

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 625 762**

51 Int. Cl.:

C08B 30/12 (2006.01)

C12P 19/18 (2006.01)

C09J 103/02 (2006.01)

C08L 3/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.06.2014 PCT/NL2014/050382**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.12.2014 WO14200344**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.06.2014 E 14734936 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.03.2017 EP 3008095**

54 Título: **Composiciones adhesivas acuosas basadas en almidón y utilizaciones de las mismas**

30 Prioridad:

13.06.2013 EP 13171819

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.07.2017

73 Titular/es:

**COÖPERATIE AVEBE U.A. (100.0%)
Prins Hendrikplein 20
9641 GK Veendam, NL**

72 Inventor/es:

**BUWALDA, PIETER LYKLE;
DIJK - VAN DELDEN, ANNA MARIA y
HOFMAN - DE DREU, ANNE MAGRIET**

74 Agente/Representante:

DURÁN MOYA, Luis Alfonso

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 625 762 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

Composiciones adhesivas acuosas basadas en almidón y utilizations de las mismas

5 La presente invención se refiere a composiciones adhesivas acuosas que comprenden un almidón. Los adhesivos en dispersión acuosa consisten en un adhesivo sólido dispersado en una fase acuosa. Estos adhesivos contienen aditivos solubles en agua, tales como surfactantes, emulsionantes y coloides protectores que actúan como enlaces entre las partículas de adhesivo apolares y la fase acuosa. Evitan que las partículas adhesivas se peguen y coagulen durante el almacenamiento. Al secarse, estos aditivos se evaporan o se absorben en la película adhesiva. 10 Con el fin de obtener una resistencia y rendimiento óptimos, el adhesivo debe estar completamente seco. Pequeñas cantidades de humedad residual combinadas con aditivos residuales solubles en agua debilitan la película y reducen la resistencia a la humedad y al agua. Estos adhesivos son adecuados para el ensamblaje automatizado de laminados de área amplia que consisten en sustratos permeables al agua, tales como papel a papel, papel a madera y papel a cartón, chapa de madera a madera o compuesto de madera. Los adhesivos en dispersión son importantes en la producción de embalaje de papel y cartón. De estas, las dispersiones homopoliméricas de acetato de polivinilo (PVAc) se utilizan ampliamente y llevan establecidas muchos años en la unión industrial de papel. Las formulaciones normalmente contienen un plastificante, tal como ftalato de diisobutilo (DIBP), de manera que el adhesivo puede formar una película elástica sobre papel. Aunque todavía no existen valores límite basados en criterios científicos para evaluar la transferencia de DIBP a los alimentos, el DIBP es similar en términos de estructura y acción a la sustancia ftalato de di-n-butilo (DnBP), que se considera tóxica para la reproducción, es decir, capaz de causar daño a los fetos y afectar a la fertilidad. Los últimos informes sobre el DIBP, que puede migrar desde los embalajes de papel y cartón y acumularse en los alimentos embalajes, han alertado a los fabricantes de alimentos y envases. El plastificante puede provenir de fuentes tales como adhesivos en dispersión, que se utilizan frecuentemente en la industria del embalaje.

25 Desde hace algún tiempo, se ha observado un aumento constante de los niveles de DIBP en los envases de alimentos, aunque estos últimos se producen con adhesivos libres de DIBP. La causa de esto es el reciclado combinado de envases de alimentos con envases no alimentarios y otros productos de papel procesados con adhesivos que contienen DIBP. El DIBP es así arrastrado en el ciclo global del papel y se acumula en las fibras del papel reciclado, a partir del que también se fabrican nuevos envases para alimentos. La extracción del DIBP de los procesos de producción en las fábricas de papel es técnicamente imposible.

En la industria del embalaje, el interés en los adhesivos alternativos es enorme.

35 Después de anunciar los posibles riesgos causados por la migración de DIBP desde adhesivos en dispersión en papel reciclado, las formulaciones adhesivas existentes para embalajes se cambiaron primero a plastificantes seguros. Además, hubo una tendencia hacia otros tipos de dispersiones, tales como copolímeros de VAE (acetato de vinilo/etileno) que permiten eliminar el plastificante. Véase, por ejemplo, el documento US 5.143.966. Las capacidades de formación de película de las dispersiones de VAE significan que los auxiliares de formación de película también se vuelven redundantes en la formulación de adhesivos. Considerando que esta nueva línea de productos podría ser particularmente interesante para el desarrollo de adhesivos acuosos libres de plastificantes para la industria del papel y del embalaje, las dispersiones basadas en VAE apenas se eligen y sólo se utilizan para demandas más altas debido a costes comparativamente elevados. Además, parece que tienen una pegajosidad en húmedo más baja que se puede mejorar utilizando ácido bórico, pero esto también es indeseable debido a la legislación sobre compuestos peligrosos, en particular sobre productos químicos cancerígenos, mutagénicos y tóxicos para la reproducción (legislación CMR).

50 La velocidad de producción de la maquinaria utilizada en la industria del papel, por ejemplo, máquinas para laminado o sacos de papel, aumenta de forma constante, por lo que la demanda de adhesivos de alta calidad también crece. La viscosidad estable del adhesivo es un parámetro clave en la fabricación del saco de papel. El tiempo de secado reducido puede ser un problema cuando la capacidad de almacenamiento es limitada. El tiempo de entrega más corto es posible cuando los sacos de papel se secan rápidamente. La utilización de papel altamente poroso exige la solución adecuada de adhesivos. Un bajo nivel de salpicaduras a altas velocidades de la máquina es esencial para muchas aplicaciones.

55 Los adhesivos a base de almidón y dextrina desempeñan un papel importante en la producción industrial, especialmente en la industria del embalaje. El almidón y la dextrina se utilizan principalmente para el pegado de productos de papel. La mayoría del cartón ondulado para la fabricación de cartones está unido con adhesivos basados en almidón y otros sustratos porosos pueden unirse fácilmente con estos adhesivos versátiles. Los adhesivos de almidón y dextrina están fácilmente disponibles, tienen un coste bajo y son fáciles de aplicar desde la dispersión de agua. Se considera que son uno de la clase menos costosa de adhesivo para embalaje de papel. Los adhesivos de almidón y dextrina formulados se pueden aplicar en caliente o en frío. Estos adhesivos se suministran generalmente como polvo y se mezclan con agua antes de su utilización para formar una solución adhesiva líquida. El curado del almidón y la dextrina se produce mediante la pérdida de humedad.

65 El documento US2012/0121873 (también publicado como EP2455436-A1) se refiere a composiciones de

pegamento a base de almidón obtenidas mediante modificación enzimática de almidón con una enzima de ramificación. Se dice que el almidón ramificado confiere una alta estabilidad a largo plazo a una composición de pegamento en forma líquida o acuosa. Además, el pegamento basado en almidón tendría una viscosidad baja y una resistencia de adherencia alta.

5 Sin embargo, los presentes inventores observaron que las composiciones de pegamento que comprenden almidón ramificado enzimáticamente procedente de, por ejemplo, patata, patata cerosa, maíz, maíz ceroso, trigo, tapioca, fécula, guisante, brotes de soja sufren importantes limitaciones prácticas. En particular, se describió que las
10 composiciones de pegamento según el documento US2012/0121873 tienen propiedades reológicas newtonianas indeseables, lo que indica que la viscosidad es independiente de la velocidad de cizalladura. Por el contrario, para muchas aplicaciones de encolado importantes comercialmente, se prefiere que la composición de pegamento presente características de adelgazamiento por cizalladura no newtonianas (también denominadas pseudoplásticas) en las que la viscosidad aparente disminuye con una velocidad creciente de esfuerzo cortante. Por ejemplo, cuando
15 se aplican pegamentos de adelgazamiento por cizalladura, la cizalladura creada por el cepillo o rodillo les permitirá adelgazar y humedecer la superficie de un modo uniforme. Una vez aplicados, los pegamentos recuperan su mayor viscosidad, lo que evita goteos y la penetración excesiva en el sustrato.

Por lo tanto, sigue existiendo la necesidad de una composición adhesiva basada en almidón que haga una
20 utilización más eficaz del almidón utilizado en su preparación, que sea fácil de preparar, cuya viscosidad sea estable, sea fácil de predecir y controlar y que presente un comportamiento reológico de adelgazamiento por cizalladura. Preferentemente, dicha composición adhesiva también contendría menos plastificante y otros ingredientes de calidad no alimentaria en comparación con las composiciones de pegamento de adelgazamiento por cizalladura existentes.

25 Por lo tanto, los presentes inventores se propusieron desarrollar una composición adhesiva mejorada que supere, como mínimo, parte de los inconvenientes de los adhesivos libres de plastificantes conocidos. En particular, los presentes inventores trataron de proporcionar un adhesivo basado en almidón que no solo cumpla los requisitos industriales para la unión de sacos de papel, cajas plegables, cajas de cartón ondulado y embalajes de papel, incluyendo la laminación de grandes superficies, sino que también sea económicamente atractivo, en particular en
30 comparación con los adhesivos libres de plastificantes conocidos y que tenga propiedades reológicas ventajosas.

Sorprendentemente se descubrió que, como mínimo, algunos de los objetivos anteriores pueden satisfacerse mediante la utilización de un derivado de almidón obtenido por tratamiento enzimático de almidón con enzima de ramificación y un polisacárido carboximetilado como modificador de la reología. La combinación del almidón
35 ramificado y un polisacárido carboximetilado confirió al adhesivo una serie de propiedades funcionales deseables inesperadas: aspecto transparente (observación: dependiendo del tipo de modificador reológico), comportamiento de adelgazamiento por cizalladura, un contenido elevado de sólidos secos, una velocidad de ajuste rápido, alta pegajosidad en húmedo, buena viscoestabilidad (sin retrogradación) y baja nebulización/formación de salpicaduras. Es importante destacar que esto lo hace único entre los derivados de almidón para su utilización en adhesivos y comparable a los adhesivos basados en PVAc. Con ello, la presente invención proporciona una atractiva alternativa libre de plastificante para adhesivos basados en acetato de polivinilo (PVAc).

Por lo tanto, en una realización, la presente invención proporciona una composición adhesiva acuosa que
45 comprende almidón altamente ramificado (HBS) obtenido mediante tratamiento de almidón o derivados de almidón con una enzima de ramificación de glucógeno (EC 2.4.1.18) y que comprende, además, un derivado de polisacárido carboximetilo (CM).

