



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 153 094**

51 Int. Cl.:
C09J 103/02 (2006.01)
C07F 5/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

- 86 Número de solicitud europea: **96904902 .2**
86 Fecha de presentación : **23.02.1996**
87 Número de publicación de la solicitud: **0811044**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **10.12.1997**

54 Título: **Solución acuosa borada particularmente para la adición de cola amilácea.**

30 Prioridad: **24.02.1995 FR 95 02391**

45 Fecha de publicación de la mención y de la traducción de patente europea: **16.02.2001**

45 Fecha de la publicación de la mención de la patente europea modificada BOPI: **01.11.2007**

45 Fecha de publicación de la traducción de patente europea modificada: **01.11.2007**

73 Titular/es: **CHIMIQUEMENT VOTRE
Les Berthalais
26400 Mirabel et Blacons, FR**

72 Inventor/es: **Duclaud, Didier, Marcel;
De Pannemacker, René y
Lago, Jean-Christophe**

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 153 094 T5

DESCRIPCIÓN

Solución acuosa borada particularmente para la adición de cola amilácea.

5 Campo técnico

El campo técnico de la presente invención es el de la solubilización de compuestos borados, principalmente y de forma no limitativa con vistas al adiconamiento de colas amiláceas con la ayuda de composiciones boradas.

10 Más precisamente, la invención se refiere a la incorporación de ácido bórico y/o de boratos, tales como el bórax, en composiciones acuosas, por ejemplo las composiciones amiláceas del tipo de las empleadas para la fabricación de colas amiláceas. Estas últimas son útiles, principalmente, en la industria del papel/cartón y más particularmente para la fabricación de cartones y de embalajes de cartón.

15 Más precisamente incluso, la invención tiene por objeto una solución acuosa borada y su utilización por ejemplo para el adiconamiento de colas amiláceas, siendo dicha solución del tipo de aquéllas que comprenden al menos un compuesto aminado, preferentemente amino-hidroxilado, o alquilamina, y/o un compuesto poli-hidroxilado.

Técnica anterior

20 Los productos borados o borácicos son derivados del elemento químico boro (B) y se referirá a esta acepción en la presente exposición. Así, en el sentido de la presente invención, estos derivados son principalmente el ácido bórico y los boratos, como por ejemplo el bórax pentahidrato, el bórax decahidratado, el pentaborato de sodio tetrahidrato, el metaborato de sodio octahidrato, el tetraborato de potasio tetrahidrato, el pentaborato de potasio octahidrato. Estos
25 productos borados comerciales son utilizados ampliamente como ingredientes más o menos activos en composiciones de todas las naturalezas, tales como fertilizantes, detergentes, líquidos de corte metalúrgicos, medicamentos, productos cosméticos, o bien incluso productos a base de almidón, tales como los adhesivos para papel/cartón.

Si se toma el ejemplo de las colas amiláceas, es necesario saber que contienen almidón nativo y/o almidón modifi-
30 cado, tales como los almidones reticulados. Para que puedan desarrollar su poder de vehículo, es necesario calentarlas en presencia de sosa, con el fin de provocar la fragmentación de todos los granos de almidón. Esto forma un engrudo al que se añade el almidón secundario. Este último define el poder adhesivo de la cola, porque la conjugación de la temperatura, generada por los cilindros acanalados y la aplicación de la cola sobre el cartón, permite formar un com-
35 plejo unido por el hecho de que el almidón secundario se ha fragmentado. Una de las dificultades encontradas por los aplicadores durante la formación de la cola se refiere al dominio de la viscosidad. Esta última debe fijarse con cuidado con el fin de permitir una aplicación fácil sobre los soportes a encolar. Se conoce también utilizar a este fin adyuvantes borados, que tienen efectos plastificantes, reforzantes, fluentes y promotores de la adhesión (entre otros) frente a la cola amilácea.

40 Clásicamente el producto borado añadido está constituido por bórax en polvo, que es incorporado en continuo o semi-continuo en la cola amilácea en formación. Esta forma borada pulverulenta es generadora de varios inconvenientes. En primer lugar, el polvo de bórax plantea problemas de almacenamiento, puesto que tiene una tendencia a la recuperación en agua, de ahí los fenómenos de formación de terrones. Ahora bien, está claro que un producto en terrones se manipula difícilmente, principalmente porque no fluye ya. En segundo lugar, el polvo de bórax (eventual-
45 mente en terrones) es susceptible de producir imprecisiones de dosificación, en razón de incidentes de bloqueo o de relleno que pueden producirse en los medios de alimentación en polvo (tolva de molino, tornillo sin fin) empleados clásicamente en los procedimientos de fabricación de cola en continuo. En tercer lugar, el bórax en polvo se mezcla mal con la cola amilácea en formación, lo que necesita de medios de agitación sofisticados y necesita, además, largas duraciones de reacción o de incorporación.

