuados son monómeros polifuncionales que tienen, como mínimo, dos grupos $\text{CH}_2=\text{C}$ vinilo terminales, tales como, por ejemplo, en butadieno, isopreno, divinilbenceno, divinilnaftaleno, acrilatos de alilo y similares. Los agentes de reticulación preferentes son aquellos que contienen un grupo alquénilo en el que un doble enlace olefínico está conectado a un grupo metileno terminal. Los agentes de reticulación que son particularmente preferentes son poliéteres que tienen de promedio dos o más grupos alquénil éter por molécula. Otros agentes de reticulación adecuados comprenden ésteres de dialilo, éteres de dimetilalilo, acrilatos de alilo o metalilo, acrilamidas. Ejemplos de los mismos son alilpentaeritritol, alilsacarosa, triacrilato de trimetilolpropano, diacrilato de 1,6-hexanodiol, éter dialílico de trimetilolpropano propano, triacrilato de pentaeritritol y similares.

Los efectos citados anteriormente también se observaron con un aditivo que comprende un copolímero, en el que el ácido acrílico de fórmula (III) se copolimeriza con, como mínimo, un acrilato de alquilo que tiene la fórmula (IV):



en la que R' se selecciona entre el grupo que consiste en H, metilo, etilo y R'' es un grupo alquilo C10-C30, preferentemente un grupo C10-C20, estando los copolímeros preferentemente reticulados con un agente de reticulación que es un monómero polifuncional que tiene, como mínimo, dos grupos $\text{CH}_2=\text{C}$ vinilo terminales, como se describió anteriormente.

Los acrilatos representativos de fórmula IV son acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de butilo, metacrilato de metilo, etacrilato de metilo, acrilato de octilo, acrilato de laurilo, acrilato de estearilo, acrilato de behenilo y los metacrilatos correspondientes. Los copolímeros adecuados comprenden copolímeros de una mezcla de dos o más de los compuestos enumerados con ácido acrílico de fórmula (III). Otros comonómeros comprenden acrilonitrilos, nitrilos olefínicos insaturados, preferentemente los que tienen 3-10 átomos de carbono, por ejemplo, acrilonitrilo y metacrilonitrilo; acrilamidas monoolefínicamente insaturadas, tales como acrilamida y metacrilamida, N-alquilolamidas de ácidos carboxílicos α,β -olefínicamente insaturados, incluyendo los que tienen 4-10 átomos de carbono, preferentemente N-metilol-metacrilamida.

Los productos disponibles en el mercado adecuados para su utilización como carbómero en el contexto de la presente invención están disponibles de Sigma Chemical Company, tales como los productos que se ofrecen con el nombre comercial Polygel[®], por ejemplo, Polygel[®] CB 3V, de Rohm & Haas, por ejemplo, los productos ofrecidos bajo el nombre comercial Acusol[®], de Noveon o Lubrizol, por ejemplo, productos ofrecidos con las marcas

registradas Pemulen™ y/o Carbopol®, tales como Carbopol 674 o 981, Carbopol ETD 2050 o Novethix® L-10, de Wako Pure Chemical Industries en Japón, o de Allied Colloids de Gran Bretaña, tal como Salcare®, o los productos ofrecidos bajo la marca registrada Floperse™ por SNF Floerger. El carbómero se puede obtener como un polvo sólido, tal como Carbopol 674 o Polygel CB-3V, pero también se puede obtener como dispersiones líquidas, tales como Polygel W400 o W301 Polygel o Polygel DR, o como Floset™ TH 505 de la compañía SNF SAS (FR). Las formas líquidas son más fáciles de procesar porque no requieren mezcla de alta cizalladura, que es muy preferente para disolver un carbómero en polvo. Novethix L-10 se analiza con gran detalle en la Patente WO 2010/103050.

En una realización de la presente invención, el carbómero comprende un homopolímero de un ácido acrílico monobásico α,β -insaturado que tiene 3-5 átomos de carbono, que corresponde a la fórmula (III), en la que R representa un sustituyente seleccionado del grupo de H, residuos alquilo, arilo o alquilarilo monovalentes y residuos cicloalquilo monovalentes, alcoxi, haloalquilo, cianoalquilo que tienen de 1 a 9 átomos de carbono, estando los homopolímeros, preferentemente, reticulados con un agente de reticulación que, preferentemente, es un monómero que tiene, como mínimo, dos grupos $\text{CH}_2=\text{C}$ vinilo terminales.

En otra realización de la presente invención, el carbómero comprende un copolímero de

(i) un ácido acrílico monobásico α,β -insaturado, que corresponde a la fórmula (III) con 3-5 átomos de carbono:



en la que R es un sustituyente seleccionado entre el grupo que consiste en H, residuos alquilo, arilo, alquilarilo monovalentes, residuos cicloalquilo monovalentes, residuos alcoxi, haloalquilo, cianoalquilo que tienen de 1 a 9 átomos de carbono, con

(ii) como mínimo, un acrilato de alquilo representado por la fórmula (IV)



en la que R' se selecciona entre el grupo de H, metilo, etilo y en la que R'' es un grupo alquilo $\text{C}_{10}-\text{C}_{30}$, estando los copolímeros, preferentemente, reticulados con un agente de reticulación que, preferentemente, es un monómero polifuncional que tiene, como mínimo, dos grupos $\text{CH}_2=\text{C}$ vinilo terminales.

En esta realización, R'' en la fórmula (IV) es, preferentemente, un grupo alquilo $\text{C}_{10}-\text{C}_{20}$.

En otra realización de la presente invención, el carbómero tiene un peso molecular promedio Mn en el intervalo de 20.000 a 5.000.000, medido por cromatografía de permeación en gel (GPC).

Preferentemente, el propio carbómero, según la presente invención, está reticulado, y, preferentemente, el agente de reticulación del carbómero es alilpentaeritritol.

Aún en otra realización, el propio carbómero en la composición, según la presente invención, es un material pseudoplástico.

El término "silicato" abarca la familia de las sales del ácido silícico o sílice (SiO_2). Debido a sus propiedades específicas, la presente invención se refiere a las sales de metasilicato de metales alcalinos y/o metales alcalinotérreos ($\text{M}'_2\text{SiO}_3$ y $\text{M}''\text{SiO}_3$). Estos materiales también pueden denominarse mediante los términos "vidrio líquido" o "vidrio soluble". El metasilicato de sodio (Na_2SiO_3) es el miembro de la familia más conocido, en comparación con el ortosilicato de sodio (Na_4SiO_4), el piroxilicato de sodio ($\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$) y otros.

Debido a su procedimiento de producción más típico, estos compuestos pueden describirse como una combinación de sílice (SiO_2) y un óxido metálico (MeO). En el contexto de la presente invención, el óxido metálico es típicamente óxido de disodio (Na_2O) u óxido de dipotasio (K_2O) u óxido de dilítio (Li_2O). Muchos de estos materiales están disponibles en solución acuosa y en forma sólida. La proporción molar de (SiO_2) respecto al óxido metálico (MeO) puede variar, típicamente en el intervalo de 2,1:1 a 3,87:1, preferentemente en el intervalo de 3,2 a 3,4. Estos productos también pueden describirse como una única fórmula, tal como $(\text{Na}_2\text{O})_m(\text{SiO}_2)_n$ o $(\text{K}_2\text{O})_m(\text{SiO}_2)_n$, en las que la proporción entre los dos óxidos (n/m) puede variar como se describe. Los grados que tienen esta proporción molar por debajo de 2,94:1 se denominan alcalinos, y aquellos con una $\text{SiO}_2/\text{Me}_2\text{O}$ más alta se describen como neutros. Las relaciones en peso para el silicato de sodio se pueden convertir en relaciones molares mediante la multiplicación por 1,032. Este factor de conversión cambia con el metal en la fórmula.

El silicato puede ser anhidro, pero, preferentemente, se encuentra en forma hidratada, en la que puede representarse con una fórmula igual o similar a $\text{Me}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. En esta fórmula, la n a menudo representa 5, 6, 8 o 9. Estas formas pueden contener el anión discreto, aproximadamente tetraédrico $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ con agua de hidratación. Muy común, y preferente en el contexto de la presente invención, es el pentahidrato, con n=5, que puede formularse como $\text{Na}_2\text{SiO}_2(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Un metasilicato muy adecuado en el contexto de la presente invención es el metasilicato de sodio, Na_2SiO_3 . Un metasilicato es una forma que contiene el oxianión de silicio de SiO_3^{2-} .

En una realización de la presente invención, el metasilicato comprendido en la composición de aditivo y/o en la composición adhesiva tiene una proporción molar de sílice (SiO_2) respecto a óxido metálico (Me_xO), en la que x puede ser igual a 1 o 2, en el intervalo de 2,17:1 a 3,87:1, preferentemente en el intervalo de 2,94:1 a 3,87:1, más preferentemente, como mínimo, 3,1:1, incluso más preferentemente, como mínimo, 3,2:1 y opcionalmente, como máximo, 3,8:1, preferentemente, como máximo, 3,7 :1, más preferentemente, como máximo, 3,5:1, incluso más preferentemente, como máximo, 3,4:1.

En una realización, el silicato tiene una proporción molar de sílice (SiO_2) respecto a óxido metálico (Me_xO) de, como máximo, 2,94:1, lo que significa que cuando el metal es sodio, siendo la proporción en peso de SiO_2 sobre Na_2O , como máximo, 2,85:1. Los solicitantes han descubierto que esto aporta la ventaja de que el silicato es alcalino, y que este silicato alcalino en una composición adhesiva a base de almidón aporta la ventaja de que se reduce el punto de gelificación del almidón. Esto aporta la ventaja de que la composición adhesiva requiere temperaturas más bajas para que se produzca la gelificación, lo que reduce los requisitos de energía del proceso de ondulación y/o permite operar a velocidades de procesamiento más altas mientras que evita o reduce la necesidad de boro y/o base fuerte adicional en la composición adhesiva.