Los presentes inventores analizaron numerosos otros derivados de polisacáridos pero descubrieron que eran
50 incompatibles con HBS y/o que no conferían las características de adelgazamiento por cizalladura deseadas. Esto pone de manifiesto el hallazgo inesperado y único de que los derivados carboximetilados son capaces de conferir al HBS, a bajas dosificaciones, un comportamiento de adelgazamiento por cizalladura sin que tenga un impacto negativo sobre las propiedades adhesivas (por ejemplo, pegajosidad en húmedo, tiempo de fraguado, estabilidad a la viscosidad) de la composición basada en HBS. Asimismo, el carácter aniónico de los polisacáridos no era suficiente, ya que la combinación de HBS y almidón oxidado dio como resultado una composición que mostraba un
55 comportamiento newtoniano.

Mientras el documento US2012/0121873 enseña, generalmente, la utilización opcional de mezclas, cargas y aditivos convencionales que incluyen aditivos modificadores de la reología, no menciona nada acerca de los modificadores de la reología basados en almidón y los polisacáridos carboximetilados.

60 El documento US4.272.295 divulga una composición adhesiva acuosa que comprende almidón totalmente gelatinizado y carboximetilcelulosa. Como se demuestra más adelante en el presente documento (ejemplo 7), la utilización de HBS en lugar de almidón totalmente gelatinizado tiene efectos inesperados sobre las propiedades reológicas de la composición adhesiva. Más específicamente, el adhesivo que contiene HBS mostró un carácter similar al gel muy buscado en la industria del papel y del empaquetado.

Tal como se utiliza en el presente documento, un polisacárido carboximetilado se refiere a un polisacárido en el que los grupos carboximetilo (-CH₂-COOH) están unidos a algunos de los grupos hidroxilo de los monómeros sacáridos que forman el esqueleto del polisacárido. Los polisacáridos son moléculas largas de hidratos de carbono de unidades de monosacáridos unidas entre sí por enlaces glucosídicos. Tienen una estructura de lineal a altamente ramificada. Los polisacáridos suelen ser bastante heterogéneos, con ligeras modificaciones de la unidad repetitiva. Dependiendo de la estructura, estas macromoléculas pueden tener propiedades distintas de sus bloques componentes de monosacáridos. Los polisacáridos tienen una fórmula general de C_x(H₂O)_y, en la que x es, habitualmente, un número grande entre 200 y 2.500. Teniendo en cuenta que las unidades de repetición en el esqueleto del polímero son, frecuentemente, monosacáridos de seis carbonos, la fórmula general también puede representarse como (C₆H₁₀O₅)_n, en la que 40 ≤ n ≤ 3.000. Cuando todos los monosacáridos de un polisacárido son del mismo tipo, el polisacárido se denomina homopolisacárido u homoglicano, pero cuando hay presente más de un tipo de monosacárido, se llaman heteropolisacáridos o heteroglicanos. Entre los ejemplos se incluyen polisacáridos de almacenamiento, tales como almidón y glucógeno, y polisacáridos estructurales, tales como celulosa y quitina.

La carboximetilación de polisacáridos es una conversión ampliamente estudiada, ya que es simple y conduce a productos con diversas propiedades prometedoras. En general, el polisacárido se activa con hidróxido alcalino acuoso, principalmente hidróxido sódico, y se convierte con ácido monocloroacético o su sal sódica de acuerdo con la síntesis de éter de Williamson, produciendo el derivado de polisacárido carboximetilo (CM). Como materiales de partida pueden utilizarse diversos polisacáridos de diferentes fuentes. Entre los ejemplos de polisacáridos que pueden someterse a carboximetilación se incluyen polisacáridos vegetales, tales como almidón y celulosa, polisacáridos fúngicos (por ejemplo, pululano, escleroglucano y esquizofilano) y polisacáridos bacterianos como dextrano y curdlán.

En una realización preferente, el derivado de polisacárido CM se obtiene de una fuente vegetal. Más preferentemente, es la carboximetilcelulosa (CMC, tal como se suele llamar) o carboximetilalmidón (CMS). La CMC se preparó por primera vez en 1918 y se produjo comercialmente a principios de la década de 1920. Hoy en día, la CMC de diferente calidad se aplica en muchas áreas de la industria y de la vida humana. Preferentemente, la CMC se purifica de modo que contenga menos de aproximadamente el 2% de sales. El carboximetilalmidón (CMS) también se conoce desde hace mucho tiempo. CMS se fabricó por primera vez en 1924 mediante la reacción de almidón en una solución alcalina (NaOH acuoso al 40%) con monocloroacetato sódico.

Los polisacáridos carboximetilados, en particular CMC y CMS, se basan en recursos renovables. Son productos biodegradables y no tóxicos para los que se está descubriendo un número creciente de aplicaciones. Hay diferentes grados de CMC y CMS. Especialmente, los productos altamente purificados, es decir, de bajo contenido en sal, han convertido los polisacáridos CM en un aditivo valioso en muchas áreas de aplicación, incluyendo las áreas de alimentación y farmacéutica. Se supone que la CMC se aplica actualmente en más de 200 aplicaciones.

El derivado de almidón carboximetilado puede obtenerse a partir de almidón nativo, no modificado y químicamente modificado derivado de variantes de plantas no modificadas genéticamente así como genéticamente modificadas, tales como patata, maíz, trigo, tapioca, patata cerosa, maíz ceroso, tapioca cerosa, patata rica en amilosa, maíz rico en amilosa y almidones modificados, incluyendo maltodextrinas con poco DE y almidón tratado con amilomaltasa. En una realización preferente, un adhesivo de la presente invención contiene un derivado de almidón de patata carboximetilado y/o un derivado de almidón de maíz carboximetilado. El almidón puede estar reticulado o no. El almidón puede ser almidón ceroso. Se obtuvieron muy buenos resultados con almidón de maíz reticulado carboximetilado, almidón de patata reticulado carboximetilado y almidón de patata ceroso carboximetilado, todos los cuales están disponibles comercialmente de diversas fuentes. Además de la sustitución de carboximetilo, el polisacárido puede modificarse adicionalmente, por ejemplo mediante hidroxipropilación del polímero. En una realización, el polisacárido CM es un almidón hidroxipropilado carboximetilado, que está opcionalmente reticulado.

La concentración de polisacárido CM en un adhesivo de la presente invención puede variar según la viscosidad del polisacárido CM y las propiedades reológicas deseadas de la solución. Típicamente oscila entre el 0,1 y el 20% en peso del peso seco total de la composición. En una realización preferente, el polisacárido carboximetilado está presente en una cantidad del 0,2-10% en peso del peso seco total de la composición. En una realización, el CMS o la CMC se utiliza en una cantidad de aproximadamente el 0,5-5% en peso.

Para obtener el almidón altamente ramificado para su utilización en la presente invención, el almidón se gelatiniza y después se convierte con una enzima de ramificación de glucógeno termoestable (E.C. 2.4.1.18). El almidón normal está compuesto por dos constituyentes, la amilosa virtualmente lineal que tiene enlaces α-1,4 glucosídicos y la amilopectina ramificada α-1,6. También hay variantes de almidón con casi exclusivamente amilopectina (almidones cerosos) o almidón que contiene una cantidad alta de amilosa. Las enzimas de ramificación son enzimas capaces de convertir los enlaces α-1,4 glucosídicos presentes en amilopectina y amilosa a enlaces α-1,6, creando así nuevos puntos de ramificación. Cuando se incubaba con almidón gelatinizado, la amilosa y/o las cadenas laterales largas de la amilopectina se transfieren a la amilopectina con la creación de nuevos enlaces glucosídicos α-1,6. Esto da como resultado un acortamiento de la longitud promedio de la cadena lateral y una reducción significativa de la capacidad de interacción de las moléculas ramificadas. El derivado de almidón resultante no se hidroliza en un grado significativo, tal como indica el hecho de que no tiene un poder reductor equivalente de dextrosa (DE) medible. El

almidón modificado por enzimas de ramificación combina una serie de propiedades funcionales ya conocidas (baja viscosidad a concentraciones altas, sin retrogradación y una solución transparente) con algunas propiedades funcionales inesperadas que son beneficiosas para su utilización como sustituto de PVAc, ya que no da lugar a nebulización ni salpicaduras, y que tiene una pegajosidad en húmedo alta suficiente.

En consecuencia, la presente invención da a conocer la utilización de un almidón altamente ramificado (HBS) obtenido mediante el tratamiento de almidón o derivados de almidón con enzima de ramificación de glucógeno (EC 2.4.1.18) como aglutinante en combinación con polisacárido carboximetilado como aditivo modificador de la reología en una composición adhesiva en dispersión basada en agua. Preferentemente, el aglutinante se utiliza en un adhesivo libre de plastificante, en particular como alternativa para el acetato de polivinilo (PVAc). El grado de ramificación puede variar y puede depender de la aplicación prevista. Típicamente, el HBS tiene un grado de ramificación molecular, como mínimo, de el 4%, preferentemente, como mínimo, del 5%. Se pueden incluir aditivos adicionales para mejorar la estabilidad del producto. En una realización, la HBS tiene un grado de ramificación molecular, como mínimo, del 6%. Esto proporciona un producto altamente estable. Preferentemente, es, como mínimo, del 6,5%, por ejemplo en el intervalo de aproximadamente el 7 a aproximadamente el 10%. El grado de ramificación molecular tal como se utiliza en el presente documento, se refiere a la cantidad relativa de enlaces α -1,6 glucosídicos sobre el total de enlaces glucosídicos α -1,6 y α -1,4 (α -1,6/(\alpha-1,6 + α -1,4) * 100%) y se puede determinar mediante procedimientos conocidos en la técnica, por ejemplo utilizando una combinación de determinación del extremo reductor/isoamilolisis (Palomo M y otros 2009 Appl. Environm. Microbiology, 75, 1355–1362; Thiemann, V. y otros, 2006 Appl. Microb. and Biotechn. 72: 60–71) y midiendo la cantidad total de hidratos de carbono presente mediante el procedimiento con antrona/ácido sulfúrico (véase, por ejemplo, Fales, F. 1951 J. Biol. Chem. 193: 113-124). Típicamente, el grado de ramificación no excede el 11-12%.

