

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 673 228**

51 Int. Cl.:

**C08B 30/12** (2006.01)  
**C08B 30/18** (2006.01)  
**C08B 31/00** (2006.01)  
**C08L 3/00** (2006.01)  
**D21H 17/28** (2006.01)  
**D21H 19/54** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.12.2007 PCT/FR2007/052434**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.06.2008 WO08074957**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.12.2007 E 07870382 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.03.2018 EP 2097583**

54 Título: **Utilización de un derivado de almidón de leguminosas para el estucado del papel o del cartón plano y composición de estucado que lo contiene**

30 Prioridad:

**04.12.2006 FR 0610560**

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

**20.06.2018**

73 Titular/es:

**ROQUETTE FRÈRES (100.0%)  
62136 Lestrem, FR**

72 Inventor/es:

**LADRET, MARIKA y  
ONIC, LUDIVINE**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

Observaciones:

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

ES 2 673 228 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

Utilización de un derivado de almidón de leguminosas para el estucado del papel o del cartón plano y composición de estucado que lo contiene

5 La invención se refiere a la utilización de al menos una dextrina de almidón de leguminosas para la preparación de una composición destinada al estucado de un papel o de un cartón plano.

Se refiere así a una composición destinada al estucado del papel o del cartón plano que contiene la o las citadas dextrinas de leguminosas.

Se refiere también a la dextrina de leguminosa útil para la preparación de la composición según la invención.

10 Se refiere también al modo de elaboración y a la preparación de la composición según la invención y a su utilización en la industria del papel, con fines del ennoblecimiento del papel, mediante cualquier operación de estucado conocida por el experto en la técnica, así como el papel obtenido mediante estos medios.

15 Por "almidón de leguminosa" en el sentido de la presente invención, se entiende cualquier almidón extraído de leguminosas, que presenta una riqueza en almidón de al menos el 95% (seco/seco), completada con una cantidad reducida de materias coloidales y de residuos fibrosos, preferentemente, inferior al 1% (seco/seco). La riqueza en almidón es preferentemente superior al 98%.

El contenido de proteínas es ventajosamente bajo, inferior al 1%, preferentemente inferior al 0,5%, más preferentemente comprendido entre el 0,1 y el 0,35% (seco/seco).

20 Por "leguminosas" en el sentido de la invención, se entiende la familia de las papilionáceas, cuyos representantes más importantes son, en primar lugar, el guisante, pero también la judía, la lenteja, el altramuç, el haba, la alfalfa y el trébol.

Por "leguminosas" en el sentido de la presente invención, se entienden más particularmente aquellas para las cuales el contenido en amilosa del almidón es inferior al 60%, en particular comprendido entre el 25 y el 55%.

El guisante ocupa en este grupo, y según estas consideraciones, un lugar privilegiado.

Asimismo, la invención da un lugar muy particular a las dextrinas.

25 Por dextrina en el sentido de la presente invención, se entiende un almidón modificado en fase seca, por acción del calor, de una combinación del calor y de un reactivo químico o, eventualmente, por acción de radiaciones ionizantes.

30 Se han desarrollado numerosos procedimientos en el ámbito de una rica historia industrial, que hacen uso de la acción del calor, en un medio suficientemente seco, en presencia o no de un agente químico. Para la mayoría, ya sean discontinuos o continuos, utilizan unas temperaturas de transformación superiores a 100°C y a la presencia, facultativa, de un ácido, generalmente mineral, de un agente alcalino y/o de un agente oxidante.

Las dextrinas obtenidas en presencia de un ácido son las más extendidas. Se tiene la costumbre de clasificarlas en tres categorías esenciales que agrupan:

- las dextrinas blancas, transformadas a temperaturas frecuentemente comprendidas entre 120 y 170°C, en presencia de agente(s) químico(s), en particular de ácido, en cantidades relativamente elevadas,

35 - las dextrinas amarillas, transformadas a temperaturas más elevadas, frecuentemente comprendidas entre 170 y 230°C, en presencia de cantidades reducidas, incluso muy reducidas, de agente(s) químico(s), en particular de ácido,

- las dextrinas denominadas "British GUM" transformadas por la única acción del calor, a temperatura elevada, frecuentemente superior a 230°C.

40 Las dextrinas obtenidas por la acción de radiaciones ionizantes, más recientes, no están generalmente recogidas en esta clasificación.

En la gran generalidad de los casos, el contenido en agua, relacionado con la fase denominada seca tal como lo entiende el experto en la técnica, es como mucho igual a un valor de aproximadamente el 6%.

45 Los procedimientos, considerados de manera general, generan diferentes reacciones. La importancia de cada una de ellas varía con los parámetros esenciales, como el porcentaje de agente químico, en particular de ácido, el contenido en agua inicial, el perfil de temperatura y el tiempo de reacción.

La reacción de hidrólisis es significativa al principio de la transformación y a partir de 50°C. Relacionada con la presencia de ácido y de una cantidad de agua todavía suficiente, disminuye la masa molecular. Sigue siendo importante en la transformación de las dextrinas blancas.

La reacción de condensación o reversión forma una unión  $\alpha(1,6)$  a partir de un alcohol primario de una cadena y del extremo reductor de otra cadena. Está favorecida por unas temperaturas inferiores o próximas de 150°C.

5 La reacción de “transglucosidación” que forma una unión  $\alpha(1,6)$  cortando una unión  $\alpha(1,4)$  sin liberar agua, es predominante a temperaturas superiores a 150°C. Permitiéndose la obtención de moléculas más ramificadas, es esencial para la expresión de las propiedades de las dextrinas, en particular de las dextrinas amarillas.

Otras reacciones tienen también lugar, tales como la “anhidrisación” interna, entre carbonos 1 y 6 o la recombinación procedente de la reacción entre un extremo reductor y un grupo hidroxilo de C2, C3 o C4.

La importancia, en particular relativa, de estos fenómenos confiere a las dextrinas unas propiedades específicas.

10 A pesar de que la dextrina obtenida esté después, en la mayoría de los casos, sometida a una operación que tiene como objetivo rehidratarla, frecuentemente para facilitar su dispersión y su disolución en agua, su relación con este disolvente contribuye al nivel de ramificación alcanzado, en particular gracias a la reacción de “transglucosidación”.

15 Aunque se describe el uso de almidones modificados y de dextrinas, para el campo de fabricación del papel, la bibliografía que se refiere a ello está dividida. Trata, por un lado, de operaciones de preparación de la superficie (Size-press), generalmente en ausencia de otro aglutinante y, en particular, de cualquier carga y/o pigmento. Trata también de estucado, a pesar de la larga supremacía de los látex y de los productos de origen petrolífero.

Se considera en general que una operación de preparación de la superficie designa un recubrimiento de un papel o de un cartón plano, realizado en una máquina de papel, a partir de una composición cuya materia seca es inferior al 25%, en particular inferior al 20%, más comúnmente inferior al 15%. Frecuentemente, la composición es de elaboración simple, que comprende sólo agua y polímero soluble.