El silicato en la composición de aditivo y/o en la composición adhesiva es un metasilicato. Esto aporta la ventaja de que el silicato es fácilmente soluble en agua, lo que simplifica la incorporación del silicato en una solución acuosa. El metasilicato también tiene una mayor reactividad, de modo que los efectos técnicos beneficiosos del silicato son más pronunciados. Preferentemente, el silicato en la composición de aditivo y/o la composición adhesiva, según la presente invención, es metasilicato puro, como mínimo, en un 90 %, que comprende, como máximo, un 10 % en peso de formas poliméricas de silicato.

En una realización de la presente invención, el silicato de metal alcalino en el aditivo y/o la composición adhesiva se selecciona entre el grupo que consiste en metasilicato de sodio, metasilicato de potasio y metasilicato de litio. Los solicitantes han descubierto que los silicatos de metales alcalinos son más reactivos que los silicatos de metales alcalinotérreos. Esto aporta la ventaja de que los efectos técnicos beneficiosos del silicato son más pronunciados. Los solicitantes también han descubierto que los silicatos de metales alcalinos tienen una menor tendencia que los silicatos de metales alcalinotérreos a provocar una reticulación prematura del almidón en una composición adhesiva a base de almidón, lo que aporta la ventaja de que la reología de la composición adhesiva con el silicato de metal alcalino es más estable que con el silicato de metal alcalinotérreo. El metasilicato de metal alcalino preferente es el metasilicato de sodio porque está más abundantemente disponible a partir de un mayor número de fuentes y, por tanto, en condiciones económicas más atractivas.

En una realización de la presente invención, el carbómero en la composición de aditivo y/o la composición adhesiva es un polímero soluble en agua que se deriva de un ácido insaturado, preferentemente de ácido acrílico o ácido metacrílico o una mezcla de los mismos, y en el que el polímero está, preferentemente, reticulado. Los solicitantes han descubierto que este tipo de carbómero es muy eficaz para reducir la formación de la estructura tridimensional del silicato polimerizado. Los solicitantes han descubierto, además, que este tipo de carbómero también aporta la ventaja de aumentar la viscosidad de la composición de la que forma parte cuando está en forma líquida. Esto es particularmente ventajoso para la composición adhesiva cuando es un líquido acuoso, porque la mayor viscosidad, particularmente cuando la composición está en reposo, aumenta la estabilidad de la suspensión del compuesto adhesivo en la composición adhesiva, en particular cuando el compuesto adhesivo es almidón. Esta mejora de la estabilidad también es importante cuando otros sólidos forman parte de la composición, tal como cuando la composición adhesiva comprende un compuesto de boro que no está totalmente disuelto en la composición.

Los solicitantes alegan que el carbómero está reticulado. Esto aporta la ventaja de que cualquier composición acuosa que contenga el carbómero reticulado exhibe un comportamiento reológico pseudoplástico. Esto aporta la ventaja de que la composición acuosa se puede bombear fácilmente, con lo que las bombas requieren solo un bajo aporte de energía, mientras que la composición acuosa, que a menudo es una suspensión, tiene una alta estabilidad en reposo. Este comportamiento reológico aporta una clara diferencia en el comportamiento del adhesivo entre donde se aplica al rodillo aplicador por medio de una cuchilla o un rodillo doctor y donde se aplica a las puntas de las ondulaciones, en comparación con donde las ondulaciones se separan del rodillo aplicador y, de este modo, donde puede minimizarse o evitarse la aparición de hilado y otros fenómenos no deseados. Gracias a la reticulación del carbómero, se puede preparar un adhesivo que, en comparación con los adhesivos de Stein-Hall convencionales, tiene una viscosidad más baja a alta cizalladura y, de este modo, permite operar a velocidades de línea más altas, mientras que se debe aplicar menos adhesivo porque se evitan efectos indeseables en condiciones de baja cizalladura, principalmente donde las ondulaciones que se separan del rodillo aplicador, tales como hilado y "absorción capilar".

En una realización de la presente invención, la proporción en peso de la presencia de carbómero sobre silicato está en el intervalo de más de 0,50 y, como máximo, 2,50.

- Preferentemente, la proporción en peso de la presencia de carbómero sobre metasilicato está en el intervalo de 0,55 a 2,50, preferentemente, como mínimo, 0,60, más preferentemente, como mínimo, 0,65, incluso más preferentemente, como mínimo, 0,70, preferentemente, como mínimo, 0,75, más preferentemente, como mínimo, 0,80, incluso más preferentemente, como mínimo, 0,85, preferentemente, como mínimo, 0,90, más preferentemente, como mínimo, 0,95, incluso más preferentemente, como mínimo, 1,00, preferentemente, como mínimo, 1,05, más preferentemente, como mínimo, 1,10, incluso más preferentemente, como mínimo, 1,15, preferentemente, como mínimo, 1,20, más preferentemente, como mínimo, 1,25, incluso más preferentemente, como mínimo, 1,30, preferentemente, como mínimo, 1,35, más preferentemente, como mínimo, 1,40, incluso más preferentemente, como mínimo, 1,45, preferentemente, como mínimo, 1,50, más preferentemente, como mínimo, 1,55, incluso más preferentemente, como mínimo, 1,60. Opcionalmente, la proporción en peso de la presencia de carbómero sobre silicato es preferentemente, como máximo, 2,25, más preferentemente, como máximo, 2,00, preferentemente, como máximo, 1,90, más preferentemente, como máximo, 1,80, incluso más preferentemente, como máximo, 1,75, preferentemente, como máximo, 1,70, más preferentemente, como máximo, 1,65, incluso más preferentemente, como máximo, 1,60, preferentemente, como máximo, 1,50, más preferentemente, como máximo, 1,40, incluso más preferentemente, como máximo, 1,30, preferentemente, como máximo, 1,20, más preferentemente, como máximo, 1,00, incluso más preferentemente, como máximo, 0,80, preferentemente, como máximo, 0,70, más preferentemente, como máximo, 0,60, incluso más preferentemente, como máximo, 0,55.
- Los solicitantes han descubierto que el cumplimiento de esta condición de proporción aporta la ventaja de que el efecto de perjudicar y/o evitar la formación de la estructura tridimensional del silicato polimerizado es más pronunciado, mientras que la mejora del rendimiento del silicato en la unión adhesiva formada por la composición del adhesivo no resulta afectada.
- En una realización de la presente invención, el carbómero está en una forma seleccionada entre un polvo, un gel y una solución.
- En una realización de la presente invención, el metasilicato está en una forma seleccionada entre un polvo, un cristal, un gel y una solución.
- En una realización de la presente invención, el carbómero y el metasilicato están ambos en forma de un polvo o granulado.
- En una realización de la presente invención, la composición de aditivo es una composición acuosa o una mezcla de polvo seco. Los solicitantes prefieren que la composición de aditivo sea una mezcla de polvo seco. Los solicitantes han descubierto que todos los ingredientes esenciales de la composición de aditivo, y también la mayoría de sus ingredientes opcionales, se pueden obtener en forma sólida, habitualmente en forma de polvo y ocasionalmente en forma de granulado, es decir, formas que son adecuadas para mezclar en seco inmediatamente y obtener un producto de mezcla de polvo seco.
- En una realización de la presente invención, la mezcla del carbómero y el silicato es una mezcla de polvo seco, estando, preferentemente, la composición adhesiva en forma de una mezcla de polvo seco.
- En una realización de la presente invención, la mezcla del carbómero y el metasilicato es una mezcla de polvo seco, estando, preferentemente, la composición de aditivo en forma de una mezcla de polvo seco.
- Los solicitantes han descubierto que la composición de aditivo en forma de una mezcla de polvo seco evita cualquier problema de posible interacción entre el carbómero y el silicato a altas concentraciones en una solución, lo que potencialmente puede producirse si la composición de aditivo fuera una composición acuosa que comprende el carbómero y el silicato en altas concentraciones. Los solicitantes han descubierto, además, que el aditivo como una mezcla de polvo seco se puede mezclar fácilmente con un componente adhesivo en polvo, tal como almidón perla. La mezcla con el componente adhesivo en polvo puede ofrecer una mezcla seca que solo necesita mezclarse simplemente en una cantidad adecuada de agua para obtener una composición adhesiva que sea adecuada para aplicación directa, tal como en una onduladora. Dicha mezcla necesita, de este modo, muy poco procesamiento adicional para obtener una composición adhesiva adecuada para la utilización inmediata, según la presente invención. La mezcla seca con el componente adhesivo también se puede preparar con una cantidad menor de adhesivo en polvo para formar un polvo seco intermedio que es una forma concentrada del aditivo con respecto a lo que se desea en la composición adhesiva final. Este intermedio aporta la ventaja de que es fácilmente mezclable en una cantidad adecuada de agua, formando así un intermedio líquido que evita los posibles problemas de compatibilidad, pero que es fácil de dosificar en las formulaciones de pegamento que se preparan en la "cocina de pegamento" de una planta onduladora particular.
- La forma de premezcla seca sólida de la composición de aditivo y/o composición adhesiva, según la presente invención, también puede comprender cualquiera de los ingredientes adicionales especificados anteriormente para la composición adhesiva, según la presente invención.

Además, la premezcla seca sólida, según la presente invención, comprende, de forma adicional, un agente antiaglomerante, lo que aporta la ventaja de mantener la premezcla como una mezcla sólida fluida. Los agentes antiaglomerantes adecuados son bien conocidos en la técnica. Es preferente utilizar sílice, tal como HDK H15 de Wacker, Aerosil® u Orasil® m130 de Evonik Industries.