Cualquier almidón nativo o no modificado se puede utilizar como material de partida para obtener el HBS para su utilización en la presente invención. Por ejemplo, el derivado altamente ramificado puede derivarse de variantes de plantas que no son GMO, así como variantes de plantas GMO, de diversas fuentes, tales como patata, maíz, trigo, tapioca, patata cerosa, maíz ceroso, tapioca cerosa, patata rica en amilosa, maíz rico en amilosa, etc. En una realización, se utiliza almidón de patata.

Además, los almidones modificados son adecuados para su utilización, incluyendo maltodextrinas con niveles bajos de DE o almidón tratado con amilomaltasa (por ejemplo, Etenia). En una realización, el derivado de almidón es almidón tratado con alfa-amilasa. También se incluyen almidones modificados químicamente. Por ejemplo, el material de partida es un derivado de almidón seleccionado del grupo que consiste en los productos de la hidrólisis ácida o enzimática del almidón y los productos de las modificaciones químicas y físicas del almidón de cualquier tipo.

Preferentemente, el almidón o derivado de almidón se gelatiniza primero antes de ponerlo en contacto con la enzima de ramificación. La gelatinización del almidón es un proceso que descompone los enlaces intermoleculares de las moléculas de almidón en presencia de agua y calor, permitiendo que los sitios de enlace de hidrógeno (el hidroxilo, hidrógeno y oxígeno) capten más agua. Esto disuelve de forma irreversible el gránulo de almidón. La penetración de agua aumenta la aleatoriedad en la estructura general de los gránulos y disminuye el número y el tamaño de las regiones cristalinas. La temperatura de gelatinización del almidón depende de la fuente botánica y la cantidad de agua presente, el pH, los tipos y la concentración de sal, azúcar, grasa y proteína en la receta, así como la tecnología de derivatización utilizada. Algunos tipos de almidones nativos no modificados comienzan a hincharse a 55°C, otros tipos a 85°C.

Por ejemplo, el almidón se gelatiniza en un proceso discontinuo o continuo en un dispositivo de inyección de vapor (cocina de chorro). El almidón gelatinizado puede llevarse al pH deseado mediante la adición de ácido o base y, después de alcanzar la temperatura deseada, se añade la enzima de ramificación y la solución se mantiene a la temperatura deseada durante un periodo de tiempo deseado. Como alternativa, la enzima de ramificación puede añadirse a una suspensión de almidón a temperatura ambiente y, mientras se mezcla, la suspensión se calienta a la temperatura deseada y se mantiene a esa temperatura durante el periodo de tiempo deseado.

La enzima de ramificación puede originarse a partir de cualquier fuente microbiana adecuada. Preferentemente, es una enzima de ramificación de glucógeno termoestable obtenida de un organismo mesófilo o termófilo, preferentemente una enzima de ramificación de glucógeno de *Aquifex aeolicus*, *Anaerobranca gottschalkii* o *Rhodothermus obamensis*. La enzima puede producirse de forma recombinante utilizando técnicas convencionales de biología molecular y de expresión de proteínas.

Las condiciones de conversión y la cantidad de enzima añadida varían ampliamente dependiendo del material de partida, del tipo de enzima utilizada y del grado deseado de conversión. El experto en la materia será capaz de determinar las condiciones adecuadas mediante ensayo y error de rutina. Por ejemplo, 1.000 unidades de enzima por gramo de almidón de materia seca pueden producir una ramificación del 10% durante un periodo de incubación de aproximadamente 20 horas. Después de que la conversión ha progresado hasta el grado deseado, la enzima puede inactivarse aumentando la temperatura o disminuyendo el pH de la mezcla de incubación. A esto le puede seguir una etapa de filtración y de intercambio iónico para eliminar la proteína. Posteriormente, el pH se ajusta al pH

deseado y la mezcla de almidón se somete a secado, por ejemplo, secado por pulverización o evaporación, para eliminar el agua y producir una mezcla sólida seca alta.

5 Como se ha dicho, el derivado de almidón altamente ramificado encuentra su utilización como aglutinante en adhesivos basados en agua. Debido a su baja viscosidad, incluso con un contenido alto en sólidos secos, puede incorporarse en la composición adhesiva en cantidades relativamente altas, incluso hasta el 100% en peso del peso total de la composición, por ejemplo hasta el 99% en peso, hasta el 98% en peso, hasta el 97% en peso, hasta el 95% en peso o hasta el 90% en peso. Por lo tanto, el derivado de almidón ramificado permite la producción de composiciones adhesivas que tienen un contenido alto de materia seca. Típicamente, la composición contiene el 20-10 80% en peso, preferentemente el 30-60% en peso de materia seca. La composición puede comprender uno o más ingredientes útiles adicionales, preferentemente seleccionados de otros almidones o derivados de almidón; materiales de relleno, tales como tiza (CaCO_3) y/o arcilla de China; y agentes dispersantes. En una realización, el HBS está presente en una cantidad del 1 al 90%, tal como del 5 al 75%, preferentemente del 10 al 60% en peso del peso total de la formulación.

15 Como se ha tratado anteriormente en el presente documento, las soluciones de HBS descritas en la técnica tienen un carácter newtoniano. Esto se ilustra claramente en el ejemplo 2, en el que se investigan las composiciones adhesivas basadas en la enseñanza de US 2012/0121873. Entre otros, se analizó la viscosidad a un intervalo de velocidad de cizalladura de 1-1.000 segundos⁻¹. El HBS preparado a partir de almidón de patata o almidón de maíz ceroso utilizado a aproximadamente el 50% de refracción produjo adhesivos con un índice de viscosidad de aproximadamente 1, lo que indica que la viscosidad no se veía esencialmente afectada por la velocidad de cizalladura (solución de comportamiento newtoniano). Véase la tabla 1.

20 Por el contrario, la viscosidad de un adhesivo que comprende HBS se redujo fuertemente con el aumento de las velocidades de cizalladura tras la adición de una cantidad baja de polisacárido CM. Véase el ejemplo 3 y la tabla 2, que muestran que, en presencia de carboximetilcelulosa, la viscosidad a velocidad de cizalladura de 10 s⁻¹ se reduce en un factor de 2,3 a 5,9 cuando la velocidad de cizalladura se incrementa a 500 s⁻¹ e incluso más de 7 veces a una velocidad de cizalladura de 1.000 s⁻¹. Otros tipos de éteres de celulosa (por ejemplo, hidroxipropilmetilcelulosa, hidroxietilcelulosa o hidroxietilmetilcelulosa) eran incompatibles con HBS, tal como se puso de manifiesto mediante una separación de fases, y/o no conferían una reología no newtoniana.

25 El ejemplo 3 muestra el cribado de veinte derivados de almidón diferentes para sus efectos sobre el comportamiento reológico y la compatibilidad con HBS. Como puede deducirse de los resultados mostrados en la tabla 4, también para los polisacáridos basados en almidón, la presencia de grupos carboximetilo es importante para conferir una reología de adelgazamiento por cizalladura y/o estabilidad a la viscosidad a un adhesivo basado en HBS. Esto se confirma en el ejemplo 4, que muestra algunos adhesivos basados en HBS de adelgazamiento por cizalladura de ejemplo.

30 De este modo, la presente invención proporciona un adhesivo basado en almidón que tiene un comportamiento reológico de adelgazamiento por cizalladura. En una realización, el índice de velocidad de cizalladura de la viscosidad es, como mínimo, de 1,2, en el que el índice de velocidad de cizalladura de la viscosidad se calcula mediante el cociente de la viscosidad a una velocidad de cizalladura de 10 s⁻¹ y la viscosidad a una velocidad de cizalladura de 500 s⁻¹ (Velocidad de cizalladura del índice de viscosidad 10/500) o la viscosidad a una velocidad de cizalladura de 10 s⁻¹ y la viscosidad a una velocidad de cizalladura de 1.000 s⁻¹ (índice de viscosidad velocidad de cizalladura del índice de viscosidad 10/1.000), en la que la viscosidad se mide a una temperatura de 25°C. Preferentemente, el índice de velocidad de cizalladura de la viscosidad es, como mínimo, de 1,3, más preferentemente, como mínimo, de 1,4 o incluso mayor, de aproximadamente 1,5. En un aspecto específico, la presente invención da a conocer un adhesivo que comprende HBS y un derivado de almidón CM y que tiene un índice de velocidad de cizalladura de viscosidad en el intervalo de aproximadamente 1,25 a aproximadamente 1,45. 35 En otro aspecto específico, la presente invención da a conocer un adhesivo que comprende HBS y celulosa CM y que tiene un índice de velocidad de cizalladura de viscosidad en el intervalo de aproximadamente 2,0 a 6,0.

40 La pegajosidad en húmedo es otro parámetro importante para las composiciones adhesivas. La pegajosidad en húmedo es el poder de unión inmediata de un adhesivo, aún en estado húmedo, que le permite pegarse a un sustrato al instante una vez que se aplica. Cuanto mayor sea la pegajosidad en húmedo, mayor será la potencia de unión. Si la pegajosidad en húmedo del pegamento es demasiado baja, el papel no se sostiene suficientemente en el estado húmedo no ajustado. Se encontró que la utilización combinada de HBS y un polisacárido CM confiere una reología de adelgazamiento por cizalladura y una pegajosidad en húmedo alta sobre un intervalo de cantidades convencionalmente utilizadas de adhesivo líquido aplicado (20-80 µm).

45 50 También se da a conocer un procedimiento para preparar una composición adhesiva que comprende un almidón ramificado con un índice de velocidad de cizalladura de viscosidad superior o igual a 1,2, que comprende mezclar enzimáticamente el almidón ramificado con agua y, como mínimo, un polisacárido carboximetilado. Los componentes secos se mezclaron y se disolvieron en agua desmineralizada a 25°C durante la agitación a 1.000 rpm durante 30 minutos. Y, después, se desespumó a 25°C agitando a 5 rpm durante 30 minutos.

Aún un aspecto adicional de la presente invención se refiere a un procedimiento para adherir un primer sustrato a un segundo sustrato, que comprende aplicar, como mínimo, a dicho primer o dicho segundo sustrato un adhesivo basado en agua, tal como se divulga en el presente documento. Típicamente, como mínimo, uno de dichos sustratos es un sustrato de papel o de madera.