20 La preparación de la superficie pigmentada caracteriza una composición de preparación de la superficie que comprende, además, una carga y/o un pigmento que interviene sólo en cantidades limitadas, modificando ligeramente el extracto seco global. Este sigue siendo inferior al 40%, en la mayoría de los casos. Es, a menudo, inferior al 30%. Las soluciones coloidales que constituyen la base presentan también una materia seca generalmente inferior al 25%, frecuentemente inferior al 20%, e incluso al 15%.

25 En referencia, se puede citar la obra “Industrial Uses of Starch and its Derivatives” de J.A.Radley, publicada por “Applied Science Publishers Ltd” (1976), de la cual la página 207 y las siguientes (capítulo V, sub-capítulo 5,3) están dedicadas a estos aspectos.

30 En la misma recopilación, un poco más adelante (sub-capítulo 5.6 a 5.9) se describen las operaciones de estucado, en particular referente a los almidones modificados y a las dextrinas. Se entiende entonces por “estucado”, dentro del ámbito de la invención, un recubrimiento realizado a partir de una composición compleja, que contiene generalmente, aparte de agua, unos aglutinantes naturales y/o sintéticos, cargas, pigmentos, agentes dispersantes, agentes que mejoran la reología o la resistencia al agua, blanqueantes ópticos, y otros.

35 Se refiere a composiciones cuyo extracto seco sigue siendo modesto sobre algunos materiales (del 25 al 45% - página 219). Es más elevado en la mayoría de las máquinas específicas, superior al 40%, generalmente superior al 50%, y pudiendo alcanzar el 65% (misma página).

40 Los extractos secos de composiciones más elevados son posibles a partir del momento en el que la concentración de las soluciones de almidones modificados y/o de dextrinas sea adecuada. En el ámbito de la técnica anterior, las concentraciones útiles de tales adhesivos están, como lo enseña por ejemplo la obra de Whistler, Bemiller y Paschall “Starch: Chemistry and Technology - Second Edition: Industrial Aspects”, publicado por Academic Press en 1984, complementario del anterior, limitadas al 40% aproximadamente, en particular en el caso de conversiones realizadas a altas temperaturas (páginas 558 a 565), esto en el ámbito de combinaciones almidón-látex.

45 Estos dos trabajos proporcionan los conceptos esenciales que rigen las prácticas habituales de ennoblecimiento del papel o del cartón plano por preparación de superficie, preparación de superficie pigmentada o estucado realizados a partir de almidones modificados y de dextrinas. Sin embargo, el uso de tales derivados, procedentes de almidones de leguminosas es particularmente raro.

La utilización de almidón de guisante modificado se recomienda en la patente europea EP 1 296 790 que considera, de hecho, sólo los almidones de guisante que presentan un contenido elevado en amilosa. Recurre, en efecto, a la denominación (“HA pea starch”) sin que el concepto sea definido, presentando dicha patente una insuficiencia de descripción.

50 En esta patente, como en la solicitud de patente US 2005/0008801 que deriva de ella, aparecen unas materias secas de adhesivos comprendidas entre el 12 y el 20%, que corresponde a una utilización en la preparación de la superficie al 20% aproximadamente. En cualquier caso, estas concentraciones son muy insuficientes para ser utilizadas para el estucado del papel.

Parece, a partir de la lectura de la patente EP 0 945 487, concedida anteriormente a los mismos depositantes, que es necesario comprender mediante la locución "HA" los almidones de guisante que tienen un contenido en amilosa superior al 60%, indicando los ejemplos de un contenido más elevado, igual al 77,4%.

5 Los contenidos son cruciales para las propiedades buscadas de resistencia a las grasas, ya sea en forma de película (EP 0 945 487) o por medio de una preparación de la superficie (EP 1 296 790).

Por otro lado, en la patente US 6 512 108, que corresponde a la patente EP 0 945 487, los ejemplos se apoyan, para obtener las propiedades buscadas, en unos productos que presentan, en particular, una masa molecular próxima a  $2,1 \cdot 10^6$ , considerada demasiado elevada para alcanzar los valores óptimos de viscosidad y la estabilidad buscada tanto en adhesivo como en salsa de estuco.

10 La solicitud de patente europea EP 1 281 721 considera unas dextrinas procedentes de fuentes diversas, incluyendo el guisante, sin por ello darle una importancia particular, ni mucho menos. Solo la preparación de la superficie se cita en un contexto en el que ningún problema técnico está relacionado con éste.

15 La solicitante ha descrito incluso, en la solicitud de patente internacional WO 2005/003456, el uso de derivados de almidones de leguminosas para el ennoblecimiento del papel. La descripción tiene en cuenta solo unas concentraciones limitadas de las soluciones coloidales y de las composiciones que proceden de ello, concentraciones que corresponden a las prácticas de preparación de la superficie y muy poco a las del estucado.

En efecto, los ejemplos son muy claros desde este punto de vista, considerando solo los adhesivos preparados con un 20% de materias secas y recubrimientos mediante la técnica de preparación de la superficie, exclusivamente con un 15% de MS.

20 Las soluciones propuestas en estos tres documentos son claramente insuficientes y no responden, esencialmente, a los problemas técnicos actuales. Están limitados a la resistencia a las grasas y al ámbito principal de la preparación de la superficie, en el caso de uno, y a la preparación de la superficie, también esencialmente, para los otros dos. La amplitud de los problemas encontrados es, de hecho, mucho más amplia y su carácter claramente más agudo.

25 En efecto, existe una necesidad real de prestar una gran atención a la energía, a su disponibilidad y a su coste. El gasto que deriva de ello impone que los adhesivos amiláceos se preparen con las materias secas más elevadas, de manera que las composiciones de estucado se propongan con contenidos de agua más limitados. Los aumentos de extracto seco deben ser compatibles con el nivel de viscosidad necesario y útil para el buen funcionamiento de los equipamientos.

30 Es importante asegurar, en estas condiciones de materias secas elevadas, la estabilidad y la evolución de la viscosidad más limitada, tanto de los adhesivos como de las composiciones de estucado, en particular frente a los parámetros de tiempo y de temperatura.

Otros aspectos medioambientales conducen a limitar, tanto como sea posible, la participación de las materias sintéticas, en particular de los látex, cuyo uso, como aglutinante de estucado, está ampliamente extendido.

Además, las difíciles condiciones de suministro de la fécula de patata llevan a evitar el uso de esta materia prima.

35 Tener en cuenta los conceptos expuestos anteriormente debe, por supuesto, seguir siendo compatible con el conjunto de los criterios económicos y, sobre todo, técnicos, ya se trate de preparación, de funcionamiento de los materiales, o de las especificaciones relacionadas con las características y propiedades conferidas a los papeles producidos.