5 En una realización de la presente invención, el carbómero está presente en la composición de aditivo en una concentración de, como mínimo, 5 ppm en peso, preferentemente, como mínimo, 50 ppm en peso, más preferentemente, como mínimo, 500 ppm en peso, incluso más preferentemente, como mínimo, 750 ppm en peso, aún más preferentemente, como mínimo, 900 ppm en peso, más preferentemente, como mínimo, el 0,1 % en peso, 10 preferentemente, como mínimo, el 0,2 % en peso, más preferentemente, como mínimo, el 0,5 % en peso, incluso más preferentemente, como mínimo, el 1,0 % en peso, preferentemente, como mínimo, el 2,0 % en peso, más preferentemente, como mínimo, el 3 % en peso, incluso más preferentemente, como mínimo, el 4 % en peso, preferentemente, como mínimo, el 5 % en peso, más preferentemente, como mínimo, el 10 % en peso, incluso más preferentemente, como mínimo, el 15 % en peso, preferentemente, como mínimo, el 20 % en peso, más 15 preferentemente, como mínimo, el 25 % en peso, y opcionalmente, como máximo, el 35 % en peso, preferentemente, como máximo, el 30 % en peso, más preferentemente, como máximo, el 25 % en peso, incluso más preferentemente, como máximo, el 20 % en peso, preferentemente, como máximo, el 15 % en peso, más preferentemente, como máximo, el 10 % en peso, incluso más preferentemente, como máximo, el 8 % en peso, preferentemente, como máximo, el 5,0 % en peso, más preferentemente, como máximo, el 4,0 % en peso, con lo 20 que la concentración se expresa en relación con el peso total de la composición de aditivo, excluyendo cualquier compuesto que pueda estar en suspensión si el aditivo es un líquido.

En una realización de la presente invención, en la que la composición de aditivo está en cualquiera de las formas prescritas excluyendo la mezcla de polvo seco, la composición de aditivo comprende el metasilicato en una 25 concentración en el intervalo de, como mínimo, el 0,01 % en peso, preferentemente, como mínimo, el 0,05 % en peso, más preferentemente, como mínimo, el 0,10 % en peso, preferentemente, como mínimo, el 0,2 % en peso, más preferentemente, como mínimo, el 0,5 % en peso, incluso más preferentemente, como mínimo, el 1,0 % en peso, preferentemente, como mínimo, el 2,0 % en peso, más preferentemente, como mínimo, el 3 % en peso, 30 incluso más preferentemente, como mínimo, el 4 % en peso, preferentemente, como mínimo, el 5 % en peso, más preferentemente, como mínimo, el 10 % en peso, incluso más preferentemente, como mínimo, el 15 % en peso, preferentemente, como mínimo, el 20 % en peso, más preferentemente, como mínimo, el 25 % en peso, incluso más preferentemente, como mínimo, el 30 % en peso, preferentemente, como mínimo, el 40 % en peso, más preferentemente, como mínimo, el 50 % en peso, incluso más preferentemente, como mínimo, el 60 % en peso, y 35 opcionalmente, como máximo, el 75 % en peso, preferentemente, como máximo, el 70 % en peso, más preferentemente, como máximo, el 60 % en peso, incluso más preferentemente, como máximo, el 50 % en peso, preferentemente, como máximo, el 40 % en peso, más preferentemente, como máximo, el 30 % en peso, incluso más preferentemente, como máximo, el 25 % en peso, preferentemente, como máximo, el 20 % en peso, más preferentemente, como máximo, el 15 % en peso.

40 En la realización en la que la composición de aditivo está en forma de una mezcla de polvo seco, la composición de aditivo comprende el metasilicato en una concentración en el intervalo de, como mínimo, el 1,75 % en peso, preferentemente, como mínimo, el 1,80 % en peso, más preferentemente, como mínimo, el 2,00 % en peso, preferentemente, como mínimo, el 3,0 % en peso, más preferentemente, como mínimo, el 4,0 % en peso, preferentemente, como mínimo, el 5,0 % en peso, más preferentemente, como mínimo, el 10 % en peso, incluso 45 más preferentemente, como mínimo, el 15 % en peso, preferentemente, como mínimo, el 20 % en peso, más preferentemente, como mínimo, el 25 % en peso, incluso más preferentemente, como mínimo, el 30 % en peso, preferentemente, como mínimo, el 40 % en peso, más preferentemente, como mínimo, el 50 % en peso, incluso más preferentemente, como mínimo, el 60 % en peso.

50 En otra realización en la que la composición de aditivo está en forma de una mezcla de polvo seco, la composición de aditivo comprende el metasilicato en una concentración en el intervalo de, como máximo, el 75 % en peso, preferentemente, como máximo, el 70 % en peso, más preferentemente, como máximo, el 65 % en peso, preferentemente, como máximo, el 60 % en peso, más preferentemente, como máximo, el 55 % en peso, preferentemente, como máximo, el 50 % en peso, más preferentemente, como máximo, el 45 % en peso, incluso 55 más preferentemente, como máximo, el 40,0 % en peso, preferentemente, como máximo, el 35,0 % en peso, más preferentemente, como máximo, el 30,0 % en peso, incluso más preferentemente, como máximo, el 25,0 % en peso, preferentemente, como máximo, el 20,0 % en peso, más preferentemente, como máximo, el 15,0 % en peso, incluso más preferentemente, como máximo, el 10,0 % en peso.

60 Los solicitantes han descubierto que las concentraciones prescritas del carbómero y/o el silicato proporcionan una composición de aditivo que es muy adecuada para su utilización como aditivo para una composición adhesiva en la producción de cartón ondulado.

65 En una realización de la presente invención, los intervalos de concentración especificados anteriormente para la concentración de metasilicato en la composición de aditivo que está en forma de una mezcla de polvo seco también se aplican a la composición de aditivo y/o la composición adhesiva que está en cualquier forma enumerada distinta

de la mezcla de polvo seco.

En una realización de la presente invención, la composición de aditivo y/o la composición adhesiva es acuosa y tiene un pH de, como máximo, 13,0, preferentemente, como máximo, 12,5, más preferentemente, como máximo, 12,0, aún más preferentemente, como máximo, 11,5, más preferentemente, como máximo, 11,0, incluso más preferentemente, como máximo, 10,5, aún más preferentemente, como máximo, 10,0, incluso más preferentemente, como máximo, 9,5, aún más preferentemente, como máximo, 9,0 o incluso mejor, como máximo, 8,5, incluso más preferentemente, como máximo, 8,0, y de la manera más preferente, como máximo, 7,5, y opcionalmente un pH de, como mínimo, 4, preferentemente, como mínimo, 5, más preferentemente, como mínimo, 6,0, incluso más preferentemente, como mínimo, 6,5 y de la manera más preferente, como mínimo, 6,8. Es importante recordar que el pH es una escala logarítmica, de modo que una reducción de una sola unidad en el pH, tal como de 12,5 a 11,5, representa una reducción de factor 10 en la concentración de base y, de este modo, una reducción de diez veces en la concentración de sosa cáustica.

Los solicitantes han descubierto que el propio carbómero puede afectar y reducir el punto de gelificación del almidón y/o la dextrina, de modo que se puede requerir menos base para obtener una reducción deseada del punto de gelificación. Esto aporta la ventaja de que se puede añadir menos o ninguna base a la composición adhesiva y/o a la composición de aditivo. Esta ventaja puede utilizarse hasta el punto preferente en que la base sólo se utiliza para compensar cualquier acidez que pueda haber introducido el carbómero y/o el silicato, y la composición adhesiva, y opcionalmente también la composición de aditivo, acaba teniendo un pH en cualquiera de los intervalos más estrechos especificados anteriormente, preferentemente en el intervalo de 6,8 a 7,2. Esto aporta la ventaja de que se puede proporcionar un adhesivo que sustancialmente no contiene sosa cáustica libre, y que, de este modo, se puede utilizar sin ninguna de las preocupaciones de toxicidad y/o salud asociadas con la presencia de sosa cáustica libre.

En una realización de la presente invención, la composición de aditivo y/o la composición adhesiva comprende además un compuesto que contiene boro o un compuesto que contiene circonio y/o hafnio y/o aluminio como alternativa al boro. Los solicitantes han descubierto que un compuesto que contiene circonio y/o hafnio y/o aluminio puede ser adecuado como alternativa al compuesto que contiene boro que se utiliza tan a menudo en el tipo de adhesivos descritos en el presente documento, y puede desempeñar una función similar a la del compuesto que contiene boro sin causar las preocupaciones asociadas con la utilización de boro.

Preferentemente, el compuesto que contiene boro se selecciona entre el grupo que consiste en ácido bórico, un poliborato de sodio o de potasio, en su forma hidratada o no hidratada, anhídrido bórico, metaborato de sodio o de potasio, preferentemente un tetraborato, pentaborato u octaborato de sodio, más preferentemente tetraborato de sodio decahidratado (bórax), aminoborato y mezclas de los mismos, más preferentemente un borato de amina.

Los solicitantes han descubierto que un compuesto de boro, si su presencia se considera aceptable, o su alternativa que contiene circonio, hafnio y/o aluminio, aporta la ventaja de un efecto de viscosidad por reacción con el almidón, un efecto de reducción del punto de gelificación y también puede tener un efecto plastificante. El compuesto que contiene boro o su alternativa puede mezclarse como un ingrediente seco con el carbómero y/o el silicato, de modo que se convierta en parte de la composición de aditivo como una mezcla o premezcla de polvo seco. Los solicitantes han descubierto, además, que el compuesto que contiene boro o su alternativa aumenta la pegajosidad de la composición adhesiva y también estabiliza el hinchamiento del compuesto adhesivo de almidón y/o dextrina, posible pero no necesariamente inducido por la presencia de una base fuerte.

Los inventores de la presente invención han descubierto que es ventajoso utilizar el compuesto que contiene boro o su alternativa como un granulado, en comparación con la utilización del mismo compuesto como un polvo. Los inventores de la presente invención han descubierto que es más fácil trabajar con el granulado y genera menos polvo en el taller. Esto permite mantener más limpio el taller y simplifica las disposiciones para asegurar una buena higiene industrial para el personal de operaciones. También se ha descubierto que las partículas de granulado se humedecen más fácilmente, de modo que el granulado se suspende más fácilmente.