5 En una realización, el primer y/o segundo sustrato es/son parte de un producto pegado o pegable. También se da a conocer un procedimiento para pegar un producto, que comprende las etapas de proporcionar una composición adhesiva que comprende HBS y un polisacárido CM, tal como se divulga en el presente documento, y aplicar la composición sobre un lado de un producto que se va a pegar. Esto puede tener lugar mediante aplicación de rodillos, aplicación con boquilla, aplicación por pulverización, aplicación con espuma, aplicación de cliché, mediante rodillos de aplicación de anilox, mediante un procedimiento de inmersión, mediante cuchilla etc. Un lado adicional que se va a pegar se fija, a continuación, sobre el pegamento aplicado para formar un enlace rígido (después de fijar o secar el pegamento). Entre los productos de ejemplo se incluyen sacos de papel, bolsas de papel, sobres, papeles de pared, cinta engomada, tubos de papel en espiral y enrollados y la utilización como adhesivo rehidratable. También se incluye un producto pegado o pegable que puede obtenerse mediante un procedimiento de adhesión o encolado de acuerdo con la presente invención, estando el producto caracterizado por que contiene un adhesivo basado en HBS que comprende, como mínimo, un polisacárido CM. El producto encolado contiene, normalmente, dos caras que se han pegado entre sí, así como una o dos capas de papel o cartón que están unidas por el pegamento según la presente invención, en particular en el que una capa tiene una superficie plana impresa o imprimible, en particular sobre un lado de la capa opuesta al lado que se va a pegar. Lógicamente, la propia superficie de presentación no está pegada.

Otras realizaciones de la presente invención incluyen procedimientos de utilización de pegamento, que comprende dar a conocer una composición de pegamento que comprende HBS y un aditivo de polisacárido CM como se describe en el presente documento, y utilizar la composición de pegamento como un agente de encolado o un agente de laminación para, como mínimo, uno de los productos de papel, productos de cartón y expositores hechos de papel o cartón.

En un aspecto específico, el adhesivo basado en HBS se utiliza en un procedimiento para laminar, por ejemplo en el que dicha laminación comprende litolaminado, papel laminado a papel, o papel a cartón o cartón a cartón, laminado de cartón gráfico, laminado de cartón sólido, laminado en panel, laminado de papel de aluminio o laminado de papel de pared dúplex. También se proporcionan sustratos laminados obtenibles mediante un procedimiento de laminado de la presente invención.

35 LEYENDAS DE LAS FIGURAS

Figura 1: Velocidad de cizalladura frente al análisis de tensión normal de una composición adhesiva (1) de la técnica anterior que comprende almidón completamente gelatinizado (FGS) frente a una composición de adhesión (2) de la presente invención que comprende almidón altamente ramificado (HBS). Para detalles, véase el ejemplo 7.

40 Figura 2: Análisis de cizalla oscilatoria de gran amplitud (LAOS) de una composición adhesiva (1) de la técnica anterior que comprende almidón completamente gelatinizado (FGS) frente a una composición de adhesión (2) de la presente invención que comprende almidón altamente ramificado (HBS). Se muestran el módulo de almacenamiento (G') y el módulo de pérdida (G''). Para detalles, véase el ejemplo 7.

45 Figura 3: Análisis de barrido de la frecuencia de oscilación de una composición adhesiva (1) de la técnica anterior que comprende almidón completamente gelatinizado (FGS) frente a una composición de adhesión (2) de la presente invención que comprende almidón altamente ramificado (HBS). Se muestran el módulo de almacenamiento (G') y el módulo de pérdida (G''). Para detalles, véase el ejemplo 7.

50 SECCIÓN EXPERIMENTAL

Ejemplo 1: Preparación de almidón altamente ramificado (HBS)

El HBS se produjo por cocción a chorro. Una suspensión de almidón de patata sólida seca al 17% se sometió a cocción a chorro (149-153°C, tiempo de residencia de 8 minutos, presión 4 bares). Después de enfriar hasta 70°C y ajustar el pH a 6,1, se añadieron 1.000 unidades de enzima de ramificación (medida como el cambio en la absorbancia de un complejo de almidón yodo/yoduro a 660 nm) por gramo de sustancia seca de almidón. La enzima de ramificación utilizada fue el producto NS28067 de Novozymes, un producto de planta piloto que contenía la enzima de ramificación de *Rhodothermus obamensis*.

60 Después de 20 horas de incubación, la enzima se inactivó disminuyendo el pH a 2,5 con HCl 4M. Después de 35 minutos, el pH se reajustó a 4,5. A continuación, la solución se filtró sobre un filtro con un tamaño de poro de 2-4 micrómetros, seguido de intercambio iónico (Aquadem E200, Kruger). Finalmente, la solución se secó mediante evaporación del agua primero a 61°C y, a continuación, se secó por pulverización a 200°C (temperatura a 82°C). Esto proporcionó almidón que tenía un grado de ramificación del 10%.

La actividad de la enzima de ramificación se determina monitorizando los cambios en el complejo de

yodo/yoduro/amilosa como resultado de la actividad de la enzima de ramificación. Se prepara una solución de sustrato añadiendo 10 mg de amilosa de tipo III (Sigma) a 0,5 ml de NaOH 2M, añadiendo posteriormente 1 ml de agua ultrapura y, después, ajustando el pH añadiendo 0,5 ml de HCl 2M y 7,8 ml de tampón fosfato (pH 7,2). Se prepara una solución madre de yodo/yoduro añadiendo 0,26 g de I₂ y 2,6 g de KI a 10 ml de agua ultrapura. A 100 microlitros de esta solución madre se añaden 50 microlitros de HCl 2M y 26 ml de agua ultrapura (reactivo de terminación). La actividad de la enzima se determina mezclando 50 microlitros de enzima diluida adecuadamente a 50 microlitros de solución de sustrato de amilosa y se incuba durante 30 minutos a 60°C. A continuación, se añaden 2 ml de reactivo de terminación y, después de mezclar bien, se mide la absorbancia a 660 nm (la absorbancia debería estar entre 0,15 y 0,3). La actividad (U/ml) se calcula utilizando la siguiente fórmula:

$$U/ml = (DO \text{ de referencia} - DO \text{ de la muestra}) \times 100\% \times \text{dilución} / (DO \text{ de referencia} - DO \text{ del blanco}) / 30 \text{ min} / 0,05 \text{ ml}$$

Ejemplo 2: Composiciones adhesivas basadas en almidón ramificado y sus propiedades

Este ejemplo de referencia muestra el comportamiento newtoniano de los adhesivos basados en HBS conocidos.

Se prepararon cuatro tipos diferentes de HBS. HBS-P significa almidón de patata altamente ramificado obtenido como se describe en el ejemplo 1 anterior en el presente documento. HBS-WM1 indica una preparación líquida de almidón de maíz ceroso altamente ramificado obtenido de acuerdo con el ejemplo 1 del documento US2012/0121873. Dado que el procedimiento de secado no se especifica en el documento US2012/0121873, se realizaron dos preparaciones diferentes de maíz ceroso seco. HBS-WM2 se refiere a HBS-WM1 desecado utilizando un secador de pulverización Compact Anhydro DanMark operado a una temperatura de entrada de 250°C y una temperatura de salida de 110°C.

HBS-WM3 se produjo del siguiente modo. Una suspensión de maíz ceroso sólido seco al 18 % se sometió a cocción por chorro a 160°C. Después de enfriar a 70°C y ajustar el pH a 6,2, se añadieron 1.000 unidades de enzima de ramificación (medidas como el cambio en la absorbancia de un complejo de yodo/almidón yoduro a 660 nm) por gramo de sustancia seca de almidón. La enzima de ramificación utilizada fue el producto NS28067 de Novozymes. Después de 19 horas de incubación, la enzima se inactivó disminuyendo el pH a 2,7 con HCl al 10%. Después de 30 minutos, el pH se reajustó a 4,5 con NaOH al 10%. A continuación, la solución se filtró sobre un filtro con un tamaño de poro de 8-12 micrómetros, seguido de una cromatografía de intercambio iónico mixto (AMBERLITE™ resina MB20). Finalmente, la solución se secó por pulverización (250°C a 110°C en un secador por pulverización Compact Anhydro DanMark). Esto proporcionó almidón que tenía un grado de ramificación del 10%. Cada una de las preparaciones de HBS se disolvió añadiendo el producto en aproximadamente 10 segundos (en flujo constante) a agua desmineralizada (25 ± 1°C) en un vaso de precipitados de plástico (Ø 90 mm), mientras se agitaba a 1.000 rpm con un agitador de 3 propulsores (Ø 60 mm) durante 30 minutos. Después de la desespumación (30 minutos, 5 rpm), las composiciones adhesivas se llevaron a una refracción del 50%.

Viscosidad Brookfield - La viscosidad de la solución (20 ± 1°C) se determina con un viscosímetro digital Brookfield DV-I (mPa.s) utilizando el husillo correcto aplicable a 20 rpm durante 15 segundos (o cinco revoluciones).

Estabilidad - Para determinar la viscoestabilidad de la solución de adhesivo líquido, la solución se conserva mediante la adición de Proxel BZ plus al 0,1% de Lonza y se almacena a 20 ± 1°C durante un determinado periodo y cada pocos días se registra la viscosidad de la solución (20 ± 1°C).

Adhesión - Pegajosidad en húmedo - La pegajosidad en húmedo de la solución adhesiva se determina con un dispositivo de ensayo Fipago-Adhesion (sistema PKL) en una habitación acondicionada (HR = 50 ± 2%, T = 23 ± 1°C). Se aplica una película adhesiva fina (estándar de 60 µm) de adhesivo líquido (23 ± 1°C) con dosificador helicoidal en el lado liso de una banda de papel kraft estándar (papel kraft de vidrio natural mecanizado (un lado liso y brillante, un lado mate) Fabricante: Sopal Doetinchem, Países Bajos; porosidad Gurley: 72 s; suavidad PPS (lado suave): 3,42 µm; Cobb⁶⁰: 24 g/m²; gramaje: 85 g/m²; ensayo de ceras Dennison: 18; 30 x 200 mm). Después de superar el tiempo abierto (estándar 5 segundos), la tira de papel pegado se coloca sobre otra hoja de papel (kraftliner Pitea Royal Brown, fabricante: Kappa Smurfit, Suecia; suministrador: Fipago, Países Bajos (Fipago 2006 kraftline); gramaje: 200 g/m²; Cobb¹⁸⁰⁰: 86 g/m²; ensayo de ceras Dennison: 18; 60 x 100 mm) mediante un rodillo de presión metálico (estándar 500 g). Después de superar el tiempo de cierre (estándar 3 segundos), las dos piezas de papel se separan una de otra. La pegajosidad en húmedo se da como el trabajo (cJ) necesario para separar los trozos de papel.