40 En cualquier caso, existe una necesidad real de conciliar los problemas técnicos más agudos encontrados por la industria del papel, en particular en el ámbito técnico del estucado, tales como se plantean en el exigente medioambiente actual, y en particular:

- asegurar una preparación adecuada de la solución coloidal de la materia amilácea con materias secas tan elevadas como sea posible,

- permitir, mediante aportaciones calóricas limitadas a la realización de dicha solución, un primer ahorro de energía,

45 - permitir, como consecuencia, la elaboración de composiciones de estucado, sea cual sea el objetivo y, en particular, para un ennoblecimiento del tipo de los de capa externa ("Top couche"), que presentan ellos mismos las materias secas más elevadas,

- garantizar, tanto a la solución coloidal como a la composición resultante, una estabilidad suficiente, en particular a lo largo del tiempo, según lo desee el experto en la técnica,

50 - permitir un ahorro de energía interesante, ya sea en la confección de la composición, en su deposición sobre el papel o, sobre todo, en su secado,

- garantizar, en comparación, unas propiedades reológicas adecuadas para la técnica de recubrimiento elegida, a fin de asegurar, en particular, un comportamiento adecuado de la composición sobre la máquina,

- controlar las propiedades de absorción y de humectabilidad del papel,

5 - asegurar las propiedades físicas demandadas, en particular relativas a la rugosidad, la porosidad, la rigidez, y la resistencia a la rotura,

- aportar las propiedades ópticas deseadas para el papel, en particular relativas a su blancura, su opacidad o su brillo,

10 - garantizar las cualidades necesarias para una impresión correcta, en particular de transferencia de tinta, de moteado, de suciedad o de manchado, diferentes fallos que pueden encontrar su origen en el papel ciertamente, pero también en la rugosidad y la porosidad después del recubrimiento, en la naturaleza de los aglutinantes y su eventual migración, en la naturaleza de las cargas y pigmentos que pueden actuar y corregir los defectos descritos anteriormente. En particular, el moteado ("mottling"), manifestación muy temida por el impresor, puede deberse a factores relacionados con el papel, ya se trate del soporte, de la composición y de su formulación y/o del secado, pero también a parámetros relacionados con la máquina, en particular la naturaleza de la tinta, la presión y/o la velocidad. En estas diversas posibilidades de fallos, se distinguen esencialmente el moteado debido a la transferencia de tintas ("back trap"), el moteado debido a la superposición de tintas ("trapping") y el moteado húmedo (acción del agua).

20 Todos estos criterios requieren, además ser respetados en un contexto económico satisfactorio, tanto en términos de suministro y de precio de coste de la fuente de almidón, como de coste de su transformación. Estos datos económicos integran los aspectos relativos a los otros ingredientes de la composición, que se han hecho necesarios debido a los imperativos de rendimientos.

Es además necesario añadir los costes relacionados a la recuperación y al reciclaje de los papeles.

Se admite también asociar los aspectos relativos a la toxicidad supuesta y a la biodegradabilidad de las materias.

25 Aunque existen unos documentos que describen la elaboración de composiciones útiles para diferentes industrias, que comprenden almidones modificados y dextrinas de diversos orígenes, se constata que, aparte de los tres documentos citados anteriormente, éstos consideran unos problemas técnicos ajenos a los campos de fabricación de papel. En estas condiciones, el experto en la técnica de fabricación de papel no está en situación resolver sus problemas específicos.

30 Sin embargo, el conocimiento establecido en la materia, ha permitido unos enfoques específicos tales como se describen, por ejemplo, en la solicitud de patente internacional WO 04/076163, que describe la utilización de dextrinas en adhesivos "activables" con agua, en solución o en emulsión. No aparece en dicho documento ninguna selección relativa al origen del almidón.

35 La solicitud de patente internacional WO 92/18325 describe unos materiales de embalaje biodegradables que utilizan harinas o almidones, en particular de leguminosas. La dextrinización, en este caso, se denomina parcial. Se practica en un aparato de extrusión, aparentemente a una temperatura baja, no precisada. La presencia imperativa de un agente plastificante constituye un parámetro principal que lleva a afirmar que dicha operación no corresponde al concepto admitido por el experto en la técnica.

40 La solicitud de patente US 2001/0026827 describe la obtención de dextrinas obtenidas por transformación térmica de un almidón procedente de la patata, la mandioca, la judía, de cereales como el trigo o el maíz, incluyendo el almidón de maíz rico en amilosa, con la exclusión del almidón de guisante ("Green pea"). Están destinadas a la sustitución de las materias grasas o de la gelatina en productos alimenticios manufacturados.

La solicitud de patente internacional WO 00/41576 describe diversos almidones, en particular modificados, incluyendo las dextrinas, útiles para la industria alimenticia como almidones denominados "resistentes" interesándose sólo por las propiedades propias del campo, sin que se aborden las condiciones de su obtención.

45 Igualmente, la patente US 5 512 311 se refiere sólo a las industrias alimenticias. Aunque cita las dextrinas, en particular procedentes de leguminosas, no las define, prefiriéndolas, de hecho, a algunos éteres de almidón.

50 La solicitud de patente internacional WO 01/60867 describe un método de modificación térmica particular, considerando sólo un intervalo bajo de temperaturas comprendidas entre 50 y 120°C, preferentemente comprendidas entre 65 y 110°C, en particular comprendidas entre 80 y 100°C. Como la solicitud de patente US 2001/0026827, introduce una materia prima inhabitual dentro de las fuentes más clásicas de almidón, la judía.

La patente US 6 423 775, a pesar de que se interesa más específicamente por las dextrinas procedentes de un almidón de leguminosas, no las define, constituyendo éstas sólo un producto intermedio que conduce a un copolímero injertado procedente de dicho almidón.

La solicitud de patente francesa FR 2 309 638 se refiere a un procedimiento de hidrólisis particular de harinas de cereales o de leguminosas, siendo la separación de las proteínas subsiguiente a la transformación del almidón en medio aparentemente acuoso. Sin embargo, se refiere más a la transformación en dextrina y no se expone la obtención de dextrinas.

- 5 En el artículo "Indigestible Starch of *P. Lunatus* by Pyroconversion: Changes in Physicochemical Properties" (Starch/Stärke – junio de 2004 – páginas 241 a 247), los autores describen los trabajos realizados exclusivamente sobre la judía de Lima, en condiciones de dextrinización relativamente suaves, en particular en términos de temperaturas. Las dextrinas obtenidas se aprecian sobre el único criterio de la digestibilidad, específico para la alimentación, comparado con el presentado por otras leguminosas, las lentejas.
- 10 Aunque el artículo, sacado de Starch/Stärke 49(1997) "Säureabbau von Stärke unter semi-dry Bedingungen" considera el almidón de guisante, trata solamente de una transformación original, en medio semi-seco, en el ámbito de un tiempo de estancia muy corto en un campo de microondas, que permite acceder a almidones modificados útiles para sustituir las materias grasas en la industria alimenticia. Tal método, en fase semiseca, no permite en particular alcanzar el nivel deseado de "transglucosidación" de las dextrinas tradicionales.
- 15 El artículo "Structural Studies on pea and potato starches using enzymatic methods" (Carbohydrates Europe – marzo de 1999) utiliza la terminología "dextrina-límite" para productos tratados con amilasa(s), sin precisar las propiedades y/o los destinos.