Los inventores de la presente invención utilizan, preferentemente, una forma de granulado que tiene una distribución de tamaños de partícula que, al tamizar muestra, como máximo, el 20,00 % en peso de partículas que pasan a través de un tamiz con aberturas de 0,063 mm, más preferentemente, como máximo, el 10,00 % en peso, incluso más preferentemente, como máximo, el 6,00 % en peso y preferentemente, como máximo, el 4,00 % en peso. Adicionalmente, de forma preferente, como máximo, el 10,00 % en peso es retenido en un tamiz con aberturas de 1,000 mm, preferentemente, como máximo, el 6,00 % en peso, más preferentemente, como máximo, el 4,00 % en peso, típicamente incluso, como máximo, el 2,00 % en peso y, si se desea, no más del 1,00 % en peso. Preferentemente, como alternativa, se puede elegir un granulado con una especificación de tamiz que solo, como máximo, el 0,1 % en peso es retenido con un tamiz estándar de Estados Unidos No. 8 (abertura del tamiz de 2,38 m), más preferentemente, además, como máximo, el 2 % en peso con un tamiz estándar de Estados Unidos No. 20 (abertura del tamiz de 0,841 mm).

Los compuestos que contienen boro disponibles en el mercado y adecuados se pueden obtener, por ejemplo, de

Etimine SA, una filial de Eti Mine, también conocida como Eti Mine Works, una compañía turca, por ejemplo, con la marca registrada ENTIMADEN[®], y de Borax Company, una filial de Rio Tinto., un grupo internacional con centros de decisión en Gran Bretaña y en Australia. Borax Company puede utilizar para el ácido bórico la marca registrada Optibor[®] y ofrece compuestos que contienen boro con la anotación adicional SQ, por ejemplo, ácido bórico pero también tetraborato de potasio, que están particularmente destinados a la industria nuclear. En esta solicitud, los inventores de la presente invención prefieren utilizar un granulado más grande, tal como aquel según la especificación que utiliza el tamiz estándar de Estados Unidos No. 8 pero que contiene cantidades menores de impurezas particulares, tales como, por ejemplo, como máximo, 3,0 ppm de SO₄ y/o, como máximo, 0,4 ppm de Cl, y/o, como máximo, 2,0 ppm de Fe, siempre expresado en peso, y en particular aplicable al ácido bórico. Otros granulados de compuestos que contienen boro pueden comprender, si se desea, como máximo, 500 ppm de SO₄, preferentemente, como máximo, 350 ppm de SO₄, más preferentemente, como máximo, 70 ppm de SO₄, como máximo, 50 ppm de Cl, preferentemente, como máximo, 18 ppm de Cl, más preferentemente, como máximo, 10 ppm de Cl, y/o, como máximo, 10 ppm de Fe, preferentemente, como máximo, 7 ppm de Fe y, más preferentemente, como máximo, 6 ppm de Fe, siempre expresado en peso.

Los compuestos que contienen circonio y/o hafnio adecuados como alternativa a un compuesto que contiene boro se describen en las Patentes EP 3272825 A1 y US 2017/0114501 A1. Son adecuados, por ejemplo, sales básicas de circonio y/o hafnio. Son preferentes los carbonatos de circonio, en particular carbonato de sodio y circonio, carbonato de potasio y circonio (KZC) y carbonato de amonio y circonio (AZC), y mezclas de los mismos, más preferentemente AZC. En estos documentos se describen procedimientos adecuados para emplear estos compuestos en estas composiciones.

El compuesto que contiene boro o su alternativa se introduce, incluso más preferentemente, como un líquido. Formas adecuadas de boratos de amina son, por ejemplo, los boratos Diglycolamine[®] o DGA[®] Agent ofrecidos por la compañía Huntsman. Una forma líquida muy adecuada de boro es una solución acuosa de boratos de amina. Una forma adecuada de boratos de amina se puede obtener como Performax[®] CB6810 de la compañía Lubrizol, en la que se incorpora un sistema modificador de reología.

En una realización de la presente invención, la composición de aditivo y/o la composición adhesiva comprende además un dispersante adicional que se selecciona entre el grupo que consiste en carboximetilcelulosa (CMC), goma de celulosa, goma arábiga y goma xantana. Este compuesto puede actuar como un dispersante adicional, además del efecto del carbómero, y contribuir modificando aún más la viscosidad y/o espesando la composición cuando la composición está en forma de una composición acuosa, o se convierte a la misma. Se ha descubierto que la CMC se puede utilizar en combinación con el carbómero, y que un aditivo y/o una composición adhesiva, según la presente invención, que contiene CMC tiene, preferentemente, un pH de, como máximo, 10,0, más preferentemente, como máximo, de 9,0, para evitar una degradación de la CMC por una base fuerte, tal como NaOH.

En una realización de la presente invención, el aditivo y/o la composición adhesiva comprende, además, como mínimo, un ingrediente seleccionado entre el grupo que consiste en un agente de tensión superficial, un agente antiespumante, un inhibidor de la corrosión, un agente desincrustante, un agente de clarificación óptica, un fungicida, un bactericida, un colorante, un agente humectante, un modificador de la viscosidad, un modificador de la reología, un anticongelante, un disolvente, una carga y mezclas de los mismos. Estos ingredientes se pueden introducir en cualquier punto del proceso de la presente invención y en cualquiera de las composiciones intermedias que se describen, por ejemplo, como parte del aditivo, según la presente invención.

La adición de un agente de tensión superficial, tal como un surfactante, aporta la ventaja de una mejor y más rápida penetración del adhesivo en el papel o cartón y, de este modo, permite ejecutar el proceso a velocidades de línea más altas. Los surfactantes pueden ser aniónicos, catiónicos, no iónicos o zwitteriónicos. Es preferente utilizar un surfactante que sea de pH neutro o incluso ligeramente ácido. Es preferente que el surfactante sea de un tipo que provoque una baja formación de espuma. Es preferente utilizar un jabón líquido. En la industria son conocidos varios tipos adecuados, demasiados para enumerarlos.

Los agentes anticongelantes adecuados también son bien conocidos en la técnica. Estos evitan que las líneas de adhesivo se bloqueen por formación de hielo durante el invierno y/o en lugares fríos. Es preferente utilizar propilenglicol y/o etilenglicol, tales como los que se pueden obtener de Dow Chemical. Los agentes desincrustantes también son conocidos en la técnica. Aportan la ventaja de prevenir o reducir la sedimentación de sedimentos a base de calcio dentro del equipo adhesivo. Es preferente utilizar Baypure[®] DS100 que se puede obtener de Lanxess.

En la industria son conocidos muchos agentes antibacterianos adecuados, y son demasiados para enumerarlos.

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

Los plastificantes se utilizan ampliamente en composiciones adhesivas para controlar la fragilidad de la línea de pegamento y para regular la velocidad de secado. Los plastificantes comunes incluyen glicerina, glicoles, sorbitol, glucosa y azúcar. Estos tipos de plastificantes actúan como un agente higroscópico para disminuir la velocidad de

secado de la película. Los plastificantes a base de savia, poliglicoles y derivados del aceite sulfonado lubrican las capas dentro del adhesivo seco y, de este modo, imparten flexibilidad. La urea, el nitrato de sodio, el ácido salicílico y el formaldehído plastifican formando una solución sólida con el adhesivo seco.

Los productos químicos, tales como cloruro de calcio, urea, nitrato de sodio, tiourea, sales de guanidina, etc., se utilizan como licuadores para reducir la viscosidad o como humectantes para controlar el tiempo abierto y la velocidad de secado. Habitualmente, se añaden a aproximadamente un 5-20 % basándose en almidón seco o dextrina. Los estabilizadores de coloides, tales como jabones y cloruro de sodio, se utilizan a veces para retardar la tendencia a la retrogradación.

Además, la premezcla seca, sólida según la presente invención, comprende, además, un agente antiaglomerante, lo que aporta la ventaja de mantener la premezcla como una mezcla sólida fluida. Los agentes antiaglomerantes adecuados son bien conocidos en la técnica. Es preferente utilizar sílice, tal como HDK H15 de Wacker, Aerosil® u Orasil® m130 de Evonik Industries.

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

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

Las cargas minerales tales como arcilla de caolín, carbonato de calcio, dióxido de titanio, etc., se utilizan a menudo en los adhesivos de almidón y dextrina a concentraciones del 5-50 %. Estos se utilizan para reducir costes y controlar la penetración en sustratos porosos. Los agentes tixotrópicos, tales como bentonita, también se utilizan a menudo en ciertas aplicaciones para controlar la viscosidad.

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

La composición adhesiva, según la presente invención, puede contener, además, un agente de clarificación óptica, para permitir controlar la calidad de la composición adhesiva utilizando radiación UV. El agente de clarificación óptica también puede ser un agente fluorescente, posiblemente un agente fluorescente a la luz UV azul pero preferentemente amarillo verdoso, que permite detectar, bajo una longitud de onda específica de luz UV, la presencia de la composición adhesiva y asegurar que el adhesivo está donde debería estar sin importar qué tipo de material se utilizó para crear el artículo. Esto permite a los productores de, por ejemplo, cartón y envases utilizar equipos con sensores integrados y mecanismos de detección por cámaras para rastrear y ajustar la aplicación de adhesivo en tiempo real. El agente fluorescente y la composición adhesiva que lo contiene pueden cumplir los requisitos de seguridad alimentaria. Son preferentes los agentes fluorescentes a la luz UV de color amarillo verdoso porque siguen siendo fácilmente detectables en presencia de altos niveles de blanqueadores ópticos, a diferencia de sus homólogos de luz UV azules.

En una realización de la presente invención, la composición de aditivo y/o la composición adhesiva comprende, además, un surfactante, preferentemente un surfactante no iónico, más preferentemente un derivado de alcohol graso, más preferentemente el alcohol graso que tiene una longitud de cadena de hidrocarburo en el intervalo de 10-24, siendo preferentemente el derivado un alcoxilato que tiene un grado promedio de alcoxilación en el intervalo de 3-20, siendo preferentemente el alcoxilato un etoxilato o un propoxilato, y siendo más preferentemente el surfactante un éster de fosfato de etoxilato de alcohol graso. Los solicitantes han descubierto que un surfactante según lo prescrito aporta la ventaja de que el aditivo y/o la composición adhesiva, pero en particular el aditivo, pueden alcanzar el estado de una composición acuosa homogénea.