Adhesión - Tiempo de fraguado - Para determinar el tiempo de fraguado del adhesivo se sigue el procedimiento anterior para determinar la pegajosidad en húmedo, cuando el tiempo abierto se ajusta en 0 segundos y el tiempo cerrado se varía (estándar en el intervalo 0 ... 20 segundos, pero puede ser mayor si el desgarramiento de la fibra todavía no se ha producido). Cada adhesivo se caracteriza por, como mínimo, cinco tiempos cerrados diferentes, produciendo una curva más o menos sigmoidea. Esta curva representa el trabajo necesario para superar la fuerza de unión en función del tiempo cerrado. Los resultados se dan como trabajo (cJ). El valor para el tiempo de fraguado (s) es el tiempo en el que se supera la resistencia al desprendimiento de 40 cJ.

ES 2 625 762 T3

Reología - Se registra una curva de flujo de un adhesivo mediante un reómetro Physica Rheolab MC 100. .5 ml de adhesivo en cono y placa MK 22, hueco: 0,05 mm, temperatura: 25°C.

Perfil:

5

1^{er} intervalo: log de la rampa de la velocidad de cizalladura: 0,1.... 1.000 s⁻¹: 30 puntos 6 s (180 s)

2^o intervalo: Velocidad de cizalladura: 1.000 s⁻¹: 10 puntos 6 s (60 s)

3^{er} intervalo: log de la rampa de la velocidad de cizalladura: 1.000... 0,1 s⁻¹ 30 puntos 6 s (180 s)

10 Dependiendo de la resistencia del líquido, el máximo de 1.000 s⁻¹ a veces no se alcanza (se excede el par máximo).

Compatibilidad: 100 ml del adhesivo se almacenan en un frasco de vidrio bien cerrado a 20°C. El adhesivo se evalúa 1 día y 1 semana después de la preparación. La incompatibilidad puede reconocerse mediante la aparición de dos capas o una estructura de suero de leche en la pared del frasco de vidrio. La compatibilidad se indica con +, la incompatibilidad se indica con -.

15

La tabla 1 muestra las diversas características de las composiciones.

Composición	1	2	3	4
HBS-P	100 g			
HBS-WM 1		165 g		
HBS-WM 2			100 g	
HBS-WM 3				100 g
agua	100 g	35 g	100 g	100 g
Propiedades:				
Viscosidad de Brookfield [mPa.s] 20 rpm, 20°C				
1 día después de la preparación	3150	2860	2850	4530
Refracción [%]	49,7	50,0	49,9	49,9
pH	4,16	1,68	1,80	5,98
Aspecto	transparente	transparente	transparente	transparente
Pegajosidad en húmedo 60 µm [5,3]	5	5,5	5	9,7
Tiempo de fraguado 60 µm				
Tiempo hasta 40 cJ	12,5	12,5	11,5	9,5
Reología				
Viscosidad física [mPa.s]				
Intervalo 1 – 1.000				
Velocidad de cizalladura 10 s ⁻¹	1910	1919	1970	30
Velocidad de cizalladura 500 s ⁻¹	1912	1854	1812	2802
Índice de viscosidad				
Velocidad de cizalladura 10/500	1,00	1,03	1,09	1,08

20 Los resultados anteriores demuestran que el HBS procedente de maíz de patata o ceroso muestra un comportamiento newtoniano.

Ejemplo 3: Composiciones adhesivas basadas en agua que comprenden HBS y polisacárido CM

25 Este ejemplo describe los efectos de derivados de celulosa sobre la reología de una composición adhesiva que contiene HBS. El HBS se preparó a partir de almidón de patata como se describe en el ejemplo 1. Se analizaron cinco éteres de celulosa diferentes. Methocel 254 es una HPMC (hidroxipropilmetilcelulosa) de Dow Chemicals. Natrosol 250 HR es una HEC (hidroxietilcelulosa) de Ashland. Gabrosa P200G es una CMC (carboximetilcelulosa) de AkzoNobel. Klucel HIND es una HPC (hidroxipropilcelulosa) de Ashland. Walocell MKX 40000 PF01 es una HEMC (hidroxietilmetilcelulosa) de Dow Chemicals. Los componentes se mezclaron y se disolvieron en agua desmineralizada a 25°C durante la agitación a 1.000 rpm durante 30 minutos. Y, después, se desespumaron a 25°C agitando a 5 rpm durante 30 minutos. La tabla 2 a continuación muestra la composición y las propiedades de las composiciones adhesivas.

30

ES 2 625 762 T3

Composición	1	2	3	4	5	6
HBS ³	34,3 g					
agua	48,3 g					
HPMC		0,8 g				
HEC			0,8 g			
CMC				0,2 g		
HPC					0,8 g	
HEMC						0,8 g

Color	transparente	transparente	transparente	transparente	transparente	transparente
Propiedades:						
Viscosidad Brookfield [mPa.s] 20 rpm, 20°C 1 día después de la preparación	500	940 ⁴	980 ⁴	1700	600 ⁴	780 ⁴
Refracción [%]	41,5	43,9	43,4	41,3	42,3	42,7
Compatible con HBS	na	- ¹	- ¹	+	± ²	- ¹
Comportamiento reológico	Newtoniano	na	na	Adelgazamiento por cizalladura	Newtoniano	na
Viscosidad física [mPa.s] Intervalo 1 – 1.000 Velocidad de cizalladura 10 s ⁻¹	401			1051	522	
Velocidad de cizalladura 500 s ⁻¹	378			457	429	
Velocidad de cizalladura 1.000 s ⁻¹	381			429	428	
Índice de viscosidad Velocidad de cizalladura 10/500	1,06			2,30	1,22	
Velocidad de cizalladura 10/1000	1,05			2,45	1,22	

¹ Se observó separación de éter de celulosa y HBS (capa superior éter de celulosa, capa inferior HBS)

² Mezcla turbia

³ Basado en almidón de patata

⁴ Tras la homogeneización de la mezcla

5

Como se desprende de la tabla 2, solo las composiciones adhesivas que comprenden celulosa carboximetilada (columna 4) muestran una buena compatibilidad con HBS y un comportamiento de adelgazamiento por cizalladura

deseable.

Ejemplo 4: Composiciones adhesivas basadas en agua que comprenden HBS y almidón

- 5 En este ejemplo, se cribaron veinte derivados de almidón diferentes a una concentración del 2% en peso del HBS. La tabla 4 resume sus efectos sobre el comportamiento reológico y la compatibilidad con HBS.

Tabla 4: Cribado de derivados de almidón

Fuente de almidón	Modificación		Mezcla para comportamiento reológico	Compatibilidad con HBS
	Químico	Física		
patata	Fosfato de dialmidón acetilado	Secado en tambor	Newtoniano	-
patata	Dialmidón fosfato	Secado en tambor	Newtoniano	-
patata	Fosfato de dialmidón acetilado	Secado en tambor	Newtoniano	-
patata	Fosfato de dialmidón (+ emulsionante)	Secado en tambor	Newtoniano	-
patata	Hidroxipropilación	Cocción por chorro	Newtoniano	-
patata	Adipato de dialmidón acetilado	Secado en tambor	Newtoniano	±
patata cerosa		Extruida	Newtoniano	±
patata	Fosfato de dialmidón hidroxipropilado	Secado en tambor	Newtoniano	±
patata	Hidroxipropilación		Newtoniano	±
patata	Oxidación	Secado en tambor	Newtoniano	±
patata	Octenilsuccinato de sodio	Secado en tambor	Newtoniano	±
patata	Degradada con ácido (+ Na-3)	Secado en tambor	Newtoniano	±
trigo		Secado en tambor	Newtoniano	+
patata cerosa	Degradada con peróxido (+ carga)	Secado en tambor	Newtoniano	+
patata	Oxidación e hidroxietilación		Newtoniano	+
maíz	Carboximetilado y reticulado	Secado en tambor	Adelgazamiento por cizalladura	+
patata	Carboximetilado	Extruida	Adelgazamiento por cizalladura	+
patata cerosa	Carboximetilado	Extruida	Adelgazamiento por cizalladura	+
patata	Carboximetilado, hidroxipropilado y reticulado	Secado en tambor	Adelgazamiento por cizalladura	+
patata	Carboximetilado y reticulado	Secado en tambor	Adelgazamiento por cizalladura	+

Los resultados mostrados en la tabla 4 demuestran que, también para los polisacáridos basados en almidón, la presencia de grupos carboximetilo es importante para conferir una reología de adelgazamiento por cizalladura y/o compatibilidad a la viscosidad a un adhesivo basado en HBS.

5 **Ejemplo 5:** Adhesivos basados en HBS de adelgazamiento por cizalladura de ejemplo

Tabla 5

Composición	1	2	3
HBS	245 g	245 g	245g
SOLVITOSA C5	-	2,5 g	-
QUICKSOLAN SPR	-	-	5,0 g
Agua	345 g	345 g	345 g
Propiedades: Viscosidad de Brookfield [mPa.s] 20 rpm, 20°C 2 h después de la preparación	570	1170	1355
Refracción [%]	41,3	41,6	41,9
pH	5,4	5,8	5,2
Pegajosidad en húmedo 60 µm [5,3]	2	2.735	
Tiempo de fraguado 60 µm Tiempo hasta 40 cJ [s]	16	15,5	15
Estabilidad de la viscosidad Viscosidad de Brookfield [mPa.s] 20 rpm, 20°C Después de 2 horas	515	1075	1340
Después de 4 semanas	585	1220	1365
Índice de estabilidad de viscosidad [14 semanas/2 horas]	1,14	1,13	1,02
Comportamiento reológico	Newtoniano	Adelgazamiento por cizalladura	Adelgazamiento por cizalladura
Viscosidad física [mPa.s] Intervalo 0,1 – 1.000 Velocidad de cizalladura 10 s ⁻¹	443	988	963
Velocidad de cizalladura 500 s ⁻¹	440	741	710
Velocidad de cizalladura 1.000 s ⁻¹	441	713	683
Índice de viscosidad Velocidad de cizalladura 10/500	1,01	1,33	1,36
Velocidad de cizalladura 10/1000	1,00	1,39	1,41

10 Los resultados en la tabla 5 demuestran que la adición de los polisacáridos CM Solvitosa C5 o Quicksolan SPR a HBS da como resultado el comportamiento reológico deseado sin sacrificar las propiedades adhesivas relevantes como pegajosidad en húmedo, velocidad de fraguado y estabilidad.