De la misma manera, otros artículos, tales como por ejemplo, "Characterisation of Phosphorus in Starch by P-Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy" (Cereal Chemistry 71(5) 488-493, 1994), "Quantitative Measurement of Total Starch in Cereal Flours and Products" (Journal of Cereal Science 20(1994) 51-58), "Studies on the Structure of Pea Starch" - Partes 1, 2, 3, 4 (Starch/Stärke 45 (1993)) exponen sólo unos aspectos puramente analíticos.

Al examen de este conjunto de documentos, parece que los almidones modificados y las dextrinas, en particular procedentes de almidones de leguminosas que representan, de hecho, una familia muy grande, están poco descritos, tanto en su naturaleza como en sus propiedades. Se han estudiado, sobre todo, por el interés que

25 presentan en la industria alimenticia.

En consecuencia, parece que ninguno de los documentos citados, o la conjugación de varios de ellos, no permite resolver los problemas técnicos planteados por el estucado del papel, en particular de tipo denominado "Top couche", ni conseguir derivados que presenten las características y las propiedades deseadas.

Es así de mérito de la solicitante haber podido determinar que la utilización de ciertos derivados de almidones de leguminosas, y en particular de guisante, permitía aportar una respuesta satisfactoria a los problemas técnicos planteados por el ennoblecimiento del papel.

30

Más precisamente, se observa que el conjunto de los problemas técnicos se resuelve mejor mediante la utilización, para la preparación de una composición de estucado de un papel o de un cartón plano que presenta una materia seca superior al 25%, de una dextrina de leguminosas caracterizada por que presenta, concomitantemente, un peso molecular, determinado según un ensayo A, como mucho igual a  $0,40 \cdot 10^6$ , y al menos igual a  $0,11 \cdot 10^6$ , y una temperatura denominada de transición o de transformación sólido/gel, determinada según un ensayo B, inferior a 20°C, un contenido en amilosa inferior al 60% y un porcentaje de ramificación, determinado por análisis RMN del protón, superior al 4%.

35

La presente invención tiene también por objeto una dextrina de almidón de leguminosas que presentan simultáneamente:

40

- un contenido en amilosa inferior al 60%,
- un peso molecular, determinado según un ensayo A, como mucho igual a  $0,40 \cdot 10^6$ , y al menos igual a  $0,11 \cdot 10^6$ , y
- una temperatura de transformación sólido/gel, determinada según un ensayo B, inferior a 20°C,
- un porcentaje de ramificación, determinado por análisis RMN del protón, superior al 4%.

45 Se obtiene una mejor ventaja aún si la dextrina de leguminosas presenta un contenido en amilosa comprendido entre el 25 y el 55%.

La masa molecular se puede determinar mediante los medios y métodos accesibles para el experto en la técnica. La solicitante prefiere, no obstante, el ensayo A, que utiliza un tamizado molecular con detección por difusión de la luz.

En este punto, la solicitante atribuye una cierta importancia para la selección presentada. En efecto, si es posible utilizar un derivado de almidón de leguminosas que presenta una masa molecular superior a  $0,40 \cdot 10^6$ , y en particular superior a  $0,45 \cdot 10^6$ , su uso conllevará un aumento sustancial de la viscosidad del adhesivo y, en consecuencia, una ganancia menor sobre los extractos secos de las composiciones.

50

En el ámbito del ensayo B, las diferentes soluciones coloidales son objeto de apreciaciones reológicas durante una etapa de enfriamiento, según los principios hoy en día ampliamente establecidos y extendidos de determinación de viscosidades complejas  $\eta^*$ .

5 Estas mediciones se efectúan con la ayuda de un reómetro dinámico AR2000, distribuido por TA Instrument, utilizando unos cilindros coaxiales 14/15 mm. El gradiente de enfriamiento lineal está comprendido entre 80 y 5°C, a razón de 1°C/minuto. La restricción de la tensión coloidal varía en función de la respuesta de la muestra ensayada. La frecuencia se fija a 1 hercio.

10 Desde este punto de vista también, aunque es posible, por regla general, utilizar una dextrina de leguminosas que presenta una masa molecular superior a  $0,40 \cdot 10^6$ , su uso se acompañará de un aumento sustancial de la temperatura de transformación sólido/gel, traduciendo la estabilidad reducida de los adhesivos, susceptible de plantear graves problemas para la preparación de las composiciones.

Se ha observado además que era aún más ventajoso recurrir a la utilización de una dextrina de leguminosas caracterizada por que presenta un porcentaje de ramificación, determinado según el ensayo C, superior al 4%, preferentemente como mucho del 12%, y más preferiblemente aún como máximo del 10%.

15 Un porcentaje de ramificación próximo al 4,4%, por ejemplo, representa un aumento estimado e aproximadamente un 50%, cuando se compara con el porcentaje inicial del almidón de leguminosa denominado nativo y/o al porcentaje de ramificación de un almidón de leguminosas solamente fluidificado por los medios químicos conocidos o que corresponden a la primera fase de dextrinización, que consiste esencialmente en una hidrólisis.

20 El ensayo C asegura la determinación del porcentaje de uniones glucosídicas  $\alpha 1,6$  de los derivados de almidón de leguminosas conformes a la invención, por análisis RMN del protón. El porcentaje de ramificación se expresa entonces en porcentaje que corresponde a la cantidad de señal del protón llevado por C1 de una unidad anhidroglucosa que une otra unidad anhidroglucosa mediante un enlace  $\alpha 1,6$ , cuando se ha dado el valor de 100 al conjunto de las señales de los protones llevados por todos los C1 presentes sobre dichos derivados de almidón de leguminosas.

25 En este ámbito, la solicitante ha podido observar que era particularmente útil recurrir a la utilización de una dextrina procedente de un almidón de leguminosas, en particular de guisante, en el sentido de la presente invención, es decir obtenida en el ámbito de un efecto térmico mayor, en particular en medio ácido, ya se trate de condiciones continuas o discontinuas.

30 El recurso a la utilización de estas dextrinas de leguminosas permite afrontar todas las posibilidades de estucado, en particular en el ámbito de una capa externa, habitualmente denominada "Top couche".

En efecto, las dextrinas de leguminosas conformes a la invención y que permiten la preparación, a partir del momento en el que un material adecuado está disponible, de soluciones coloidales a concentraciones elevadas, superiores al 30% de materias secas, incluso superiores al 40% e incluso del orden del 50%.

35 Recurrir a materiales de preparación más eficaces aún, permite superar estos extractos secos sin que aparezca ninguna incompatibilidad en términos de viscosidad y de estabilidad de éstos.

40 Así, es posible llegar a una composición de estucado de papel o cartón papel, que se caracteriza por que presenta una materia seca superior al 25%, preferentemente superior al 30%, más preferiblemente aún comprendida entre el 35 y el 75%, que contenga al menos dextrina de leguminosas que presenta un peso molecular como mucho igual a  $0,40 \cdot 10^6$ , preferentemente al menos igual a  $0,04 \cdot 10^6$ , más preferiblemente al menos igual a  $0,11 \cdot 10^6$  y en particular comprendido entre  $0,12 \cdot 10^6$  y  $0,40 \cdot 10^6$ , y una temperatura de transformación sólido/gel inferior a 20°C, ventajosamente inferior a 10°C, un contenido en amilosa inferior al 60% y un porcentaje de ramificación, determinado por análisis RMN del protón, superior al 4%.