En una realización de la presente invención, la composición de aditivo y/o la composición adhesiva comprende, además, una base fuerte, preferentemente NaOH o KOH, más preferentemente KOH. La presencia de una base fuerte, si se considera aceptable, puede aportar la ventaja de reducir el punto de gelificación del compuesto adhesivo, por ejemplo, almidón o dextrina, lo que permite reducir los requisitos de energía del proceso y/o permitir

operar a mayores velocidades de procesamiento. Los solicitantes han descubierto que la presencia de una base también puede contribuir a evitar la precipitación de silicato a pH ácido. La base también puede servir para neutralizar cualquier acidez que pueda haber sido introducida por otro ingrediente o junto con el mismo, tal como por el carbómero y/o el surfactante o con los mismos, por ejemplo, debido a un exceso de ácido fosfórico en el surfactante éster de fosfato de etoxilato de alcohol graso.

En una realización de la presente invención, la composición de aditivo y/o la composición adhesiva comprende, además, como mínimo, un miembro de la clase de la "urea" de compuestos químicos, por ejemplo, carbamida o urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), peróxido de carbamida o peróxido de urea ($\text{CH}_6\text{N}_2\text{O}_3$), alantoína o glioxildureida ($\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3$) e hidantoína o glicolilurea (un compuesto heterocíclico con la fórmula $\text{CH}_2\text{-CO-NH-CO-NH}$), más preferentemente carbamida. Los solicitantes han descubierto que la introducción de un miembro de la clase de la "urea" de compuestos químicos, en particular de carbamida o la propia urea, presenta la ventaja de aportar un agente de reticulación adicional para el compuesto adhesivo, en particular de almidón, alcohol polivinílico y/o dextrina. En el contexto de la presente invención, la clase de la "urea" de compuestos químicos incluye toda la familia de compuestos enumerados en la Patente US 5858549.

En una realización de la presente invención, la composición de aditivo y/o la composición adhesiva comprende, además, un agente secuestrante, también llamado un "agente quelante" o un "agente complejante", es decir, un compuesto que es capaz de formar un complejo con Ca y/o Mg, en una forma acuosa del aditivo y/o en una forma acuosa de la composición adhesiva, según la presente invención. Preferentemente, el agente secuestrante se selecciona entre el grupo que consiste en trifosfato de sodio, ácido 1-hidroxietano 1,1-difosfónico (HEDP), ácido amino-tris(metilenfosfónico) (ATMP), ácido etilendiamino tetra(metilenfosfónico) (EDTMP), ácido hexametileno diamino tetra(metilenfosfónico) (HDTMP), ácido dietilentriamino penta(metilenfosfónico) (DTPMP), ácido cítrico, ácido glucónico, EDTA y zeolitas, más preferentemente ácido hidroxietano 1,1-difosfónico (HEDP). Este ingrediente aporta la ventaja de que alivia cualquier problema que pueda ser causado por la presencia de metales más pesados y/o de mayor valencia en una solución acuosa, más típicamente por Ca y/o Mg.

En una realización de la presente invención, la composición adhesiva comprende una cantidad de la composición de aditivo, según la presente invención. Los solicitantes han descubierto que la inclusión de una cantidad de la composición de aditivo es una forma muy adecuada y cómoda de aportar los efectos técnicos deseados a la composición adhesiva.

En una realización de la presente invención, la composición adhesiva está en forma de un kit en partes en el que el carbómero y el metasilicato están juntos en una parte del kit, opcionalmente en una parte de mezcla de polvo seco. Los solicitantes han descubierto que esta es una forma muy adecuada de proporcionar los ingredientes necesarios para obtener los efectos buscados con la presente invención.

En una realización de la presente invención, la composición adhesiva comprende agua. Aunque la composición adhesiva se puede proporcionar en forma de una mezcla seca, la forma de una composición acuosa, por ejemplo, al mezclar la composición adhesiva de mezcla seca en una cantidad adecuada de agua, es fácil de aplicar sobre un sustrato y aporta la ventaja de que la composición adhesiva puede comenzar a penetrar fácilmente en el sustrato, de modo que se posiciona fácilmente para establecer la unión adhesiva deseada.

En una realización de la presente invención, la composición adhesiva comprende el carbómero en una concentración en el intervalo de 5 ppm en peso al 6,0 % en peso, preferentemente, como mínimo, 50 ppm en peso, más preferentemente, como mínimo, 500 ppm en peso, incluso más preferentemente, como mínimo, 750 ppm en peso, aún más preferentemente, como mínimo, 900 ppm en peso, más preferentemente, como mínimo, el 0,1 % en peso, preferentemente, como mínimo, el 0,2 % en peso, más preferentemente, como mínimo, el 0,5 % en peso, incluso más preferentemente, como mínimo, el 1,0 % en peso, preferentemente, como mínimo, el 2,0 % en peso, más preferentemente, como mínimo, el 3 % en peso, incluso más preferentemente, como mínimo, el 4 % en peso, preferentemente, como mínimo, el 5 % en peso. Opcionalmente, la composición adhesiva comprende el carbómero en una concentración de, como máximo, el 5 % en peso, preferentemente, como máximo, el 4 % en peso, más preferentemente, como máximo, el 3 % en peso, incluso más preferentemente, como máximo, el 2 % en peso, preferentemente, como máximo, el 1,0 % en peso, más preferentemente, como máximo, el 0,75 % en peso, incluso más preferentemente, como máximo, el 0,50 % en peso, preferentemente, como máximo, el 0,45 % en peso. Los solicitantes han descubierto que el cumplimiento de estos límites de concentración aporta fácilmente los efectos técnicos, las propiedades y las propiedades de rendimiento deseados a la composición adhesiva, según la presente invención.

La presencia del carbómero en la composición puede determinarse mediante espectrometría infrarroja (IR), y con el desarrollo de una curva de calibración adecuada, este procedimiento puede hacerse adecuado para una determinación cuantitativa de la cantidad de carbómero presente en la composición. Es preferente utilizar un espectrómetro FT-IR Spectrum 100 de Perkin Elmer, con un accesorio de muestreo ATR universal

En una realización de la presente invención, la composición adhesiva comprende el metasilicato en una concentración en el intervalo del 0,01 % en peso al 15 % en peso. Preferentemente, la composición adhesiva, según

la presente invención, comprende el silicato en una concentración de preferentemente, como mínimo, el 0,05 % en peso o 500 ppm en peso, más preferentemente, como mínimo, el 0,10 % en peso, preferentemente, como mínimo, el 0,2 % en peso, más preferentemente, como mínimo, el 0,5 % en peso, incluso más preferentemente, como mínimo, el 1,0 % en peso, y opcionalmente, como máximo, el 12,5 % en peso, preferentemente, como máximo, el 10,0 % en peso, más preferentemente, como máximo, el 7,5 % en peso, incluso más preferentemente, como máximo, el 5,0 % en peso, preferentemente, como máximo, el 4,0 % en peso, más preferentemente, como máximo, el 3,0 % en peso, incluso más preferentemente, como máximo, el 2,5 % en peso, preferentemente, como máximo, el 2,0 % en peso, más preferentemente, como máximo, el 1,5 % en peso, preferentemente, como máximo, el 1,0 % en peso, más preferentemente, como máximo, el 0,90 % en peso, incluso más preferentemente, como máximo, el 0,80 % en peso, preferentemente, como máximo, el 0,70 % en peso, más preferentemente, como máximo, el 0,60 % en peso, incluso más preferentemente, como máximo, el 0,50 % en peso, preferentemente, como máximo, el 0,40 % en peso, más preferentemente, como máximo, el 0,35 % en peso.

Los solicitantes han descubierto que las concentraciones prescritas del carbómero y/o el silicato proporcionan una composición adhesiva que es muy adecuada en la producción de cartón ondulado y aporta los efectos técnicos, las propiedades y las propiedades de rendimiento deseados según la presente invención.

En una realización de la presente invención, la composición adhesiva es una composición acuosa y comprende, como mínimo, el 7 % en peso y, como máximo, el 30 % en peso, basándose en la composición total, de componente adhesivo. En una realización, la composición adhesiva, según la presente invención, comprende, como máximo, el 29,5 % en peso, basándose en la composición adhesiva total, de componentes adhesivos, preferentemente, como máximo, el 29,0 % en peso, más preferentemente, como máximo, el 28,5 % en peso, incluso más preferentemente, como máximo, el 28,0 % en peso, aún más preferentemente, como máximo, el 27,5 % en peso, más preferentemente, como máximo, el 27,0 % en peso, incluso más preferentemente, como máximo, el 26,5 % en peso, aún más preferentemente, como máximo, el 26,0 % en peso, más preferentemente, como máximo, el 25,5 % en peso, incluso más preferentemente, como máximo, el 25,0 % en peso, más preferentemente, como máximo, el 24,5 % en peso e incluso más preferentemente, como máximo, el 24,0 % en peso. Los solicitantes han descubierto que, cuando la concentración de componentes adhesivos está por debajo de estos límites, la unión adhesiva que se forma es más fuerte y más fiable, en particular con los sustratos más adsorbentes, y esto sorprende en vista de la menor cantidad de componentes adhesivos en la composición. Los solicitantes creen que esta ventaja se debe a un compromiso mejorado entre una penetración suficiente del adhesivo en el sustrato y una eliminación suficientemente rápida del agua de la unión adhesiva.