50 Para intentar superar estas dificultades, se ha propuesto añadir el ácido bórico o el bórax hidratado en forma de solución, puesto que está claro que la manipulación de un líquido y la mezcla íntima de un líquido a un líquido son más simples que la mezcla de un sólido.

55 Así, por ejemplo, la solicitud de patente europea N° 326.247 describe un procedimiento de adición de ácido bórico o de borato en una cola amilácea en preparación. La composición líquida borada empleada en la invención según esta solicitud anterior, comprende de 25 a 35% en peso de ácido bórico o de borato, de 55 a 35% en peso de agua y de 20 a 30% en peso de monoetanolamina o de un compuesto orgánico polihidroxilado. Tales composiciones son relativamente pobres en principio borado activo. De ello se deduce que las concentraciones teóricas, en anhídrido
60 bórico B₂O₃ correspondientes son incluso más débiles. No existen allí condiciones óptimas de eficacia del producto borado como adyuvante de cola amilácea. Además, esto es revelador de una cierta incapacidad de la invención según esta solicitud EP N° 326.247, de mejorar la solubilidad en el agua de productos borados, siendo conocido que la solubilidad es muy débil. Por otro lado, en este procedimiento de la técnica anterior, se presta atención para efectuar la preparación de la composición líquida borada, a temperatura de disolución inferiores a 70°C. el objetivo así buscado
65 es evitar la formación de un complejo soluble entre el producto borado y los ingredientes del tipo monoetanolamina o compuestos polihidroxílicos. Detrás de esta disposición técnica, se descubre el temor de una perturbación orgánica, incluso de una disminución de la eficacia del producto borado, en el caso de que formase un complejo. En definitiva, esta composición líquida borada conocida, es poco potente y como consecuencia poco rentable en el plano económico.

ES 2 153 094 T5

La patente americana ES Nº 4.332.609 describe un fertilizante borado que comprende un compuesto de ácido bórico con una alcanolamina. Este documento no tiene nada que ver, entre otras cosas, con la utilización de líquido bordado en el adiciónamiento de cola amilácea.

5 Por lo tanto, se constata forzosamente que la técnica anterior es imperfecta e incluso deficiente, en lo que se refiere al suministro de un sustituto borado líquido del bórax en polvo tradicional, principalmente en el marco del adiciónamiento de composiciones diversas, por ejemplo, de las colas amiláceas, de las composiciones descontaminantes para productos radioactivos, de las composiciones biocidas o de las composiciones lustrantes y enceradoras, entre otras.

10 En este estado de cosas, uno de los objetivos esenciales de la invención es suministrar un adyuvante borado, principalmente para cola amilácea, adyuvante que se presente en forma líquida estable y que esté bien dotado de una gran eficacia por unidad de masa, con respecto principalmente a las funciones de promotor de adherencia, de plastificante, y de reforzador de cohesión, del adhesivo amiláceo.

15 Otro objetivo de la invención es suministrar un adyuvante líquido borado principalmente para colas amiláceas, para composiciones descontaminantes de productos radioactivos, para composiciones biocidas, o para composiciones lustrantes y enceradoras, que son fáciles de preparar y de manipular.

20 Otro objetivo esencial de la invención es suministrar un adyuvante líquido borado principalmente para colas amiláceas, para composiciones descontaminantes de productos radioactivos, para composiciones biocidas, o para composiciones lustrantes y enceradoras, que sea económico, por el hecho de la utilización de un mono-producto para varias acciones.

25 Otro objetivo esencial de la invención es suministrar un adyuvante líquido borado de sustitución, principalmente para colas amiláceas, para composiciones descontaminantes de productos radioactivos, para composiciones biocidas, o para composiciones lustrantes y enceradoras, presentándose el adyuvante en forma de solución.

30 Otro objetivo esencial de la invención es suministrar un adyuvante líquido borado, principalmente para colas amiláceas, para composiciones descontaminantes de productos radioactivos, para composiciones biocidas, o para composiciones lustrantes y enceradoras, que posee al menos una de las propiedades siguientes: bactericida, funguicida, antiespumante (entre otras).

Otro objetivo de la invención es suministrar un procedimiento de preparación simple y poco costoso del adyuvante considerado anteriormente.

35 Breve descripción de la invención

Estos objetivos, entre otros, son alcanzados por la presente invención que se refiere, en primer lugar, a la utilización de una solución acuosa borada según la reivindicación 1.

40 De una manera ventajosa, esta solución puede comprender al menos un agente que aumenta la humedad de la solución seleccionada preferentemente entre los compuestos siguientes: metanol o 2-etil-hexilsulfato y sus mezclas.