Cabe señalar que, curiosamente, una temperatura de 40°C corresponde a una temperatura mínima de almacenamiento del adhesivo de almidón.

45 Las composiciones elaboradas a partir de dextrinas de leguminosas conformes a la invención son susceptibles de responder a todas las situaciones en términos de extractos secos en particular, estos pueden estar comprendidos en una gama muy amplia, que va del estucado de bajo extracto seco, sin embargo ligeramente superior al 25%, hasta las operaciones de estucado que utilizan composiciones de estucado que presentan una materia seca superior al 30%, en particular comprendida entre el 35 y el 75%, en particular comprendida entre el 45 y el 73%, particularmente  
50 entre el 50 y el 72%.

Unas materias secas tan elevadas como un 72%, incluso un 73%, e incluso un 75%, revisten la importancia, para cada punto ganado, de una ganancia energética, al secado, muy sensible.

El efecto beneficioso es tanto más pronunciado cuando se utiliza una dextrina de leguminosas caracterizada por que presenta, concomitantemente, un contenido en amilosa comprendido entre el 25 y el 55%, un peso molecular al

menos igual a  $0,04 \cdot 10^6$ , preferentemente al menos igual a  $0,11 \cdot 10^6$ , en particular comprendido entre  $0,12 \cdot 10^6$  y  $0,40 \cdot 10^6$  y una temperatura de transformación sólido/gel inferior a  $20^\circ\text{C}$ , ventajosamente inferior a  $10^\circ\text{C}$ .

5 La presente invención tiene de hecho por objeto una dextrina de leguminosa caracterizada por los intervalos de contenido en amilosa, de peso molecular y de temperatura de transformación sólido/gel mencionados en el párrafo anterior.

Se obtiene una mejor ventaja cuando, además de estas características, la dextrina de leguminosas presenta un porcentaje de ramificación, determinado según el ensayo C, superior al 4%, preferentemente como máximo del 12%, y más preferiblemente aún como máximo del 10%.

10 Los extractos secos más elevados se obtienen así más fácilmente, y en las mejores condiciones, que la dextrina de leguminosas está asociada a uno o más productos de tecnología moderna, ellos mismos destinados a mejorar el comportamiento reológico y/o aumentar la materia seca de las composiciones, tales como, por ejemplo, los polímeros hiperramificados como los descritos en las solicitudes de patente internacionales WO 99/16810, 00/58388 y 00/56804.

15 Este efecto se aprecia particularmente en las condiciones de estucado en las que la utilización de dextrinas de leguminosas permite reducir sustancialmente a muy sustancialmente, los aglutinantes sintéticos tradicionales, ya sean estos solubles o presentados en forma de emulsiones (látex).

Una operación de estucado que tiene como objetivo una capa externa denominada "Top-couche" en particular, ilustra muy bien las posibilidades de altos extractos secos y de reducción sensible de las cantidades de látex.

20 En cualquier caso, las propiedades relativas a la viscosidad en solución acuosa de los productos según la invención, así como la estabilidad destacable observada, parecen muy compatibles con el conjunto de las obligaciones técnicas a las que el experto en la técnica se enfrenta.

Estas características permiten, en primer lugar, una preparación fácil de las soluciones coloidales con materias secas elevadas, en el ámbito de aportaciones calóricas limitadas y de una primera ganancia sensible en energía.

25 Permiten la elaboración de composiciones, útiles para el estucado del papel y del cartón plano, que pertenece a una muy amplia gama, en particular, aptas para asegurar una operación de estucado que asegura una capa externa ("Top couche"), y/o las que presentan las materias secas más elevadas.

Garantizan, tanto a la solución coloidal como a la composición que resulta, una estabilidad suficiente, en particular a lo largo del tiempo, tal como desee el experto en la técnica.

30 Permiten un ahorro de energía interesante, ya sea para la confección de la composición, para su deposición sobre el papel o, sobre todo, para su secado.

Garantizan, en comparación, unas propiedades reológicas adecuadas para la técnica de recubrimiento elegida.

35 Las condiciones de trabajo relacionadas con esta última definen, además, unas propiedades esenciales que debe poseer la composición, tales como un comportamiento adecuado sobre la máquina, por ejemplo, relativo al control y a la ausencia de proyecciones, a la retención de agua o a la cobertura de las fibras del soporte, en particular en el ámbito de la adhesión de la capa con este soporte fibroso.

En el ámbito de la seguridad de una satisfacción suficiente al depósito, aseguran la obtención de una capa, de una "Top-couche" en particular, que presenta las características requeridas para el papel.

40 Las cualidades buscadas se relacionan, en particular, con las propiedades físicas como la rigidez, la resistencia a la ruptura, la porosidad, la rigidez o el alisado, con las propiedades ópticas tales como la blancura, la opacidad y el brillo, así como con el control de las propiedades de absorción y de humectabilidad del papel.

Dichas cualidades se muestran en ensayos bien conocidos por el experto en la técnica, que le permiten alcanzar y garantizar la aptitud a la impresión poniéndolo a salvo de los diversos fallos descritos anteriormente, tales como transferencias de tinta, suciedades, borrones y, en particular, moteado, muy temido por las numerosas procedencias que puede tener.

45 Los diferentes aspectos de la presente invención, relativos a la formulación y a la elaboración de composiciones adhesivas habituales, en particular los relativos al grado de satisfacción frente a los criterios evocados anteriormente, se describirán de manera más detallada con la ayuda de los ejemplos siguientes, que no son de ninguna manera limitativos.

#### Ejemplo 1:

50 Se disponía de diferentes productos útiles para el estucado del papel, procedente de diferentes bases amiláceas (ejemplos comparativos):

## ES 2 673 228 T3

- 3 dextrinas a base de almidón de maíz, DM1, DM2 y DM3, que presentan unas masas moleculares en peso y unas viscosidades en solución coloidal diferentes, obtenidas por transformación en continuo,

- un almidón de maíz oxidado MOx, así como

- 4 féculas de patata oxidadas, FPO1, FPO2, FPO3 y FPO4.

- 5 Se enfrentaron 3 dextrinas DP1, DP2 y DP3, obtenidas mediante un procedimiento en continuo, así como un almidón de guisante fluidificado y acetilado en fase de leche (ejemplo comparativo), todos procedentes de un almidón de guisante que presentaba una riqueza en almidón superior al 98% y un contenido de proteínas inferior al 1%.

- 10 La dextrina referenciada DP1 se obtuvo precisamente según un procedimiento que comprende un tratamiento térmico a 138°C en un reactor en continuo, en presencia de ácido clorhídrico al 0,18% en peso seco con respecto al peso seco de almidón, fijándose el tiempo de contacto entre el ácido y el almidón a los 5 minutos y continuándose después el tratamiento térmico para asegurar la reticulación interna del derivado de almidón. Las dextrinas referenciadas DP2 y DP3 se obtuvieron según un procedimiento similar, pero en el que la cantidad de ácido utilizado y/o la temperatura de tratamiento térmico eran más bajas.