En otra realización, la composición adhesiva, según la presente invención, comprende, como mínimo, el 8,0 % en peso, basándose en la composición adhesiva total, de componentes adhesivos, preferentemente, como mínimo, el 10,0 % en peso, más preferentemente, como mínimo, el 11,0 % en peso, incluso más preferentemente, como mínimo, el 12,0 % en peso, aún más preferentemente, como mínimo, el 13,0 % en peso, más preferentemente, como mínimo, el 14,0 % en peso, incluso más preferentemente, como mínimo, el 15,0 % en peso, aún más preferentemente, como mínimo, el 16,0 % en peso, más preferentemente, como mínimo, el 17,0 % en peso, incluso más preferentemente, como mínimo, el 18,0 % en peso, aún más preferentemente, como mínimo, el 19,0 % en peso, más preferentemente, como mínimo, el 20,0 % en peso, incluso más preferentemente, como mínimo, el 21,0 % en peso, aún más preferentemente, como mínimo, el 22,0 % en peso. Los solicitantes han descubierto que, cuando la concentración de componentes adhesivos está por encima de estos límites, la unión adhesiva que se forma también es más fuerte y más fiable, en particular con los sustratos más adsorbentes. Los solicitantes creen que esta ventaja se debe a la mayor presencia de componentes adhesivos y una menor presencia de agua, lo que también mejora el compromiso entre una penetración suficiente pero no excesiva del adhesivo en el sustrato y una eliminación suficientemente rápida del agua de la unión adhesiva, lo que conduce a una mayor presencia de componente adhesivo en la ubicación deseada de la unión adhesiva, después de la eliminación del agua por evaporación. Una mayor presencia de componente adhesivo también aporta la ventaja de un requisito de energía reducido del proceso porque se necesita evaporar menos agua.

En una realización de la presente invención, la composición adhesiva es una composición acuosa y comprende almidón, y más del 91,0 % en peso de todos los almidones en la composición están en forma insoluble en agua fría. Es preferente en la composición adhesiva, según la presente invención, que, como mínimo, el 92,0 % en peso de todos los almidones en la composición estén en una forma insoluble en agua fría, es decir, presentes como almidón no gelatinizado y/o perla. Más preferentemente, como mínimo, el 93,0 %, incluso más preferentemente el 94,0 %, aún más preferentemente, como mínimo, el 95,0 %, más preferentemente, como mínimo, el 96,0 %, incluso más preferentemente, como mínimo, el 97,0 %, aún más preferentemente, como mínimo, el 98,0 %, incluso más preferentemente, como mínimo, el 99,0 % y de la manera más preferente tanto como, como mínimo, el 99,9 % en peso del almidón está presente como almidón perla o no gelatinizado. En una realización preferente sin ningún almidón gelatinizado, se puede prescindir por completo de la etapa del proceso para preparar primero un portador viscoso para el adhesivo, tal como en el proceso de Stein-Hall, lo que aporta una simplificación significativa del proceso. Es preferente que esta característica se aplique a todas las composiciones adhesivas, según la presente invención, que contienen almidón, por tanto también a aquellas composiciones que están esencialmente libres de boro. La ventaja es que el almidón gelatinizado es altamente propenso al crecimiento microbiológico, desarrollando un olor desagradable, mientras que el almidón perla no es o es poco susceptible a este fenómeno no deseado.

Cuanto mayor sea la proporción del almidón perla en la composición, con respecto al almidón total, mayor será la estabilidad bacteriológica de la composición, según la presente invención. Se ha descubierto que las composiciones en las que esencialmente nada de almidón está gelatinizado se caracterizan por una estabilidad muy alta en términos de muchas de sus características, tales como viscosidad, poder adhesivo, etc., incluyendo el olor. Esta ventaja es particularmente beneficiosa cuando se utiliza harina como fuente de almidón.

En una realización de la presente invención, la composición adhesiva contiene almidón y, como mínimo, parte del almidón está presente como harina. Los solicitantes han descubierto que en las composiciones adhesivas de la presente invención, el almidón también se puede proporcionar en una forma menos pura, tal como la harina obtenida del procesamiento en seco de materias primas naturales, como se explicó anteriormente. La harina es una materia prima mucho más barata en comparación con el almidón producido a partir del proceso húmedo. Las composiciones adhesivas pueden así producirse a partir de materias primas que están más fácilmente disponibles y son mucho más económicas en comparación con los adhesivos convencionales basados en almidón puro. En vista del alto consumo de adhesivo, esta ventaja es de gran importancia para el consumidor de adhesivo, tal como el productor de cartón ondulado.

La utilización de harina como fuente de almidón es particularmente adecuada con composiciones que tienen un pH que no es demasiado fuertemente alcalino, preferentemente, como máximo, 10,0, más preferentemente, como máximo, 9,0 e incluso más preferentemente, como máximo, 8,0. Sin pretender vincularse con esta teoría, se cree que cualquier proteína presente en la harina puede reaccionar con bases fuertes, tales como NaOH, y, por tanto, dar como resultado una composición adhesiva que puede no ser adecuadamente estable y/o ser vulnerable al ataque bacteriológico.

En una realización de la presente invención, la composición adhesiva es una composición acuosa y tiene, como mínimo, una de las siguientes características:

- (i) un punto de gelificación de, como máximo, 70 °C,
- (ii) una lectura del refractómetro en °Brix de, como máximo, el 15 %,
- (iii) una viscosidad Brookfield a 25 °C en el intervalo de 200 a 2.000 mPa.s, medida en un aparato Brookfield RV con husillo 4 a una velocidad de 150 rpm para la composición adhesiva nueva, y
- (iv) una proporción de la viscosidad medida como en (iii) a una velocidad de husillo de 1 rpm dividida por la viscosidad medida a una velocidad de husillo de 150 rpm de, como mínimo, 5,00.

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

Preferentemente, la composición adhesiva de la presente invención tiene una lectura del refractómetro en °Brix de, como máximo, el 15 %, preferentemente, como máximo, el 14 %, más preferentemente, como máximo, el 13 %, incluso más preferentemente, como máximo, el 12 %. Es preferente que la lectura del refractómetro sea lo más baja posible, preferentemente, como máximo, el 10 %, más preferentemente, como máximo, el 7 % o incluso el 5 %, incluso más preferentemente, como máximo, el 3 % o incluso el 1 % y de la manera más preferente el 0 %.

En una realización, la composición adhesiva, según la presente invención, tiene una viscosidad a 25 °C en el intervalo de 200 a 2000 mPa.s o centiPoise (cP), medida en un viscosímetro Brookfield con husillo 4 y a una velocidad de husillo de 150 revoluciones por minuto (rpm). Esta viscosidad medida a 150 rpm está, preferentemente, en el intervalo de 250 a 1500 cP, más preferentemente en el intervalo de 370 a 1.250 cP y de la manera más preferente en el intervalo de 500 a 1000 cP.

Preferentemente, la viscosidad de la composición adhesiva a una velocidad de husillo de 1 rpm está en el intervalo de 3000 a 60000 mPa.s, más preferentemente, como mínimo, 5000 mPa.s, incluso más preferentemente, como mínimo, 10000 mPa.s, aún más preferentemente, como mínimo, 12000 mPa.s.

En una realización, la viscosidad de la composición adhesiva, según la presente invención, aumenta fuertemente cuando la cantidad de esfuerzo cortante aplicado se reduce a valores bajos. Como tal, la proporción de la viscosidad de la composición adhesiva, según la presente invención, medida en un viscosímetro Brookfield con husillo 4 a 25 °C y expresada en mPa.s o cP, y que se mide a una velocidad de husillo de 1 rpm (cizalladura baja) dividida por la viscosidad medida a una velocidad de husillo de 150 rpm (cizalladura alta) es preferentemente, como mínimo, 5,00, preferentemente, como mínimo, 7,0, más preferentemente, como mínimo, 10,0, incluso más preferentemente,

como mínimo, 12,0 o incluso 15,0, incluso más preferentemente, como mínimo, 20,0. Cuanto mayor sea esta proporción, mejor será la diferencia en el comportamiento del adhesivo entre donde se aplica al rodillo aplicador por medio de una cuchilla o un rodillo doctor y donde se aplica a las puntas de las ondulaciones, en comparación con donde las ondulaciones se separan del rodillo aplicador y, de este modo, donde se puede minimizar o evitar la aparición de hilado y otros fenómenos no deseados. Con una proporción alta, se puede preparar un adhesivo que, en comparación con los adhesivos de Stein-Hall convencionales, tiene una viscosidad más baja a alta cizalladura y, de este modo, permite operar a velocidades de línea más altas, mientras que se debe aplicar menos adhesivo debido a que se evitan los efectos indeseables en condiciones de baja cizalladura, principalmente donde las ondulaciones se separan del rodillo aplicador, tales como el hilado y la "absorción capilar".

Los solicitantes han descubierto que el propio carbómero puede afectar y reducir el punto de gelificación del almidón y/o la dextrina, de modo que se puede requerir menos base para obtener la reducción deseada del punto de gelificación. Esto aporta la ventaja de que se puede añadir menos o ninguna base a la composición. Esta ventaja se puede utilizar hasta el punto preferente en el que la base solo se utiliza para compensar cualquier acidez que pueda haber sido introducida por el carbómero, y la composición adhesiva termina con un pH en cualquiera de los intervalos más estrechos especificados anteriormente, preferentemente en el intervalo de 6,8 a 7,2. Esto aporta la ventaja de que se puede proporcionar un adhesivo que sustancialmente no contiene sosa cáustica libre y que, por tanto, se puede utilizar sin ninguna de las preocupaciones de toxicidad y/o salud asociadas con la sosa cáustica libre.

Se ha descubierto, además, que el carbómero, incluso en las bajas concentraciones que se utilizan en el contexto de la presente invención, aporta resistencia al agua a las composiciones adhesivas a base de almidón y/o dextrina de la presente invención, se cree que esto se debe a una reacción del carbómero con el almidón y/o la dextrina. Esto aporta la ventaja de que la composición adhesiva a base de almidón de la presente invención requiere menos resina resistente al agua para cumplir con los requisitos de un adhesivo resistente al agua, tales como, por ejemplo, los requeridos por la norma NFAQ 03.042.