45 La presente invención se refiere igualmente a la utilización de una solución borada, como se ha definido anteriormente, caracterizada porque la solución acuosa borada comprende:

- una cantidad teórica de B_2O_3 , comprendida entre 25 y 55, preferentemente entre 25 y 45 y más preferentemente incluso entre 32 y 38% de peso
- 50 • al menos un complejo solubilizado entre al menos un producto borado y el compuesto aminado, preferentemente aminohidroxilado y/o alquilaminado y/o arilamina, y/o un compuesto polihidroxilado orgánico,
- y, eventualmente, al menos un biocida y/o un anti-espumante y/o un tensio-activo aniónico o no iónico,
- 55 ♦ porque se obtiene a partir de al menos un soluto borado inicial formado por una mezcla:
 - de al menos un borato,
 - de ácido bórico y/o de B_2O_3
 - 60 - y eventualmente de al menos una base fuerte,
- ♦ y porque su pH está comprendido entre 6 y 9, preferentemente entre 7 y 8.

65 Exposición detallada de la invención

Es mérito de la Firma Solicitante haber puesto en evidencia la importancia de la cantidad teórica de anhídrido bórico B_2O_3 en la composición líquida borada considerada. Así, se ha podido demostrar también que es importante

ES 2 153 094 T5

descender por debajo de una concentración teórica base en B_2O_3 , con el fin de obtener un óptimo sobre el plano del compromiso de eficacia/solubilidad en el agua para el producto borado y, por otra parte, que se impone igualmente la presencia de un complejo solubilizado *producto borado/compuesto aminado y/o polihidroxiado orgánico*. La elección de la gama de pH es igualmente importante. Éste determina una buena solubilización de los constituyentes de la composición líquida borada.

De manera sorprendente y sin querer vincularse a ninguna teoría, la Firma Solicitante ha mostrado que la solubilización del producto o (soluto) borado pasa, por una parte, por su transformación (inicialización) en un complejo con un compuesto aminohidroxiado y/o con un compuesto aminoalquilado y/o con un compuesto polihidroxiado orgánico y, por otra parte, por su transformación en un borato muy soluble en el agua, por ejemplo, el pentaborato por ejemplo de sodio.

Conociendo la ecuación de complexación y la solubilidad de este borato particularmente soluble, en este caso soluble a razón de 15,2% en peso para el pentaborato de sodio, el técnico puede determinar solutos de partida, las cantidades estequiométricas adaptadas para obtener una complexación y, en caso necesario, una transformación óptima en borato soluble.

Según una variante, la solución acuosa borada puede estar exenta de productos aminados y/o de compuestos polihidroxiados y puede comprender uno o varios aditivos, del tipo biocida (fungicida/bactericida) anti-espumante, tensioactivo, etc.

El empleo de un adyuvante borado líquido formado por una solución acuosa según la invención, puede inscribirse perfectamente en un modo continuo o semicontinuo de preparación, por ejemplo, de cola amilácea. Clásicamente, una preparación de este tipo precede inmediatamente a la aplicación del adhesivo amiláceo sobre los soportes a encolar (papel, cartón). La incorporación de la solución según la invención se realiza fácilmente y una vez introducida, dicha solución se mezcla íntimamente con el engrudo de almidón adicionado de sosa. Esta etapa es breve, de manera que la cola amilácea es rápidamente dotada de propiedades que le confiere la solución borada: adhesiva, viscosidad (textura fluente) adaptada, refuerzo de la cohesión.

Conviene observar que la solución según la invención constituye un producto de sustitución de peso igual al bórax en polvo.

Es, igualmente, importante subrayar que la solución acuosa borada según la invención es estable durante el almacenamiento (varios meses a temperaturas que va de $-5^{\circ}C$ a más de $60^{\circ}C$) e idealmente no presenta productos no disueltos, cristalizados.

Además de la disminución del tiempo de homogeneización con los compuestos de la cola amilácea en formación, la solución acuosa borada según la invención aumenta la temperatura de fragmentación de la cola amilácea (temperatura de gelatinización). Está claro que esto permite abrir la puerta a la utilización de almidón que tiene en el origen una baja temperatura de fragmentación.

La incorporación de la solución según la invención está acompañada de una agitación.

Es evidente que la invención no está limitada a la aplicación de cola amilácea considerada anteriormente.

Según una disposición preferida de la invención, el compuesto aminohidroxiado está elegido entre los productos siguientes: monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina y sus mezclas (entre otros).

El compuesto aminado está elegido entre los productos siguientes: hidracina, dietilentriamina, etilendiamina, entre otros, y sus mezclas, y el compuesto polihidroxiado orgánico se elige entre los productos siguientes: glicerina, glucosa, sorbitol, entre otros, y sus mezclas.