- 15 Todos estos productos se analizaron para la determinación de su masa molecular en peso según el ensayo A, después se sometieron a una operación térmica de cocción en Jet-Cooker (agua que presenta una dureza TH10), durante 3 minutos a 140°C, al final de la cual los adhesivos obtenidos, ajustados al 35% de materias secas (%MS) se dividieron en dos partes.

Una se sometió a una medición de viscosidad Brookfield a 60°C (100 rpm).

- 20 Las primeras mediciones eran las siguientes:

	Masa molecular en peso Mw	Viscosidad Brookfield a 60°C - 100 rpm (mPa.s)
Dextrina de maíz DM1	4,2.10 <sup>4</sup>	55
Dextrina de maíz DM2	15.10 <sup>4</sup>	117
Dextrina de maíz DM3	79.10 <sup>4</sup>	240
Almidón de maíz oxidado AMOx	70.10 <sup>4</sup>	183
Fécula oxidada FPO1	86.10 <sup>4</sup>	290
Fécula oxidada FPO2	54.10 <sup>4</sup>	220
Fécula oxidada FPO3	40.10 <sup>4</sup>	148
Fécula oxidada FPO4	130.10 <sup>4</sup>	290
Dextrina de guisante DP1	5,42.10 <sup>4</sup>	47
Dextrina de guisante DP2	45.10 <sup>4</sup>	200
Dextrina de guisante DP3	180.10 <sup>4</sup>	350
Almidón de guisante fluidificado acetilado APFA	45.10 <sup>4</sup>	210

La otra parte se sometió a mediciones de viscosidades complejas, según el ensayo B, en el ámbito de una fase de enfriamiento entre 80 y 5°C.

	Viscosidad compleja 60°C (mPa.s)	Temperatura de transformación sólido/gel	Ángulo de desfase a 60°C
DM1	617	78°C	46
DM2	719	62°C	42
DM3	210	50°C	90
AMOX	307	< 5°C	79
FPO1	289	< 5°C	79
FPO2	197	< 5°C	90
FPO3	114	< 5°C	90
FPO4	337	< 5°C	89
DP1	35	< 5°C	90
DP2		44°C	
DP3		45°C	
APFA	151	< 5°C	90

5 Las soluciones coloidales interesantes del almidón de guisante, ya sea que procedan de una dextrina según la invención (DP1) o de un almidón de guisante fluidificado y acetilado, de masas moleculares adecuadas, no presentaban temperatura de transformación sólido/gel en la fase de enfriamiento. La ausencia de punto de rotura en el trazado de viscosidad traducía la ausencia de retrogradación en dicha fase y garantizaba una estabilidad destacable de los adhesivos a las temperaturas de utilización, incluso a una concentración elevada, por ejemplo del orden del 50% MS:

#### Ejemplo 2:

10 Se disponía de dos derivados diferentes de almidón de guisante. Uno era un almidón de guisante fluidificado y acetilado después (APFA2). El otro era una dextrina de guisante según la invención, obtenida por tratamiento térmico continuo en medio ácido y a baja humedad (DP4). Esta dextrina se obtuvo según un procedimiento similar al utilizado para la obtención de la dextrina DP1 del ejemplo 1, salvo que la cantidad de ácido era del 0,10% y la temperatura en el reactor de 140°C. Estos dos productos han sido objeto de una cocción en continuo, en "Jet-Cooker" durante 3 minutos a 140°C, a una materia seca tal que los adhesivos obtenidos, teniendo en cuenta la aportación de vapor, eran del 35% de MS. Los adhesivos se caracterizaban de la siguiente manera:

	Masa molecular en peso Mw	Temperatura de transformación sólido/gel	Viscosidad Brookfield a 60°C (mPa.s)	Viscosidad compleja a 60°C (mPa.s)	Porcentaje de ramificación (uniones $\alpha$ -1,6 en %)
APFA2	0,45.10 <sup>6</sup>	5°C	200	151	2,8
DP4	0,39.10 <sup>6</sup>	6°C	78	35	4,4

20 La dextrina de guisante según la invención presentaba unas viscosidades, compleja o aparente, inferiores a las del almidón de guisante fluidificado y acetilado, siendo las masas moleculares de los dos derivados, sin embargo, muy próximos el uno del otro.

Este comportamiento, correlacionado con los porcentajes de ramificación, determinado según el ensayo C, era favorable a la preparación de composiciones que tienen los extractos secos más elevados.

#### Ejemplo 3:

25 Las soluciones coloidales del ejemplo 1 participaban aquí en la elaboración de composiciones de estucado de un papel destinado a la impresión "offset". Se buscaba acercar lo mejor posible una materia seca próxima al 62,5%, un pH de 8,5 y una viscosidad Brookfield de 1200 mPa.s a 25°C (100 rpm). La formulación elegida comprendía:

Pigmentos: SETACARB® 85, 60 partes SUPRAGLOSS® 95, 40 partes,

Látex: 8 partes, y almidón: 5 partes,

Grosor: FINNIFIX® (CMC): 0,5 partes,

Dispersante: DISPEX® N40: 0,06 partes,

5 Insolubilizante: URECOLL® S: 0,5 partes,

Lubrificante: NOPCOTE® C104: 0,4 partes.

Un control estaba constituido por una fórmula que no comprende almidón, concebida con 12,5 partes de látex.

Se ha procedido a diversas mediciones de viscosidad:

- en viscosímetro Brookfield a 25°C y 100 rpm ( $10 \text{ s}^{-1}$ ),
- 10 - en reómetro AR2000 ( $2500 \text{ s}^{-1}$ ),
- en viscosímetro Hercules ( $40000 \text{ s}^{-1}$  aproximadamente),
- viscosímetro capilar ( $1000000 \text{ s}^{-1}$ ).

	Brookfield 100 rpm $10 \text{ s}^{-1}$	AR2000 $2500 \text{ s}^{-1}$	Hercules $40\ 000 \text{ s}^{-1}$	Capilar $10^6 \text{ s}^{-1}$
Control látex	1280	67	38	38
DM1	1260	81	46	44
DM3	3000	160	69	57
DM2	1880	134	59	53,5
AFPA	3080	200	66	59
DP1	1280	86	48	47
AMOX	2720	150	62	52
FPO2	3700	204	74	53
FPO1	4800	239	75	61
FPO3	2440	171	69	50
FPO4	6000	242	73	55

15 Solas, las dextrinas más degradadas alcanzaban el objetivo de viscosidad útiles para el estucado.

Aunque eran a base de maíz o de guisante, estos ejemplos 1 y 3 muestran que la dextrina de guisante DP1 según la invención era la única que permitía alcanzar los objetivos fijados de estabilidad del adhesivo, incluso con extracto seco relativamente elevado. La viscosidad de la salsa de estuco elaborada con la dextrina de guisante era satisfactoria, en particular frente al control que constituía la fórmula "todo látex", mientras que el producto referenciado APFA conducía a unos valores que lo eran un poco menos desde este punto de vista. La dextrina de guisante era el derivado amiláceo que garantizaba mejor las propiedades reológicas adecuadas para la técnica de recubrimiento elegida.