15 **Ejemplo 6: Diversos tipos y dosificaciones de polisacárido CM muestran el efecto reológico beneficioso.**

Este ejemplo demuestra además el efecto del tipo y la dosificación (basado en peso seco) de polisacárido de carboximetilo. Los polisacáridos de carboximetilo probados fueron Solvitosa C5 (almidón de patata CM de AVEBE), Quicksolan SPR (almidón de patata de amilopectina CM de AVEBE), Gabrosa T 4000 C (celulosa CM de AKZO NOBEL) y Finnfix 2 (celulosa CM de Metsä-Serla).

20 Todas las composiciones con adiciones de derivados de carboximetil polisacárido dan como resultado el comportamiento reológico deseado, mientras que las propiedades adhesivas relevantes, tal como la pegajosidad en

húmedo, la velocidad de ajuste y la estabilidad se mantuvieron o incluso mejoraron. Mediante la utilización de diferentes tipos y/o dosificaciones de carboximetil polisacáridos, las propiedades adhesivas (viscosidad, reología, pegajosidad en húmedo y velocidad de ajuste) pueden optimizarse según las demandas específicas de las diversas aplicaciones posibles.

5

Tabla 6A: Solvitosa C5 en el intervalo del 1,0 al 3,9% en peso

Composición	1	2	3	4
HBS	245 g	245 g	245 g	245 g
SOLVITOSE C5	-	2,5 g	5 g	10 g
Agua	345 g	345 g	345 g	345 g
<u>Propiedades:</u> Viscosidad de Brookfield [mPa.s] 20 rpm, 20°C 2 horas después de la preparación	570	1005	2315	8580
Refracción [%]	41,3	42,1	42,3	43,0
pH	5,4	5,4	5,7	6,1
Pegajosidad en húmedo 60 µm [5,3]	2	3	4	7
Tiempo de fraguado 60 µm [0,..]				
Tiempo hasta 40 cJ [s]	16	16,5	16,5	16,5
Estabilidad de la viscosidad Viscosidad de Brookfield [mPa.s] 20 rpm, 20°C Después de 2 horas	515	1005	2315	8580
Después de 4 semanas	585	1200	2425	8950
Índice de estabilidad de viscosidad [4 semanas/2 horas]	1,14	1,19	1,05	1,04
Comportamiento reológico	Newtoniano	Adelgazamiento por cizalladura	Adelgazamiento por cizalladura	Adelgazamiento por cizalladura
Viscosidad física [mPa.s] Intervalo 0,1 – 1.000 Velocidad de cizalladura 10 s ⁻¹	443	842	1834	5499
Velocidad de cizalladura 500 s ⁻¹	440	688	1096	2120
Velocidad de cizalladura 1.000 s ⁻¹	441	658	1002	1778
Índice de viscosidad Velocidad de cizalladura 10/500	1,01	1,22	1,67	2,59
Velocidad de cizalladura 10/1000	1,00	1,28	1,83	3,09

Tabla 6B: Quicksolan SPR en el intervalo del 3,9 al 9,3% en peso

10

Composición	1	2	3	4	5
HBS	245 g				
QUICKSOLAN SPR	-	10 g	15 g	20 g	25 g
Agua	345 g				
<u>Propiedades:</u> Viscosidad Brookfield [mPa.s] 20 rpm, 20°C 2 horas después de la preparación	570	2615	4100	5670	7260

ES 2 625 762 T3

Composición	1	2	3	4	5
Refracción [%]	41,3	43	43,4	43,9	44,1
pH	5,4	5,63	5,82	5,98	6,13
Pegajosidad en húmedo 60 μm [5,3]	2	6	9	11	12
Tiempo de fraguado 60 μm [0,..]					
Tiempo hasta 40 cJ [s]	16	14	14	14	13
Estabilidad de la viscosidad Viscosidad Brookfield [mPa.s] 20 rpm, 20°C					
Después de 2 horas	515	2615	4100	5670	7260
Después de 4 semanas	585	2580	3960	5590	7080
Índice de estabilidad de viscosidad [14 semanas/2 horas]	1,14	0,99	0,97	0,99	0,98
Comportamiento reológico	Newtoniano	Adelgazamiento por cizalladura	Adelgazamiento por cizalladura	Adelgazamiento por cizalladura	Adelgazamiento por cizalladura
Viscosidad física [mPa.s] Intervalo 0,1 – 1.000 Velocidad de cizalladura 10 s^{-1}	443	1866	2649	3822	4712
Velocidad de cizalladura 500 s^{-1}	440	932	1215	1580	1867
Velocidad de cizalladura 1.000 s^{-1}	441	860	1100	1402	1655
Índice de viscosidad Velocidad de cizalladura 10/500	1,01	2,00	2,18	2,42	2,52
Velocidad de cizalladura 10/1000	1,00	2,17	2,41	2,73	2,85

Tabla 6C: Gabrosa T 4000 C en el intervalo del 0,1 al 2,0% en peso

Composición	1	2	3	4	5
HBS	245 g	245 g	245 g	245 g	245 g
GABROSA T 4000 C	-	0,25 g	1 g	2,5 g	5 g
Agua	345 g	345 g	345 g	345 g	345 g
Propiedades: Viscosidad Brookfield [mPa.s] 20 rpm, 20°C 2 horas después de la preparación	570	650	1190	2900	8800
Refracción [%]	41,3	42,3	42,5	42,2	42,2
pH	5,4	5,2	5,2	5,3	5,4

ES 2 625 762 T3

<u>Composición</u>	1	2	3	4	5
Pegajosidad en húmedo 60 µm [5,3]	2	4	7	18	27
Tiempo de fraguado 60 µm [0,..]					
Tiempo hasta 40 cJ [s]	16	16,5	14,5	13,5	10
Estabilidad de la viscosidad Viscosidad Brookfield [mPa.s] 20 rpm, 20°C					
Después de 2 horas	515	650	1190	2900	8800
Después de 4 semanas	585	795	1515	3740	10780
Índice de estabilidad de viscosidad [14 semanas/2 horas]	1,14	1,22	1,27	1,29	1,23
Comportamiento reológico	Newtoniano	Adelgazamiento por cizalladura	Adelgazamiento por cizalladura	Adelgazamiento por cizalladura	Adelgazamiento por cizalladura
Viscosidad física [mPa.s] Intervalo 0,1 – 1.000 Velocidad de cizalladura 10 s ⁻¹	443	522	1244	1986	3910
Velocidad de cizalladura 500 s ⁻¹	440	448	543	700	943
Velocidad de cizalladura 1.000 s ⁻¹	441	439	505	627	811
Índice de viscosidad Velocidad de cizalladura 10/500	1,01	1,16	2,29	2,84	4,15
Velocidad de cizalladura 10/1000	1,00	1,19	2,46	3,17	4,82

Tabla 6D: Finnfix 2 en el intervalo del 7,5 al 16,9% en peso

<u>Composición</u>	1	2	3	4	5
HBS	245 g				
FINNFIX 2	-	20 g	30 g	40 g	50 g
Agua	345 g				
Propiedades: Viscosidad Brookfield [mPa.s] 20 rpm, 20°C 2 horas después de la preparación	570	2175	4030	7180	12300
Refracción [%]	41,3	13,6	44,4	45,1	45,8
pH	5,4	5,5	5,6	5,6	5,6
Pegajosidad en húmedo 60 µm [5,3]	2	4	4	5	6

ES 2 625 762 T3

Composición	1	2	3	4	5
Tiempo de fraguado 60 μm [0,..]					
Tiempo hasta 40 cJ [s]	16	15	16	16	16
Estabilidad de la viscosidad					
Viscosidad Brookfield [mPa.s]					
20 rpm, 20°C					
Después de 2 horas	515	2175	4030	7180	12300
Después de 4 semanas	585	2270	4280	7870	14600
Índice de estabilidad de viscosidad [4 semanas/2 horas]	1,14	1,04	1,06	1,10	1,19
Comportamiento reológico	Newtoniano	Adelgazamiento por cizalladura	Adelgazamiento por cizalladura	Adelgazamiento por cizalladura	Adelgazamiento por cizalladura
Viscosidad física [mPa.s]					
Intervalo 0,1 – 1.000					
Velocidad de cizalladura 10 s^{-1}	443	1656	2777	4768	7946
Velocidad de cizalladura 500 s^{-1}	440	1296	1998	2910	4355
Velocidad de cizalladura 1.000 s^{-1}	441	1210	na	na	na
Índice de viscosidad					
Velocidad de cizalladura 10/500	1,01	1,28	1,39	1,64	1,83
Velocidad de cizalladura 10/1000	1,00	1,37	na	na	na

Tabla 6E: Ejemplo adicional que muestra el impacto del tipo de polisacárido CM utilizado (viscosidad Brookfield entre 2.000 y 3.000 mPa.s

Composición	1	2	3	4
HBS	245 g	245 g	245 g	245 g
GABROSAT 400 C	2,5 g			
SOLVITOSE C5		5 g		
QUICKSOLAN SPR			10 g	
FINNFIX 2				20 g
Agua	345 g	345 g	345 g	345 g
<u>Propiedades:</u>				
Viscosidad de Brookfield [mPa.s] 20 rpm, 20°C				
2 horas después de la preparación	2900	2315	2615	2175
Refracción [%]	42,2	42,3	43,0	43,6
pH	5,3	5,7	5,6	5,5
Pegajosidad en húmedo 60 μm [5,3]	18	4	6	4
Tiempo de fraguado 60 μm [0,..]				
Tiempo hasta 40 cJ [s]	13,5	16,5	14	15

Composición	1	2	3	4
Estabilidad de la viscosidad				
Viscosidad de Brookfield [mPa.s] 20 rpm, 20°C				
Después de 2 horas	2900	2315	2615	2175
Después de 4 semanas	3740	2425	2580	2270
Índice de estabilidad de viscosidad [4 semanas/2 horas]	1,29	1,05	0,99	1,04
Comportamiento reológico	Adelgazamiento por cizalladura	Adelgazamiento por cizalladura	Adelgazamiento por cizalladura	Adelgazamiento por cizalladura
Viscosidad física [mPa.s]				
Intervalo 0,1 – 1.000				
Velocidad de cizalladura 10 s ⁻¹	1986	1834	1866	1656
Velocidad de cizalladura 500 s ⁻¹	700	1096	932	1296
Velocidad de cizalladura 1.000 s ⁻¹	627	1002	860	1210
Índice de viscosidad				
Velocidad de cizalladura 10/500	2,84	1,67	2,00	1,28
Velocidad de cizalladura 10/1000	3,17	1,83	2,17	1,37

Ejemplo 7: Ventaja de HBS sobre otros derivados de almidón

5 Este ejemplo demuestra las ventajas sorprendentes de una composición de la presente invención que comprende polisacárido HBS y polisacárido CM sobre los adhesivos acuosos basados en almidón conocidos que comprenden carboximetilcelulosa. El documento US4.272.295 se refiere a adhesivos basados en almidón, por ejemplo, para su utilización en la fabricación de papel y cartón ondulado y laminado, y, en particular, a adhesivos basados en almidón que requieren bajo consumo de energía térmica para formar uniones satisfactorias.