El compuesto aminohidroxiado es susceptible de tener un efecto de disminución del pH de la solución, lo que debe ser tenido en cuenta a propósito de la regulación del pH.

Podría ser útil, en algunos casos, recurrir al menos a una base fuerte mineral u orgánica, para ajustar el pH entre 7 y 8, en la solución acuosa borada considerada. Esta base es preferentemente de naturaleza hidroxílica, pero más preferentemente incluso se elige entre los productos siguientes: NaOH, KOH, LiOH, entre otros, y sus mezclas. Esta base está comprendida al menos inicialmente (en la preparación) en la solución. Está claro que entonces al menos una parte de esta base reacciona con otros solutos de la solución.

Según una disposición ventajosa de la invención, el producto borado está seleccionado en la lista siguiente: anhídridos bóricos, ácidos bóricos, boratos y sus mezclas,

Siendo los compuestos preferidos los siguientes: $B_4O_7Na_2 \cdot 10H_2O$ (Bórax); $B_4O_7Na_2 \cdot 5H_2O$ (Bórax pentahidratado); $B_4O_7Na_2$, (Bórax anhídrido); $B(OH)_3$ (ácido bórico); B_2O_3 (anhídrido bórico); $B_{10}O_{18}Na_2 \cdot 10H_2O$ (pentaborato de sodio); $BO_2Na \cdot 4H_2O$ (metaborato de sodio); $B_{10}O_{18}K_2 \cdot 8H_2O$ (pentaborato de potasio); $B_4O_7K_2 \cdot 4H_2O$ (tetaborato de potasio); $B_4O_7(NH_4)_2 \cdot 4H_2O$ (pentaborato de amonio) entre otros y sus mezclas;

ES 2 153 094 T5

siendo particularmente preferida la asociación de ácido bórico con la sosa para la inicialización del pentaborato de sodio.

Otro parámetro característico, pero no limitativo de la solución según la invención es su densidad a 20°C, que es de $1,4 \pm 0,4$ preferentemente.

Según otro de estos aspectos, la invención se refiere a una solución acuosa borada, susceptible de emplearse en la utilización descrita anteriormente y caracterizada porque el producto borado está constituido por una mezcla de al menos un borato y de ácido bórico y/o de B_2O_3 . Los boratos son por ejemplo los descritos anteriormente.

Conforme a una variante ventajosa empleada de la invención, la solución comprende principalmente al menos un aditivo elegido entre:

los anti-espumas, los biocidas, los agentes que aumentan la resistencia a la humedad, los colorantes, los tensioactivos iónicos o no y sus mezclas.

El biocida es, preferentemente, seleccionado entre los amonios cuaternarios y/o los derivados de isotiazolinona. Como otros ejemplos de biocidas, en particular bactericidas y/o funguicidas, se pueden citar el formol, el glutaraldehído y los aldehídos.

Además de los anti-espumas, la solución puede comprender igualmente otros tensioactivos tales como ácidos grasos etoxilados, bloques copolímeros con un hidrótopo de tipo cumeno, xileno sulfonato, o tensioactivos iónicos o no, de tipo 2-etilhexilsulfato o alcohol graso etoxilado.

La solución puede contener igualmente otros ingredientes del tipo de resina cetoaldehído, colorante, perfume, disolvente de tipo metanol.

En la práctica, la solución acuosa borada empleada principalmente en el marco de la utilización según la invención, puede responder a la composición siguiente:

- ácido bórico (con 56,3% en peso de B_2O_3 y 43,7% en peso de agua)	0-80% en peso
- pentaborato de sodio	0-35% en peso
- borato(s) alcalino(s)	0-20% en peso
- B_2O_3	0-50% en peso
- NaOH (30% en peso)	0-50% en peso
- hidroxilamina, amina, hidracina	0-40% en peso
- antiespuma y/o biocida y/o tensioactivo (entre otros)	0-20% en peso

De manera general, la preparación de la solución empleada principalmente en la utilización considerada anteriormente, consiste en realizar una solubilización en el agua de los solutos definidos anteriormente y esto a una temperatura comprendida preferentemente entre 20°C y 55°C.

El compuesto aminohidroxilado y/o alquilamina y/o polihidroxilado y, dado el caso, la base fuerte, son con ventajosa principalmente mezclas en agua, siendo incorporados y amasados a continuación el o los productos borados.

De manera más precisa, se precalienta (por ejemplo a 40°C) al menos una parte del agua que constituye la solución y se incorpora bajo agitación al menos una parte de los compuestos aminados y/o polihidroxilados hasta la obtención de una mezcla homogénea.

Se adicionan a continuación en el medio bajo agitación el o los productos borados. En el caso donde los productos borados están formados por una mezcla de borato y de ácido bórico, el borato es ventajosamente introducido el primero.

Se amasa y tiene lugar entonces una reacción exotérmica de neutralización.