**Ejemplo 4:**

25 Se ha procedido después a unas mediciones de ángulo de cambio de fase y de viscoelasticidad sobre reómetro AR2000 a 25°C, así como mediciones de capacidad de la retención de agua mediante el ensayo denominado "SD Warren" conocido por el experto en la técnica.

## ES 2 673 228 T3

	G' a 25°C	Delta a 25°C	Tensión límite a 25°C (mPa)	Retención de agua (sec.)
Control látex	475	6	4	130
DM1	419	7,5	2	190
DM3	1016	9,2	4	170
DM2	707	9,4	1,6	175
AFFA	977	9	10	145
DP1	553	7,7	5	160
AMOX	1094	8	6	145
FPO2	1207	9,3	8	160
FPO1	1332	8,3	15,9	170
FPO3	1155	8,2	8	180
FPO4	1408	8,2	20	145

Todas las composiciones tenían un comportamiento elástico marcado, revelado por unos ángulos de cambio de fase comprendidos entre 6 y 10 grados, y un carácter reofluidificante.

Las viscosidades complejas de bajo cizallamiento estaban directamente relacionadas con el módulo elástico G'.

- 5 Se puede decir que, globalmente, la dextrina de guisante DP1 según la invención presentaba un comportamiento reológico más favorable que las dextrinas de maíz o de almidón de guisante hidrolizado acetilado.

Se sabe, además, que las composiciones que presentan un límite de flujo superior a 10 mPa generan problemas sobre la máquina, en particular durante el bombeado. Este era el caso de dos féculas oxidadas, mientras que el almidón de guisante hidroxilado acetilado mostraba un comportamiento simplemente aceptable.

- 10 La retención de agua, con los productos amiláceos, era superior a la de la composición "todo látex".

Aunque eran similares las unas de las otras, cabe señalar, no obstante, el excelente comportamiento de las dextrinas, en particular la dextrina de guisante DP1 según la invención que, no obstante, presentaba una masa molecular reducida.

### Ejemplo 5:

- 15 Se ha utilizado aquí un kit particular que comprende un accesorio constituido de un cilindro perforado en su centro, instalado sobre ACAV Viscosimeter (ACA, distribuido por Fanel Solution), en lugar del capilar. Gracias a este dispositivo, se alcanzaban unas viscosidades denominadas "extensionales" o "elongacionales". La composición sufría, en este dispositivo, un paso forzado bajo presión. En estas bases, era posible calcular el número de Euler, directamente correlacionado con la viscosidad extensional.

$$20 \quad \text{Número de Euler} = \frac{P}{1/2 * \rho * v}$$

en la que P es la presión ejercida sobre la composición para obligarla a fluir a través del orificio,  $\rho$  es la masa volúmica de la composición y v es la velocidad de su flujo en el orificio, a una temperatura de 25°C.

- 25 Esta viscosidad corresponde a la capacidad de la composición para alargarse bajo una tensión de tipo tracción o estiramiento, y no de cizallamiento. Reviste, en particular, una cierta importancia en el ámbito de estucado sin contacto.

Permite más generalmente alcanzar, en el ámbito del comportamiento sobre la máquina y sobre la instalación industrial, la propensión a las salpicaduras ("misting"), en particular, a alta velocidad, sobre "Film-Press" por ejemplo, y eventualmente la aptitud a la filtración.

- 30 En el caso presente, las fórmulas aplicadas eran de 100 partes de carbonato de calcio HYDROCARB® 90 oir 12 partes de látex, para el control.

Eran a base del mismo carbonato para las composiciones que comprenden almidón, con 10 partes de látex y 3 partes de almidón por 100 partes de carga.

Las composiciones contenían un agente tensioactivo dosificado al 0,2% con respecto al agua. Eran para una materia seca comprendida entre el 62 y el 63% y a pH ajustado a 9,0-9,5.

5

	Viscosidad extensional (Número de Euler)
Dextrina de maíz DM2	0,926
Almidón de guisante fluidificado acetilado APFA	1,274
Dextrina de guisante DP1	1,007

10 Los almidones modificados de guisante y las dextrinas de guisante presentaban unos números de Euler y unas viscosidades “extensionales” superiores a los de sus homólogos obtenidos a partir de otros recursos. Esta constatación traducía una mayor cohesión bajo una tensión denominada “elongacional” de los productos a base de guisante que permiten un mejor control de los depósitos y además, las de eventuales proyecciones sobre máquina.

**Ejemplo 6:**

15 La mayoría de las composiciones de estucado de los ejemplos 3 y 4 se han utilizado en operaciones de recubrimiento realizados, gracias a un material de tipo lámina, adecuado para una máquina para el estucado piloto DIXON, en un soporte de un gramaje de 39 g/m<sup>2</sup>, muy poco pegado (Índice Cobb próximo de 50), a una velocidad de 30 m/min. Sola, la composición procedente de la fécula oxidada FPO4 no se ha podido cubrir debido a un límite de flujo demasiado elevado, como se ha indicado anteriormente.

La deposición buscada era de 13 g/m<sup>2</sup>/cara.

Todos los papeles estucados obtenidos se han calandrado, por un solo paso a 90°C y 3,5 bares, antes de los análisis.

20 Las características de resistencia y de rigidez del papel estucado no han sufrido, en ningún caso, deterioro notable. Se ha tratado entonces de apreciar las características relacionadas directamente con la calidad del estucado y a la impresión previsible, tales como el alisado (Bendtsen), la porosidad (Bendtsen), la humectabilidad (índice Cobb), así como a las evaluaciones sobre aparato IGT en seco (tinta 3804 -7 m/s).

	Depósito g/m <sup>2</sup>	Gramaje g/m <sup>2</sup>	Alisado (ml/mn)	Porosidad (ml/mn)	Índice Cobb	IGT seco
Soporte	0	38	100	99	50,1	3,5
Látex	14	51	46	5	46,2	4,29
DM1	12,6	50	48	6,5	53,5	3,66
DM3	14	52	40	5	49,2	2,54
DM2	13	50,5	39	5,5	50,4	7
APFA	13,9	52	47	6	50,9	2,87
DP1	12,7	51,5	83	8	51,7	2,71
AMOX	14	51,5	41	5,5	49	3,18
FPO2	13,4	51	45	7	49,2	2,71
FPO1	12,5	50	53	7,5	51,6	3,18
FPO3	12,8	51	35	6	39,9	5,54

25

Ya se trate de alisado, de porosidad o de propiedades de humectabilidad, se ha constatado que todos los papeles recubiertos presentaban unas características correctas.

Se han considerado también las propiedades ópticas:

	Blancura	Brillo	Opacidad
Soporte	55,3	20,6	83,8
látex	60,3	43,4	91,55
DM1	62,65	38	91,35
DM3	61,2	41,7	92,15
DM2	63,05	39,8	91,1
APFA	62,8	38,1	91,9
DP1	61,6	39,2	91,9
AMOX	63,25	39,9	91,4
FPO2	61,9	39,7	91,75
FPO1	63,75	35,2	91,1
FPO3	63,6	39,8	90,3

5

Las mediciones registradas eran aceptables. Aparte del brillo elevado obtenido con la fórmula todo látex en detrimento de la blancura, los valores resultaron próximos.