10 En el ejemplo 1 del documento US 4.272.295 se da a conocer un coloide liofílico que consiste en el 90% en peso de almidón totalmente gelatinizado y el 10% en peso de carboximetilcelulosa. Los datos que se exponen a continuación en el presente documento muestran que la sustitución del almidón totalmente gelatinizado por almidón altamente ramificado proporciona, inesperadamente, un adhesivo con propiedades completamente diferentes y un perfil reológico mejorado.

15 Procedimientos:

1. En un vaso de precipitados de vidrio de 400 ml, se añadieron 175,7 gramos de agua y 2,0 gramos de sosa cáustica. El vaso de precipitados se puso en un baño de agua de 55°C.
- 20 2. Mientras se agitaba con 1.000 rpm, se dispersaron en la solución 8,33 gramos de un coloide liofílico consistente en el 90% en peso de almidón totalmente gelatinizado (Passeli WA 4; ejemplo comparativo) o HBS (ejemplo de la presente invención) y el 10% en peso de carboximetilcelulosa (Gabrosa P 400 G). La mezcla se agitó durante 10 minutos en baño de agua a 55°C.
- 25 3. Se suspendieron 133,3 gramos de almidón de trigo comercial en 200 gramos de agua y se añadieron, mientras se agitaba a 1.000 rpm, a la solución coloidal.
4. La mezcla se calentó en el baño de agua a 55°C hasta que la viscosidad aumentó a 28 segundos (COPA STEIN HALL).
5. Inmediatamente, se retiró la mezcla del baño de agua y, a temperatura ambiente, se añadieron 0,83 gramos de ácido bórico y, después de 1 minuto de mezclado, se añadieron 0,33 gramos de silicato sódico (38 DEGBE).

30 Después de 1 día de almacenamiento a 20°C, se determinaron la viscosidad Brookfield, el pH, el contenido en sólidos secos y se caracterizó el perfil reológico con una curva de flujo, LAOS (cizalla oscilatoria de gran amplitud) y un barrido de la frecuencia de oscilación.

35 **Procedimientos analíticos:**

Reología-Se registra una curva de flujo de un adhesivo mediante un reómetro Haake Mars III. Geometría de la medición: C60/2° Ti L L10 010, hueco: 0,100 mm, 2,5 ml de adhesivo, temperatura: 20°C.

ES 2 625 762 T3

Perfil:

- 1. CR; 10,00 1/s; t 30,00 s; No. 30
- 2. CR; 0,000 1/s; t 3,00 s; No. 10;
- 5 3. Reinicio de la fuerza normal
- 4. CR; 1,000 1/s – 1000. 1/s log; t 160,00 s; No. 16
- 5. CR; 1000. 1/s – 1,000 1/s log; t 160,00 s; No. 16

10 *Reología* - Se registra una LAOS de un adhesivo mediante un reómetro Haake Mars III. Geometría de la medición: C60/2° Ti L L10 010, hueco: 0,100 mm, 2,5 ml de adhesivo, temperatura: 20°C.

Perfil:

- 1. CS; 0,000 Pa; t < 300,00 s;
- 15 2. CR; 0,000 1/s; t 3,00 s; No. 10
- 3. Reinicio de la fuerza normal
- 4. CD; 0,01000 – – 100,0 – log; f 1,000 Hz; t —; No. 21
- 5. CD; 0,01000 – – 100,0 – log; f 1,000 Hz; t —; No. 21

20 *Reología* - Se registra un barrido de la frecuencia de oscilación de un adhesivo mediante un reómetro Haake Mars III. Geometría de la medición: C60/2° Ti L L10 010, hueco: 0,100 mm, 2,5 ml de adhesivo, temperatura: 20°C.

Perfil:

- 25 1. CS; 0,000 Pa; t < 300,00 s
- 2. CR; 0,000 1/s; t 3,00 s; No. 10
- 3. CD-AS; 0,04000 –; 10,00 Hz – 1,000 Hz log; t —; No. 6
- 4. CD-AS; 0,04000 –; 1,000 Hz – 0,01000 Hz log; t —; No. 3

30 Resultados

La tabla 7 y las figuras 1, 2 y 3 muestran que la utilización de HBS en lugar de almidón totalmente gelatinizado en un coloide liofílico da como resultado un adhesivo con un comportamiento de rendimiento que actúa como un gel en lugar de una solución polimérica. Un comportamiento similar al gel es muy deseable para adherir dos sustratos (por ejemplo, en el laminado) porque, debido a este comportamiento, se evitará o minimizará el deslaminado durante el secado del adhesivo. Por el contrario, el adhesivo con el comportamiento de la solución polimérica continúa fluyendo y no soportará una carga baja durante el secado, dando como resultado el deslaminado.

Tabla 7

Composición	Ejemplo comparativo	Invencción
Almidón en coloide liofílico	Almidón totalmente gelatinizado (FGS)	Almidón altamente ramificado (HBS)
Propiedades: Viscosidad de Brookfield [mPa.s] 20 rpm, 20°C 1 día después de la preparación	18350	9100
pH	12,1	12,0

Sólidos secos [%]	22,6	22,7
Reología HAAKE MARS Curva de flujo [mPa.s] Intervalo 1 – 1.000		
Velocidad de cizalladura 10 s ⁻¹	5300	4850
Velocidad de cizalladura 1000 s ⁻¹	233	132
Índice de viscosidad Velocidad de cizalladura 10/1000	22,7	36,7
LAOS ¹	Tipo I	Tipo III

¹ Referencia: Large Amplitude oscillatory shear behaviour of complex fluids investigated by a network model: a guideline for classification. Hoon Goo Sim, Kyung Hyun Ahn, Seung Jong Lee. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 112 (2003), 237-250

5 Las figuras 1, 2 y 3 ilustran las propiedades reológicas del ejemplo comparativo (composición 1, FGS) y el ejemplo de la presente invención (composición 2, HBS).

10 Como se muestra en la figura 1, con la utilización de HBS (casi) no se observa ningún cambio en la tensión normal. Por el contrario, con la composición 1 se acumula una tensión normal positiva que se sabe que es indeseable y promueve una aplicación desigual del adhesivo debido a la formación de nervaduras. (Referencia: Effects of non-newtonian fluids on the ribbing instability. L. Pauchard, F. Varela Lopez, M. Rosen, C. Allain, P. Perrot, M. Rabaud 3rd European Symposium on Advances in Coating and Drying of Thin Films. Erlangen 1999). También se observó que con la utilización de HBS se observa una disminución abrupta de la viscosidad cerca de una tensión de 60 pascales (comportamiento de rendimiento), mientras que una composición de acuerdo con el documento US 4.272.295 muestra una disminución gradual de la viscosidad (datos no mostrados). La figura 2 muestra los resultados del análisis de la cizalla oscilatoria de gran amplitud (LAOS), que es útil para caracterizar las propiedades no lineales de fluidos complejos. La caracterización LAOS es considerada una prueba rigurosa para modelos reológicos y control de calidad. Se descubrió que la composición 1 comparativa con almidón totalmente gelatinizado se clasifica¹ como un adelgazamiento a la tensión de tipo I. El tipo I son soluciones similares a polímeros y esto se corresponde con el desarrollo de tensión normal observado. Sin embargo, la composición 2 con HBS se clasifica¹ como exceso de tensión débil de tipo III.. El tipo III no es tan frecuente como el comportamiento de tipo I y una respuesta de tipo III es típica para fluidos complejos que tienen una red temporal. Por lo tanto, el análisis de LAOS también demuestra un efecto importante de la utilización de HBS sobre las propiedades reológicas del coloide. En particular, el comportamiento de tipo III es especialmente deseable para la aplicación del coloide en la maquinaria (de alta velocidad) en la industria del papel.

25 La figura 3 muestra el barrido de frecuencia de oscilación. La formulación 2 se comporta como un gel típico; el componente elástico (G') es casi independiente de la frecuencia y tiene una magnitud finita. Por el contrario, la composición 1 se comporta como una solución similar a un polímero; a frecuencias (muy) bajas, el componente elástico desaparece y fluiría como un líquido.

30 En conclusión, las tres caracterizaciones muestran una diferencia clara en el comportamiento reológico entre las composiciones 1 y 2. La composición 1 fluye como una solución de polímero, mientras que la composición 2 muestra un comportamiento de rendimiento y actúa como un gel.

35 Un experto en la técnica reconocerá y apreciará que un comportamiento similar al gel es muy deseable para adherir dos sustratos (por ejemplo, en el laminado), porque, debido a este comportamiento, se evitará o minimizará el deslaminado.