Se prosigue a continuación la homogeneización por amasado del medio durante varios minutos, por ejemplo, durante una hora, manteniendo la temperatura en valores comprendidos entre 45 y 50°C, por ejemplo para una concentración de B_2O_3 de aproximadamente 40% en peso. Se obtiene así una solución nítida, en la cual todos los solutos introducidos son solubilizados.

Para terminar, se deja refrigerar la solución preferentemente manteniendo la agitación, para evitar la formación de piel de naranja.

La incorporación de otros ingredientes tales como el biocida y/o el anti-espuma (entre otros), puede efectuarse en cualquier momento, pero es preferible que se realice después de la refrigeración, naturalmente siempre bajo agitación.

Aplicación industrial

La presente invención tiene igualmente por objeto la cola amilácea adicionada con la ayuda de una solución empleada en la utilización tal como se ha descrito anteriormente.

Por último, la invención pretende igualmente, entre otros, la utilización de la solución tal como se ha definido anteriormente:

- para la descontaminación de productos radioactivos.
- En productos lustrantes y enceradores.
- O en composiciones biocidas.

La invención se comprenderá mejor con la ayuda de los ejemplos no limitativos que siguen y que ilustran la preparación del adyuvante líquido borado según la invención y su utilización para la fabricación de colas amiláceas. Estos ejemplos muestran igualmente las características físico-químicas del adyuvante borado nítido y de la cola amilácea, principalmente en términos de especificaciones buscadas en la aplicación. Estos ejemplos resaltan bien todas las ventajas de la invención así como algunas de sus variantes de empleo considerables.

Ejemplos**Ejemplo I***Preparación de soluciones acuosas boradas**1.1. Materias primas empleadas*

(i) Los productos borados utilizados son los comercializados por la Sociedad BORAX y aquellos que provienen de Turquía.

- Bórax: $B_4O_7Na_2 \cdot 10H_2O$ de composición teórica siguiente:

◆ Anhídrido bórico (B_2O_3)	36,52%
◆ Óxido de sodio Na_2O	16,25%
◆ Agua de cristalización	47,23%

- Neobor o bórax pentahidratado = $B_4O_7Na_2 \cdot 5H_2O$.

Composición teórica:

◆ B_2O_3	47,80%
◆ Óxido Na_2O	21,28%
◆ Agua de cristalización	30,92%
◆ Ácido bórico = $B(OH)_3$ composición teórica B_2O_3	56,3%
◆ Agua	43,7%

- Anhídrido bórico B_2O_3 o Glacibor que contiene 31,1% en peso de boro.

- Pentaborato de sodio = $Na_2O_5B_2O_3 \cdot 10H_2O$

Composición teórica:

◆ B_2O_3	58,98%
◆ Na_2O	10,50%
◆ Agua de cristalización	30,52%

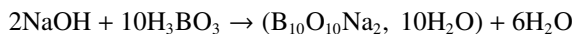
(ii) Los productos aminohidroxilados empleados son la monoetanolamina, la dietanolamina y la trietanolamina. El producto polihidroxilado utilizado es la glicerina. El producto aminado empleado es la dietilentriamina.

1.2. Metodología

Etapa a)

5 Según una variante del procedimiento de la presente invención, se hizo reaccionar bajo agitación una base fuerte de tipo hidróxido de sodio, con ácido bórico en un agua precalentada a 50°C, para formar una solución acuosa de pentaborato de sosa.

10 La reacción puede representarse por la ecuación:



15 Esta etapa puede emplearse con una relación ponderal sosa/ácido bórico que va generalmente de 2,0 a 2,4. Es preferible emplear cantidades estequiométricas para los dos cuerpos en reacción, de manera que la reacción conduce a la formación de la cantidad máxima posible de pentaborato de sosa. Se puede reemplazar totalmente o en parte el hidróxido de sodio por al menos un borato de sosa para formar una solución acuosa de pentaborato de sosa.

20 Se incorporó a continuación el compuesto aminado, lo que dio lugar a una reacción exotérmica de dilución.

Etapa b)

25 Se incorporó a continuación el ácido bórico, lo que dio lugar a una reacción exotérmica de neutralización entre el ácido bórico y la amina.

En el caso donde se va a hacer una mezcla de borato + ácido bórico, el borato se introduce primero.

Se amasó hasta una completa homogeneización y licuefacción de la mezcla.

30 La temperatura de la reacción puede ir en general hasta 95°C, pero en la práctica está comprendida entre 40 y 50°C en el modo de realización preferido.

35 Se dejó refrigerar a continuación la solución nítida obtenida manteniendo la agitación hasta el retorno a la temperatura ambiente comprendida entre 20 y 30°C.