En una realización, la composición adhesiva, según la presente invención, está sustancialmente libre de boro o de un compuesto que contiene boro y/o sustancialmente libre de NaOH libre. La expresión "sustancialmente libre" en este contexto significa que cualquier presencia de estos compuestos está por debajo de un nivel en el que puede generar preocupación para el consumidor y/o para el legislador. La presencia del compuesto particular puede determinarse utilizando el procedimiento analítico que se utilizó o prescribió en el contexto de la preocupación particular. Los procedimientos analíticos adecuados para medir el contenido de boro y/o el NaOH libre son bien conocidos en la técnica.

En una realización de la presente invención, el procedimiento de preparación del aditivo comprende, además, mezclar, como mínimo, uno de los ingredientes adicionales como se especifica, además del carbómero y el metasilicato. El ingrediente adicional se puede mezclar con, como mínimo, uno del carbómero y el metasilicato antes de que estos últimos se mezclen entre sí, o el ingrediente adicional se puede mezclar con la mezcla preparada del carbómero y el metasilicato.

En una realización de la presente invención, la mezcla del carbómero y el silicato es una mezcla de polvo seco. La mezcla del, como mínimo, un ingrediente adicional se puede realizar mezclando entre sí los ingredientes como componentes secos, preferentemente como polvo, pero algunos de los ingredientes se pueden introducir, preferentemente, como un granulado, por ejemplo, el compuesto que contiene boro. Algunos de los ingredientes pueden introducirse como un líquido, por ejemplo, una solución acuosa, y durante la mezcla se absorben completamente en las partículas de otros ingredientes granulados, de modo que la mezcla aún puede resultar en forma de un producto de mezcla de polvo seco.

En una realización de la presente invención, el procedimiento de preparación de la composición de aditivo y/o la composición adhesiva comprende, además, la etapa de disolver el carbómero en agua, preferentemente en condiciones de alta cizalladura. Esta etapa puede realizarse en el carbómero solo y seguirse introduciendo el silicato y otros ingredientes deseados en el producto final en varias etapas posteriores. La etapa de disolver el carbómero también se puede realizar en una mezcla seca del carbómero con, como mínimo, uno de los otros ingredientes deseados y/o esenciales. La mezcla del carbómero en forma de polvo en una solución acuosa se realiza, preferentemente, en condiciones de alta cizalladura, con un mezclador de alta cizalladura. Los tipos industriales adecuados de mezcladores de alta cizalladura son bien conocidos en la industria. En el laboratorio, es preferente utilizar un mezclador de alta cizalladura IKA magic LAB. El carbómero también se puede obtener como una dispersión líquida. La mezcla del carbómero como una dispersión líquida en otro líquido se realiza, preferentemente, sin aplicar una alta cizalladura, sino con un mezclador lento, de modo que se minimice la formación de espuma y se reduzca el riesgo de formar una espuma batida.

En una realización de la presente invención, el procedimiento de preparación de la composición de aditivo y/o la composición adhesiva comprende, además, la etapa de añadir un compuesto que contiene boro y/o una alternativa adecuada, preferentemente un compuesto que contiene boro y/o su alternativa como se especifica en otra parte en este documento, más preferentemente un aminoborato.

El compuesto que contiene boro o su alternativa se puede introducir como un componente seco y se puede mezclar para formar una mezcla de polvo seco como producto de la mezcla. El compuesto que contiene boro o su alternativa también puede ponerse en suspensión por medio del carbómero, según la presente invención. Lo más adecuado es preparar primero un gel que contiene carbómero en agua en una concentración en el intervalo del 0,5-6 % en peso, preferentemente el 1-5 % en peso y más preferentemente el 2-4 % en peso, típicamente utilizando un mezclador de alta cizalladura. En 1000 kg de este gel se puede suspender un compuesto que contiene boro o su alternativa, tal como de 100 a 2000 kg de bórax, preferentemente de 400 a 1800 kg de bórax, más preferentemente de 500 a 1500 kg de bórax, incluso más preferentemente de 550 a 1000 kg de bórax. El compuesto que contiene boro o su alternativa puede añadirse durante la mezcla simple, o puede añadirse durante la preparación del gel en el mezclador de alta cizalladura. Se puede aplicar el mismo procedimiento para introducir el silicato, aunque el silicato también se puede introducir como una solución acuosa. La suspensión resultante obtenida puede ser adecuada como aditivo para añadir boro o su alternativa a un adhesivo de Stein-Hall convencional o sus variantes, así como a la composición adhesiva, según la presente invención.

En una realización de la presente invención, la utilización de la composición de aditivo es para mejorar el rendimiento adhesivo de una composición adhesiva que comprende, como mínimo, uno de almidón, dextrina y alcohol polivinílico. Los principales efectos buscados para la utilización de la composición de aditivo, según la presente invención, en una composición adhesiva son mejorar la pegajosidad del adhesivo, su penetración en el sustrato poroso y su retención de agua, como se explicó anteriormente.

En una realización del procedimiento, según la presente invención, para preparar la composición adhesiva, la mezcla del carbómero y el silicato es una mezcla de polvo seco. Los solicitantes han descubierto que el carbómero y el silicato se mezclan entre sí, preferentemente, en forma concentrada como polvos secos, formando así una mezcla de polvo seco. Se descubrió que este modo de operación evita cualquier problema de posible interacción entre el carbómero y el silicato a altas concentraciones en una solución, lo que potencialmente podría ocurrir cuando el procedimiento de preparación de la composición adhesiva comprendiera una etapa de formación de una composición acuosa que comprende el carbómero y el silicato. el silicato en altas concentraciones.

En una realización de la presente invención, el procedimiento de preparación de la composición adhesiva comprende la etapa de añadir la composición de aditivo, según la presente invención. Los solicitantes han descubierto que el aditivo proporciona una fuente muy adecuada de muchos de los ingredientes deseados en la composición adhesiva. La adición del aditivo es, de este modo, una forma muy cómoda de introducir carbómero y silicato en la composición adhesiva y, si se desea, también una serie de otros ingredientes opcionales de la composición adhesiva.

En una realización de la utilización de la composición adhesiva, según la presente invención, para producir un artículo que comprende el sustrato y la unión adhesiva, el artículo se selecciona entre el grupo que consiste en cartulina o cartón laminado no ondulado u ondulado, cartón, cartón ondulado, opcionalmente en forma de un tubo o un tubo enrollado, y un recipiente o recipiente de envasado que comprende cartón o cartón ondulado.

El procedimiento, según la presente invención, para producir un artículo puede comprender, además, la producción de cartulina o cartón ondulado laminado, que comprende opcionalmente una pluralidad de capas superpuestas de cartulina o cartón ondulado conectadas entre sí por hojas de papel planas intermitentes, con lo que una cantidad de la composición adhesiva descrita anteriormente se aplica a la parte superior de las ondulaciones, después de lo cual las capas se adhieren entre sí bajo presión.

Los solicitantes han descubierto que la composición adhesiva, según la presente invención, reduce el riesgo de deformación del sustrato, en particular las ondulaciones del cartón/cartulina. El solicitante cree que esta ventaja es aportada por una menor capacidad de penetración del adhesivo en el sustrato. En su opinión, la disminución de la penetración del adhesivo debería permitir ahorrar en la cantidad de adhesivo aplicado, limitando así la cantidad de agua que entra en contacto con el sustrato y limitando así la cantidad de agua que penetra en el sustrato.

El solicitante ha descubierto que esta ventaja se obtiene por el comportamiento reológico mejorado aportado principalmente por el carbómero. Esto aporta una viscosidad reducida en el momento de la aplicación, de modo que se puede aplicar una cantidad menor y una capa más delgada de adhesivo a las ondulaciones. Con una capa más delgada aplicada, se reduce la cantidad de agua que entra en contacto con el sustrato y penetra en el mismo, reduciendo así los requisitos de energía para evaporar el agua que, en el transcurso del proceso de laminación, penetra en la cartulina ondulada. La penetración de agua reducida también minimiza el riesgo de deformación de la cartulina/cartón ondulado, así como de los revestimientos planos. El solicitante descubrió, además, que, preferentemente, la viscosidad de la composición adhesiva después de la aplicación debería ser suficientemente alta para asegurar una buena adhesión.

La presencia del carbómero permite cumplir tanto con los requisitos de una viscosidad suficientemente baja en el momento de la aplicación como de una viscosidad suficientemente alta en el momento de efectuar la adhesión, ya que este aporta propiedades pseudoplásticas y es capaz de impartir este comportamiento pseudoplástico a la

composición adhesiva que lo contiene, incluso cuando está presente en una baja concentración en la composición adhesiva solamente. Con la composición adhesiva, según la presente invención, la viscosidad cambia fuertemente con las fuerzas de cizalladura que se le aplican. En particular, la composición adhesiva de la presente invención tiene el efecto de que

5 ▪ Muestra una viscosidad reducida cuando se aplica sobre la cartulina/cartón ondulado, con lo que se puede minimizar la cantidad aplicada.
 10 ▪ tan pronto como la composición adhesiva se ha aplicado a las ondulaciones, se produce un aumento casi instantáneo de la viscosidad que impide que el adhesivo se escurra y asegura una buena adhesión. La mayor viscosidad a bajo esfuerzo de cizalladura se restablece prácticamente inmediatamente después de la eliminación de las fuerzas de cizalladura, como consecuencia de lo cual se minimiza la penetración del adhesivo en el cartón/cartulina. La penetración reducida del adhesivo reduce la penetración del agua. Esto tiene como consecuencia que se pueden minimizar los requisitos de energía para evaporar el agua que penetró, de modo que se puede obtener una cartulina/cartón con una resistencia mejorada y se puede reducir la tendencia a la duración de la cartulina, haciendo así que la cartulina esté disponible para su posterior procesamiento después de un tiempo de secado mucho más corto. Por otro lado, la viscosidad es tal que se asegura una penetración de agua suficiente para minimizar el riesgo de formación de grietas en la cartulina/cartón.