40

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición adhesiva acuosa que comprende almidón altamente ramificado (HBS) obtenido mediante tratamiento de almidón o derivados de almidón con una enzima de ramificación de glucógeno (EC 2.4.1.18) y que comprende, además, un derivado de polisacárido carboximetil CI.
2. Composición adhesiva, según la reivindicación 1, en la que dicho derivado de polisacárido CM es un éter carboximetílico de almidón, celulosa o una combinación de los mismos.
- 10 3. Composición adhesiva, según la reivindicación 1 ó 2, en la que dicho polisacárido CM deriva de un almidón seleccionado del grupo que consiste en almidón nativo, no modificado y químicamente modificado derivado de variantes de plantas no modificadas genéticamente así como genéticamente modificadas, tales como patata, maíz, trigo, tapioca, patata cerosa, maíz ceroso, tapioca cerosa, patata rica en amilosa, maíz rico en amilosa, y almidones modificados, incluyendo maltodextrinas con poco DE y almidón tratado con amilomaltasa.
- 15 4. Composición adhesiva, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicho polisacárido carboximetilado está presente en una cantidad del 0 al 20% en peso del peso seco total de la composición.
- 20 5. Composición adhesiva, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicho HBS tiene un grado de ramificación molecular, como mínimo, del 6%, preferentemente, como mínimo, el 6,5%, en el que el grado de ramificación molecular se define como el porcentaje de enlaces glucosídicos α -1,6 del total de enlaces glucosídicos α -1,6 y α -1,4 ($(\alpha$ -1,6/(\alpha-1,6 + α -1,4) * 100%).
- 25 6. Composición adhesiva, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicho HBS se obtiene a partir de almidón o derivados de almidón en una forma parcial o completamente gelatinizada, preferentemente en la que dicho almidón o derivado de almidón se selecciona de almidón nativo, no modificado y químicamente modificado derivado de variantes de plantas no modificadas genéticamente, así como modificadas genéticamente, tales como patata, maíz, trigo, tapioca, patata cerosa, maíz ceroso, tapioca cerosa, patata rica en amilosa, maíz rico en amilosa y almidones modificados, incluyendo maltodextrinas con bajo contenido en DE y almidón tratado con amilomaltasa.
- 30 7. Composición adhesiva, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicha composición adhesiva contiene el 20-80% en peso de materia seca.
- 35 8. Composición adhesiva, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicho HBS está presente en la composición adhesiva en una cantidad del 5 a 75% (p/p), preferentemente del 10 al 60% (p/p) en peso del peso total de la composición.
- 40 9. Composición adhesiva, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene un índice de estabilidad de la viscosidad inferior a 1,5, calculado por un cociente de la viscosidad Brookfield después de 2 semanas, preferentemente después de 4 semanas, y la viscosidad Brookfield después de 2 horas después de la preparación de la composición, en la que la viscosidad Brookfield se mide a una temperatura de 20°C.
- 45 10. Composición adhesiva, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene un comportamiento reológico de adelgazamiento por cizalladura.
- 50 11. Composición adhesiva, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene una velocidad de cizalladura del índice de viscosidad por encima de 1,2, calculada mediante un cociente del índice de viscosidad a una velocidad de cizalladura de 10 s⁻¹ y el índice de viscosidad a 500 s⁻¹, en la que la viscosidad se mide a una temperatura de 25°C.
- 55 12. Procedimiento para preparar una composición adhesiva que comprende un almidón ramificado con un índice de velocidad de cizalladura de viscosidad superior o igual a 1,2, en el que la viscosidad se mide a una temperatura de 25°C, que comprende mezclar enzimáticamente el almidón ramificado con agua y, como mínimo, un polisacárido carboximetilado.
- 60 13. Procedimiento para adherir un primer sustrato a un segundo sustrato, que comprende aplicar a, como mínimo dicho al primer o dicho segundo sustrato, una composición adhesiva basada en agua, según cualquiera de las reivindicaciones 1-11, preferentemente en el que, como mínimo, uno de dichos sustratos es un sustrato de papel, vidrio o de madera.
- 65 14. Procedimiento, según la reivindicación 13, en el que dicho primer y/o dicho segundo sustrato son parte de un producto pegado o pegable, preferentemente en el que el producto se selecciona del grupo que consiste en sacos de papel, bolsas de papel, sobres, papel de pared, cinta engomada, y tubos de papel en espiral o enrollados.
15. Procedimiento, según la reivindicación 13 ó 14, en el que dicha adhesión comprende laminado, preferentemente en el que dicho laminado comprende litolaminado, papel laminado a papel o papel a cartón o laminado de cartón a

ES 2 625 762 T3

cartón, laminado de cartón gráfico, laminado de cartón sólido, laminado en panel, laminado de papel de aluminio o laminado de papel de pared dúplex.

- 5 16. Producto pegado, pegable o laminado que puede obtenerse mediante un procedimiento según la reivindicación 14 ó 15.

Figura 1

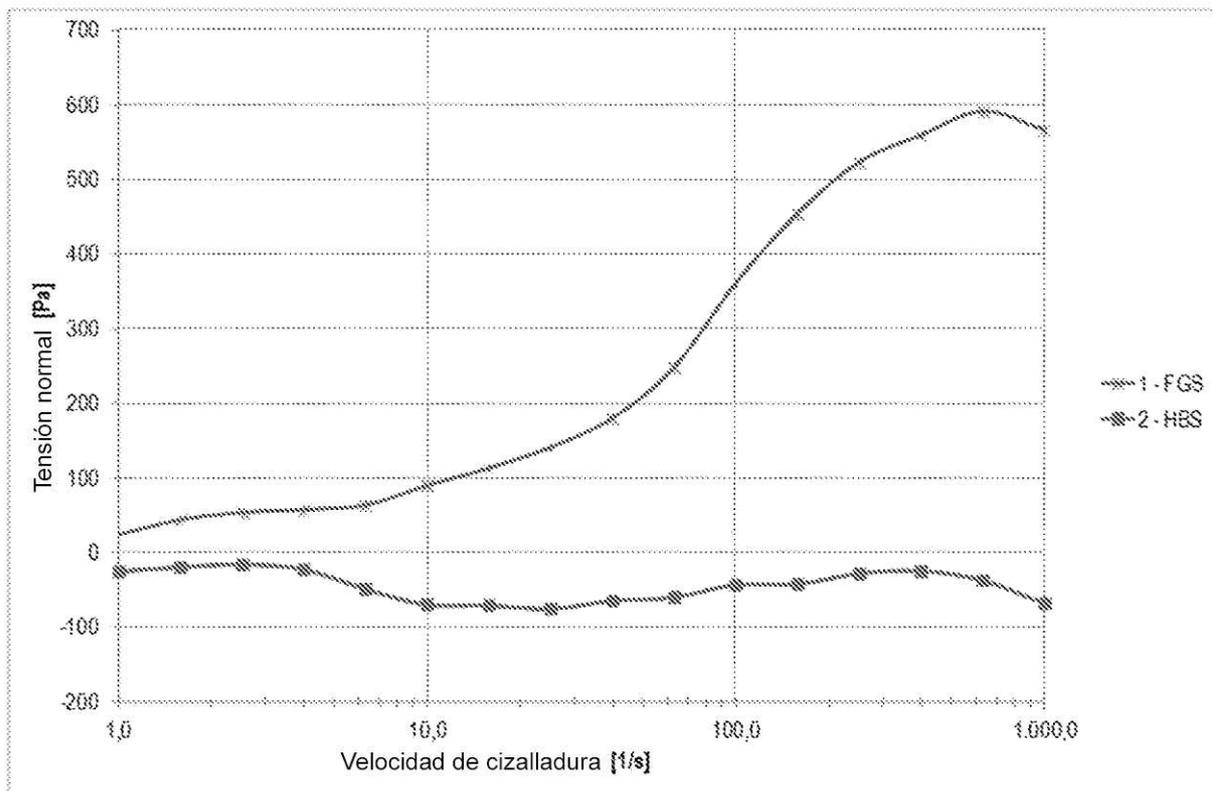


Figura 2

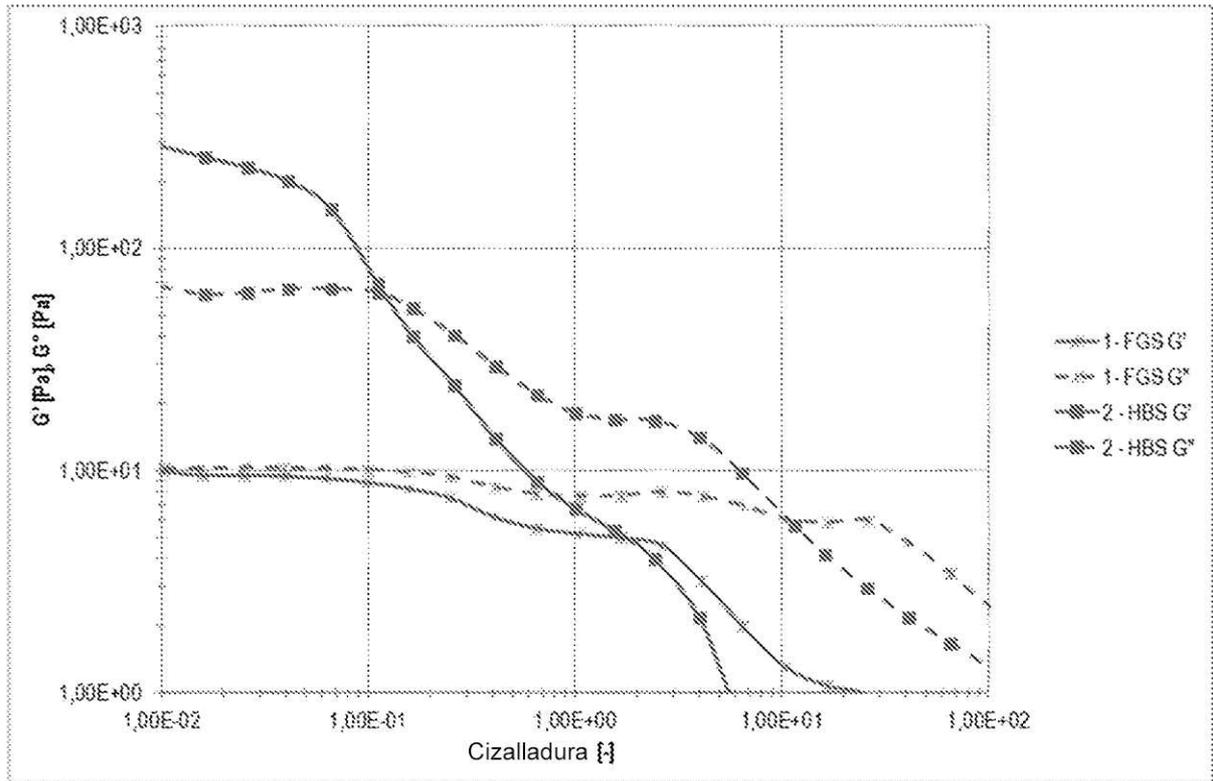


Figura 3