Etapa c)

40 Es posible añadir a esta solución nítida uno o varios aditivos del tipo biocida y/o anti-espumas y/o tensioactivo aniónico y/o no iónico... y sus mezclas.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 153 094 T5

La Tabla I siguiente da las composiciones de los diversos ensayos realizados.

Composición de la solución acuosa borada en % en peso Base	B ₂ O ₃ Teórico	Agua	Ácido bórico	Penta-borato De sosa	Bórax	B ₂ O ₃
1	34	25	35	25	0	0
2	35	16	62	0	0	0
3	34	19	60	0	0	0
4	35	18	56	0	10	0
5	35	20	57	0	0	0
6	43	28	0	0		43
7	40,5	0	72	0		0
8	35,5	18	57	0	9	0
9	34,4	17,6	55,3	0	9,2	34,4
10	35,8	20	57	0	0	0
11	34,7	4	62	0	0	0
12	34,9	25	62	0	0	0
13	35	41,5	0	0	0	35
14	41,3	11,5	42	30	0	0
15	46,9	0	30	0	0	0
16	34,4	0	61,2	0	0	0

(Continuación)

Composición de la solución acuosa borada en % en peso Base	Neobor	Mono-etanol amino	Dietano tri-amina	Dietileno triamina	Lejía sosa 30% en peso	Glicerina	pH
1	0	15	0	0	0	0	7,7
2	0	22	0	0	0	0	8
3	0	16	0	0	5	0	7,4
4	0	16	0	0	0	0	7,3
5	7	16	0	0	0	0	7,25
6	0	20	0	0	9	0	7,45
7	0	20	0	0	6	0	7,50
8	0	16	0	0	0	0	7,17
9	0	15	0	0	2,9	0	7,20
10	0	16	0	0	0	0	7,25
11	0	0	34	0	0	0	7,25
12	0	0	0	13	0	0	7,06
13	0	15,5	0	0	0	0	7,60
14	0	16,5	0	0	0	0	7,18
15*	0	0	0	0	30	40	7,15
16	0	15,3	0	0	8,1	0	7,5

* Ensayo comparativo.

ES 2 153 094 T5

Las soluciones obtenidas según los ensayos 1 a 16 eran todas perfectamente nítidas.

Se observó alguna cristalización después de varios días de almacenamiento a temperatura que varían de -5°C a +60°C. Estas soluciones acuosas eran, por lo tanto, notablemente estables durante el almacenamiento.

Ejemplo II

Caracterización de las soluciones según los ensayos 1 a 16 y adicionalmente de cola amilácea con la ayuda de dichas soluciones

II.1. Protocolo general de preparación de cola amilácea

Formulación Steinhall DE

Primaria

Agua (1>35°C)	600 g
Antiespuma Nopco 8034E	1,5 g
Almidón de trigo reticulado (H = 13,2%) (primario)	50,8 g
Sosa	6 g
Completados hasta	30 g

- Agitación 20 mn - velocidad: 2200 Revoluciones por Minuto (TPM) en una turbina de desfloculación ($\varnothing = 8$ cm con 2 x 8 dientes).

Secundaria

Agua (t = 20°C)	600 g
Almidón de trigo (secundario)	300 g
Producto boraxado	X g
Agua	Y g

(X + Y = 24 g)

- Agitación 15 mn - velocidad: 2200 TPM

Viscosidad Lory = 25-26 seg.

II.2. Adicionamiento de cola amilácea con el ensayo 9

El porcentaje en el refractómetro del ensayo 9 fue igual a 51,6%.

* Formulación SteinHall DF (idem II.1I):

- X : 4 g

- Y : 20 g.

II.2.1. Después de la adición del ensayo se constató

* un aumento inmediato de la viscosidad,

** y una aparición del VORTEX, 60 segundos después de la adición del ensayo 9, lo que no es el caso para productos borados en polvo (gelificación de la cola en superficie de almidón/borato).

ES 2 153 094 T5

a) Medidas de viscosidad

a.1. Viscosidad LORY η_L

Tiempos de agitación después de la adición del ensayo 9 en la cola (mn)	η_L (s)
10	79
15	48

a.2. Viscosidad Brookfield η_s

Régimen de agitación Rd/mn (RPM)	η_s (m.Pa.s)
5	2.100
10	1.575
20	1.225
50	890
100	685

II.2.2. Adición de agua al final de la preparación: sucesivamente

Cantidades de agua añadidas sucesivamente (g)	η_L
40	40
40	30

II.2.3. Características de la cola

PH: 11,8

Temperatura de gelatinización: 52°C.