20 El solicitante también ha observado que la viscosidad de la composición adhesiva puede aumentar y disminuir de forma reversible. Por tanto, cualquier adhesivo que no haya sido transferido del aplicador a la superficie del cartón sino que haya permanecido en el aplicador, puede reciclarse y reutilizarse sin que esto afecte negativamente a la fuerza del adhesivo o a su viscosidad. El solicitante ha observado, además, que la composición adhesiva muestra una mejor afinidad por el cartón/cartulina y proporciona una adhesión mejorada, así como una capacidad de impresión mejorada de la superficie en comparación con las composiciones adhesivas de la técnica anterior. Las composiciones adhesivas convencionales de la técnica anterior controlan la viscosidad de la composición adhesiva controlando la gelificación del almidón en la composición. Sin embargo, la gelificación es un proceso irreversible. Una vez gelificada, la composición adhesiva típicamente no se puede reutilizar y pierde sus propiedades adhesivas. Con la presente invención, la viscosidad de la composición adhesiva puede controlarse independientemente del proceso de gelificación.

30 En una realización de, como mínimo, uno de los kits en partes, según la presente invención, el carbómero en el kit en partes está en una forma seleccionada entre el grupo que consiste en un polvo, un gel y una solución. Los solicitantes han descubierto que estas formas alternativas del carbómero son muy adecuadas para formar parte de un kit en partes, porque estas formas se pueden emplear fácilmente para preparar el producto para el que está destinado el kit en partes. Los solicitantes prefieren que el carbómero se prepare como un gel y/o como una solución porque esto aporta la ventaja al usuario del kit en partes de que no requiere una etapa que utiliza mezcla de alta cizalladura para formar un gel del carbómero.

40 En una realización de, como mínimo, uno de los kits en partes, según la presente invención, el silicato está en una forma seleccionada entre el grupo que consiste en un polvo, un cristal, una solución y un gel. Los solicitantes han descubierto que estas formas alternativas del silicato son muy cómodas y fácilmente utilizables para preparar el producto para el que está destinado el kit en partes.

45 En una realización de, como mínimo, uno de los kits en partes, según la presente invención, el carbómero y el silicato están en forma de polvo seco, estando preferentemente el carbómero y el silicato juntos en una mezcla de polvo seco. Los solicitantes han descubierto que esto aporta la ventaja de una gran comodidad, un bajo volumen para una gran presencia de ingredientes activos, al tiempo que evita cualquier posible problema de compatibilidad que pueda surgir cuando el carbómero y el silicato se llevan a una solución acuosa a altas concentraciones.

50 EJEMPLOS

La presente invención se ilustra, a continuación, mediante los siguientes ejemplos que describen realizaciones específicas de la presente invención como se define en las reivindicaciones adjuntas.

55 EJEMPLO 1: PREPARACIÓN DE UN ADITIVO

Se preparó una cantidad de 100 litros de aditivo, según la siguiente receta:

Ingredientes	% en peso	Cantidades (kg)
Agua	58,700	69,559
Ácido hidroxietano 1,1-difosfónico	0,300	0,356
KOH (50 % en peso de concentración)	7,000	8,295
Éster de fosfato de etoxilato de alcohol graso	7,000	8,295
Urea	13,500	15,998
Metasilicato de sodio	13,500	15,998

El ácido hidroxietano 1,1-difosfónico (HEDP) se obtuvo como una solución al 60 % en peso de la compañía BASF. El éster de fosfato de etoxilato de alcohol graso se obtuvo como Lutensil® A-EP en forma líquida, también de la compañía BASF. El metasilicato de sodio se obtuvo como el pentahidrato ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) en un producto puro cristalino sólido blanco de la compañía BRENNTAG. Su proporción molar ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) estaba en el intervalo de 1,01-1,05. El hidróxido de potasio (KOH) se obtuvo como una solución al 50 % en peso de concentración en agua de la compañía BRENNTAG. La solución tenía una densidad de aproximadamente 1,512 kg/litro. La urea (también conocida como carbonildiamida) se obtuvo como un producto sólido puro en forma de perlas blancas de la compañía BRENNTAG.

Se siguió el siguiente procedimiento para obtener el aditivo. Se mezclaron y disolvieron en la cantidad prescrita de agua con agitación simple el HEDP y la solución de KOH hasta homogeneidad. Posteriormente se añadió el Lutensit A-EP lentamente con agitación hasta homogeneidad. Posteriormente se añadieron la urea y el metasilicato de sodio y se agitaron hasta disolución completa, para formar el aditivo.

El aditivo tenía un pH de 13,2, una densidad a 20 °C de 1,185 kg/dm³, un contenido de sólidos secos que da como resultado 34,30 °Brix y una viscosidad a 20 °C de 1 mPa.s medida con un aparato Brookfield LVT (LVT = Tipo de baja viscosidad, *low viscosity type*), husillo estándar #1 a 60 rpm.

EJEMPLO 2: PREPARACIÓN DE UNA COMPOSICIÓN ADHESIVA

Se preparó una cantidad total de 1.000 kg de composición adhesiva mezclando entre sí un gel de base acuosa que contenía 5 kg de carbómero, 250 kg de almidón de maíz perla y 40 kg del aditivo obtenido del ejemplo 1.

El carbómero utilizado en este ejemplo se obtuvo como Carbopol® 691 de la compañía Lubrizol Active Materials (EE. UU.).

La composición adhesiva obtenida se puso a prueba en el laboratorio para determinar el rendimiento y proporcionó una mejor pegajosidad, tensión superficial, retención de agua y penetración en el papel.

Se podrían obtener resultados similares utilizando Carbopol® 674, 941, 980 o 981, o Floset™ TH 505 en sustitución del Carbopol® 691 utilizado anteriormente.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición de aditivo para una composición adhesiva, estando la composición de aditivo en forma de una composición acuosa, una mezcla de polvo seco o un kit en partes, y comprendiendo la composición de aditivo un carbómero reticulado y un metasilicato de un metal alcalino y/o un metal alcalinotérreo, en la que el carbómero y el metasilicato están presentes en la composición de aditivo en una proporción en peso de carbómero sobre metasilicato que es mayor que 0,50 y, como máximo, 2,50, y en la que, si la composición de aditivo está en forma de una mezcla de polvo seco, el metasilicato está presente en la mezcla de polvo seco en una concentración de, como mínimo, el 1,70 % en peso.
- 10 2. Composición, según la reivindicación 1, en la que el metasilicato tiene una proporción molar de sílice (SiO_2) respecto a óxido metálico (Me_xO), en el que x puede ser igual a 1 o 2, en el intervalo de 2,17:1 a 3,87:1.
- 15 3. Composición, según la reivindicación 1 o 2, en la que el metasilicato de metal alcalino se selecciona entre el grupo que consiste en metasilicato de sodio, metasilicato de potasio y metasilicato de litio.
- 20 4. Composición, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el carbómero es un polímero soluble en agua que se deriva de un ácido insaturado, preferentemente de ácido acrílico o ácido metacrílico o una mezcla de los mismos.
- 25 5. Composición, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el carbómero está en una forma seleccionada entre un polvo, un gel y una solución.
- 30 6. Composición, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el metasilicato está en una forma seleccionada entre un polvo, un cristal, un gel y una solución.
- 35 7. Composición, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en cualquiera de las formas prescritas excluyendo la mezcla de polvo seco, en la que el metasilicato está presente en una concentración en el intervalo de, como mínimo, el 0,01 % en peso y opcionalmente, como máximo, el 75 % en peso.
- 40 8. Composición, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende, además, un compuesto que contiene boro o un compuesto que contiene circonio y/o hafnio y/o aluminio como alternativa al boro.
- 45 9. Composición, según la reivindicación anterior, que es una suspensión acuosa del compuesto que contiene boro, comprendiendo el aditivo, además, un dispersante adicional que se selecciona entre el grupo que consiste en carboximetilcelulosa (CMC), goma de celulosa, goma arábica y goma xantana.
- 50 10. Composición adhesiva que está en forma de una composición acuosa, una mezcla de polvo seco o un kit en partes, comprendiendo la composición adhesiva, como mínimo, un componente adhesivo seleccionado entre almidón, dextrina y alcohol polivinílico, comprendiendo la composición, además, una cantidad de la composición de aditivo, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
- 55 11. Utilización de la composición de aditivo, según cualquiera de las reivindicaciones 1-9, para mejorar el rendimiento adhesivo de una composición adhesiva.
12. Utilización, según la reivindicación 11, en la que la composición adhesiva comprende, como mínimo, uno de almidón, dextrina y alcohol polivinílico.
13. Utilización de la composición adhesiva, según la reivindicación 10, para formar una unión adhesiva con un sustrato para producir un artículo que comprende el sustrato y la unión adhesiva.
14. Utilización, según la reivindicación anterior, en la que el artículo se selecciona entre el grupo que consiste en cartulina o cartón laminado no ondulado u ondulado, cartón, cartón ondulado, opcionalmente en forma de un tubo o un tubo enrollado, y un recipiente o recipiente de envasado que comprende cartón o cartón ondulado.
15. Procedimiento para producir un artículo que comprende la etapa de aplicar la composición adhesiva, según la reivindicación 10, a una lámina de fibras, tela, papel, cartón o cartón ondulado.

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

Esta lista de referencias citada por el solicitante es únicamente para mayor comodidad del lector. No forman parte del documento de la Patente Europea. Incluso teniendo en cuenta que la compilación de las referencias se ha efectuado con gran cuidado, los errores u omisiones no pueden descartarse; la EPO se exime de toda responsabilidad al respecto.

Documentos de patentes citados en la descripción

- WO 2011089053 A1
- WO 9300220 A
- US 6875299 B1
- US 6228158 B
- WO 9850478 A
- WO 2010103050 A
- EP 3272825 A1
- US 20170114501 A1
- US 5858549 A

Literatura no patente citada en la descripción

- **H.M.BLASEL et al.** Degree of starch access: An enzymatic method to determine starch degradation potential of corn grain and corn silage. *Animal Feed Science and Technology*, 2006, vol. 128, 96-107
- **VARRIANO-MARSTON et al.** Comparison of methods to determine starch gelatinization on bakery foods. *Cereal Chem*, 1980, vol. 57, 242-248