Concentración comercial: 21,6% (almidón Iaire y IIaire)

Estabilidad en la estufa a 35°C:

	η_L	η_B a 20 RPM
Después de 24 h	30 seg	610 mPa.s
Después de 48 h	25 seg	480 mPa.s

La utilización del ensayo 9 en una formulación Steinhall DF, en sustitución del bórax en polvo, peso a peso, permite obtener una preparación de características comparables. Para una viscosidad por fluencia del mismo orden de magnitud (Lory y Steinhall), hay que indicar la obtención de una viscosidad Brookfield ligeramente más elevada por la utilización del ensayo 9.

ES 2 153 094 T5

II.1.3. Evaluación de otras muestras (1, 2, 13, 16) de adyuvantes líquidos borados según la invención

Se utilizó el protocolo de preparación de II.1

La tabla II siguiente da las condiciones experimentales y los resultados obtenidos.

TABLA II (1)

Referencia de la muestra	Bórax en polvo	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 13	Ensayo 16
Contenido B_2O_3 en %	36,47	34,45	34,90	35,00	34,30
PH	-	7,70	8,00	7,60	7,50
Estabilidad	Polvo cristalizado	B	B	B	B
Viscosidad a 20 RPM	-	260	840	120	150
% Refractómetro	-	55,60	61,80	53,20	54,10
X g	4	4	4	4	4
Agua después de la adición de Bórax (Yg)	20	20	20	20	20
Después de la adición Bórax					
Lory después de 10 mm	-	59	64	-	82
Lory después de 15 mm	37	44	45	43	49
Temperatura en °C	33	33	34	34	33
Viscosidad Brookfield (5-10-20-50-100 RPM)	1450-1130 900 680-550	1820-1430 1170 890-740	1980-1580 1250 930-740	1960-1350 1090 810-670	2010-1650 1300 950-735
Adición agua al final de la preparación (1)	20 37 20 32 20 30 20 26	20 43 20 32 20 30 20 27	20 38 20 32 20 27 20 -	40 34 40 27 - - - -	40 42 - - 40 31 - -
Lory en seco: agua añadida (g) $\rightarrow \eta_L$					
Agua total añadida al final de la preparación	80	80	80	80	80
Viscosidad Brookfield (5-10-20-50-100 RPM) (1)	890-740 620 480-390	1040-840 680 510-410	1090-860 700 540-440	920-780 650 510-470	1300-1000 800 600-470

ES 2 153 094 T5

TABLA II (2)

Referencia de la muestra	Bórax en polvo	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 13	Ensayo 16
Relación η_L a 5 RPM ns a 10 RPM 100 / 100	2,28/1,90	2,54/2,05	2,48/1,95	2,19/1,86	2,76/2,13
Relación 20 RPM Lory	23,80	25,20	25,90	24,10	25,80
Temperatura de gelatinización en °C	51	53	53	51	52
PH	11,80	11,80	11,40	11,60	11,70

TABLA II (3)

Referencia de la muestra	Bórax en polvo	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 13	Ensayo 16
Concentración comercial (en %) en almidón total	21,40	21,40	21,40	21,40	21,40
Estabilidad en la estufa a 35°C					
Lory/RPM después 24 h (2)	29/520	28/510	26/480	44/	28/560
48 h	-	22/3870	-	-	-
3 días	-	19/310	-	-	-
4 días	-	17/270	-	33/570	20/320
6 días	-	-	-	-	-
Diferencia de viscosidad entre (1) y (2)	100	170	220	80	240

Comentarios de los resultados

El hecho de sustituir, en formulaciones SteinHall, el bórax en polvo por productos boraxados en forma líquida se traduce por un brusco aumento de la viscosidad desde la adición del producto boraxado, así como por una aparición del Vortex más rápidamente.

Ejemplo III

Preparación de colas amiláceas con un adyuvante líquido borado que comprende un biocida

III.1. Preparación de la fórmula de cola

- Agua 40°C 400 g
- Almidón primario 35 g
- Lejía de sosa a 30,5% 150 g
- Agua fría 205 g
- Almidón secundario 200 g
- Adyuvante líquido del ensayo 2 g
- Biocida 2% con relación al conjunto de los constituyentes de la cola

ES 2 153 094 T5

El biocida es:

- El ACTICIDE SPX comercializado por THOR (B1)
 El ACTICIDE RS comercializado por THOR (B2)
 El FORMOL al 30% (B3)
 o el ACTICIDE B 20 comercializado por THOR (B4)

III.2. Estabilidad microbiológica con o sin inoculación

El inóculo utilizado comprende:

Cepas bacterianas

- Pseudomonas aeruginosa*
Pseudomonas stutzeri
Pseudomonas putida
Pseudomonas luteus
Enterobacter aerogenes
Alcaligenes faecalis
Aeromonas hydrophila
Cellulomonas flavigena
Artrobacter nicotianae
Escherichia coli
Proteus vulgaris
Corynebacterium ammoniagenes.

Cepas fúngicas

- Aspergillus oryzae*
Penicillium ochrochloron
Georrichum candidum.

Almacenamiento de las muestras a 35°C.

Los resultados se dan en la Tabla III a continuación

TABLA III

		Presencia de germen				
		Sin inoculación				Inoculación
		1j	2j	3j	5j	1j
	Testigo					
	Negativo	0	0	++	+++	++++
	B ₁					
	Z = 0,01%	0	0	0	0	0
	B ₂					
	Z = 0,02%	0	0	0	0	0
	B ₃					
	Z = 0,01%	0	0	0	0	0
	B ₄					
	Z = 0,01%	0	0	0	0	0

REIVINDICACIONES

1. Utilización de una solución acuosa borada, para el adicionamiento de cola amilácea, comprendiendo dicha
5 solución al menos un compuesto aminado

caracterizada:

10 porque dicha solución comprende una cantidad teórica de B_2O_3 comprendida entre 25 y 55, preferentemente entre 25 y 45 y más preferentemente incluso entre 32 y 38% en peso,

y al menos un complejo solubilizado entre al menos un producto borado y el compuesto aminado, preferentemente aminohidroxilado y/o alquilaminado y/o arilaminado, y/o un compuesto polihidroxilado orgánico,

15 porque su pH está comprendido entre 6 y 9, preferentemente entre 7 y 8.

Y porque el compuesto aminado se escoge entre los productos siguientes:

20 Monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, hidracina, dietilentriamina, etilendiamina y sus mezclas.

2. Utilización según la reivindicación 1 **caracterizada** porque la solución comprende al menos inicialmente una base fuerte mineral y/o orgánica, preferentemente hidroxílica, y más preferentemente todavía elegida entre los productos siguientes: NaOH, KOH, LiOH y sus mezclas.

25 3. Utilización según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizada** porque el producto borado está seleccionado en la lista siguiente: anhídridos bóricos, ácidos bóricos, boratos y sus mezclas,

30 siendo los compuestos preferidos los siguientes: $B_4O_7Na_2 \cdot 10H_2O$ (Bórax); $B_4O_7Na_2 \cdot 5H_2O$ (Bórax pentahidratado); $B_4O_7Na_2$ (Bórax anhidro); $B(OH)_3$ (ácido bórico), B_2O_3 (anhídrido bórico); $B_{10}O_{18}Na_2 \cdot 10H_2O$ (pentaborato de sodio); $BO_2Na \cdot 4H_2O$ (metaborato de sodio); $B_{10}O_{18}K_2 \cdot 8H_2O$ (pentaborato de potasio); $B_4O_7K_2 \cdot 4H_2O$ (tetraborato de potasio); $B_4O_7 \cdot (NH_4)_2 \cdot 4H_2O$ (pentaborato de amonio y sus mezclas;

35 siendo particularmente preferida la asociación de ácido bórico con la sosa para la inicialización del pentaborato de sodio.

4. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada** porque la solución comprende al menos un aditivo seleccionado entre:

40 Los anti-espumas, los biocidas, los agentes que aumentan la resistencia a la humedad, los colorantes, los tensioactivos iónicos o no iónicos y sus mezclas.

5. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada** porque la solución tiene la siguiente composición:

45	- ácido bórico (con 56,3% en peso de B_2O_3 y 43,7% en peso de agua)	0-80% en peso
	- pentaborato de sodio	0-35% en peso
	- borato(s) alcalino(s)	0-20% en peso
	- B_2O_3	0-50% en peso
50	- NaOH (30% en peso)	0-50% en peso
	- hidroxilamina, amina, hidracina	0-40% en peso
	- antiespumante y/o biocida y/o tensioactivo	0-20% en peso

55 6. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5

caracterizadas

60 • porque la solución acuosa borada comprende:

* una cantidad teórica de B_2O_3 , comprendida entre 25 y 55, preferentemente entre 25 y 45 y más preferentemente incluso entre 32 y 38% en peso,

65 * al menos un complejo solubilizado entre al menos un producto borado y el compuesto aminado (preferentemente aminohidroxilado y/o alquilaminado y/o arilaminado y/o un compuesto polihidroxilado orgánico)

ES 2 153 094 T5

* y, eventualmente, al menos un biocida y/o un anti-espumante y/o un tensio-activo aniónico o no iónico,

♦ porque se obtiene a partir de al menos un soluto borado inicial formado por una mezcla:

- de al menos un borato,
- de ácido bórico y/o de B_2O_3 ,
- y eventualmente de al menos una base fuerte,

♦ y porque su pH está comprendido entre 6 y 9, preferentemente entre 7 y 8.

7. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada** porque comprende al menos un agente que aumenta la humectabilidad de la solución, seleccionado preferentemente entre los compuestos siguientes: metanol o 2-etil-hexilsulfato y sus mezclas.