10 Se puede adelantar que, en condiciones de preparación de adhesivos con extractos secos bastantes elevados (35 %MS) y corrientes, y para unas composiciones que presentan unas concentraciones medianamente altas, los almidones modificados de guisante, y la dextrina de guisante DP1 según la invención en particular, ofrecían una elaboración fácil debido a la reología y estabilidad de los adhesivos, y un comportamiento adecuado de las salsas sobre la máquina.

La utilización confortable de estos derivados de guisante en estas condiciones de preparación estaba reforzada por unas propiedades físicas y ópticas interesantes y, sobre todo, por una imprimabilidad muy satisfactoria.

15 Una estimación global puede consistir en una anotación de cada una de las características, que va de 0, para un nivel insuficiente, a 3, que expresa una satisfacción total.

El ejemplo 6 se amplía a algunos otros datos, tales como la rigidez en la dirección de la marcha, la longitud en la dirección de la marcha y las energías de la superficie (componentes dispersivo y polar según Owens Wendt 2) que conduce así a la anotación siguiente:

20

	FPO3	DM2	FPO1	APFA	DM3	DP1	DM1	AMOX
Blancura	1	2	1	2	3	2	2	2
Opacidad	1	1	1	1	1	1	1	1
Brillo	2	2	3	2	2	2	2	2
<b>Ópticos</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>5</b>
Rugosidad	1	1	2	2	1	3	2	1
Porosidad	1	1	1	1	1	1	1	1
Rigidez SM	1	1	1	1	1	1	1	1

ES 2 673 228 T3

	FPO3	DM2	FPO1	APFA	DM3	DP1	DM1	AMOX
Ruptura SM	1	1	1	2	1	2	2	2
IGT seco	1	1	3	3	3	3	3	3
<b><u>Físicos</u></b>	<b><u>5</u></b>	<b><u>5</u></b>	<b><u>8</u></b>	<b><u>9</u></b>	<b><u>7</u></b>	<b><u>10</u></b>	<b><u>9</u></b>	<b><u>8</u></b>
Cobb 60	1	2	2	2	2	2	2	2
Energías	2	3	3	3	3	3	3	3
<b><u>Humectabilidad</u></b>	<b><u>3</u></b>	<b><u>5</u></b>						
<b><u>Retención de agua</u></b>	<b><u>1</u></b>	<b><u>1</u></b>	<b><u>1</u></b>	<b><u>0</u></b>	<b><u>1</u></b>	<b><u>0</u></b>	<b><u>1</u></b>	<b><u>2</u></b>
<b><u>TOTAL</u></b>	<b><u>13</u></b>	<b><u>16</u></b>	<b><u>19</u></b>	<b><u>19</u></b>	<b><u>19</u></b>	<b><u>20</u></b>	<b><u>20</u></b>	<b><u>20</u></b>

Aunque subjetiva, esta clasificación permitía librarse de una tendencia que eliminaba los productos referenciados FPO3 y DM2 y mostraba que la dextrina de guisante DP1 según la invención llevaba al papel a unas cualidades próximas a las aportadas por algunas de las dextrinas de maíz a las que se comparó. Además, las propiedades reológicas de los adhesivos y de las salsas le procuraban una cierta ventaja.

5

## REIVINDICACIONES

1. Utilización, para la preparación de una composición de estucado de un papel o de un cartón plano, que presenta una materia seca superior al 25%, de una dextrina de almidón de leguminosas, es decir de un almidón modificado en fase seca por acción del calor, de una combinación del calor y de un reactivo químico o por acción de radiaciones ionizantes, caracterizada por que presenta:
- 5
- un peso molecular, determinado por tamizado molecular con detección por difusión de la luz, como mucho igual a  $0,40 \cdot 10^6$ , y al menos igual a  $0,04 \cdot 10^6$ ,
  - una temperatura de transformación sólido/gel inferior a 20°C, la cual se determina de la siguiente manera: diferentes soluciones coloidales son objeto de apreciaciones reológicas durante una etapa de enfriamiento, según los principios de determinación de viscosidades complejas, efectuándose estas mediciones con la ayuda de un reómetro dinámico AR2000, distribuido por TA Instrument, utilizando unos cilindros coaxiales 14/15 mm, estando el gradiente de enfriamiento lineal comprendido entre 80 y 5°C, a razón de 1°C/minuto, variando la restricción de tensión coloidal en función de la respuesta de la muestra ensayada, fijándose la frecuencia a 1 hercio,
  - un contenido en amilosa inferior al 60%,
  - un porcentaje de ramificación, determinado por análisis RMN del protón, superior al 4%.
- 10
2. Utilización según la reivindicación 1, caracterizada por que dicha composición de estucado presenta una materia seca superior al 30%.
3. Utilización según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada por que dicha composición de estucado consiste en una composición de top-estucado o estucado externo.
- 20
4. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que dicha composición de estucado presenta una materia seca comprendida entre el 50 y el 72%.
5. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que la dextrina de almidón de leguminosas presenta un peso molecular al menos igual a  $0,11 \cdot 10^6$ .
- 25
6. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que la dextrina de almidón presenta una temperatura de transformación sólido/gel inferior a 10°C.
7. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que la dextrina de almidón presenta un porcentaje de ramificación, determinado por análisis RMN del protón, como máximo del 12%.
8. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada por que la dextrina de almidón de leguminosas presenta un contenido en amilosa comprendido entre el 25 y el 55%.
- 30
9. Composición de estucado del papel o del cartón plano, caracterizada por que:
- presenta una materia seca superior al 25%,
  - contiene al menos una dextrina de almidón de leguminosas, es decir de un almidón modificado en fase seca, por acción del calor, de una combinación del calor y de un reactivo químico o por acción de radiaciones ionizantes, que presenta:
  - un peso molecular determinado por tamizado molecular con detección por difusión de luz como mucho igual a  $0,40 \cdot 10^6$ , y al menos igual a  $0,04 \cdot 10^6$ , y
  - una temperatura de transformación sólido/gel inferior a 20°C, la cual se determina de la siguiente manera: diferentes soluciones coloidales son objeto de apreciaciones reológicas durante una etapa de enfriamiento, según los principios de determinación de viscosidades complejas, efectuándose estas mediciones con la ayuda de un reómetro dinámico AR2000, distribuido por TA Instrument, utilizando unos cilindros coaxiales 14/15mm, estando el gradiente de enfriamiento lineal comprendido entre 80 y 5°C, a razón de 1°C/minuto, variando la restricción de tensión coloidal en función de la respuesta de la muestra ensayada, fijándose la frecuencia a 1 hercio,
  - un contenido en amilosa inferior al 60%, un porcentaje de ramificación, determinado por análisis RMN del protón, superior al 4%.
- 35
- 40
- 45
10. Composición según la reivindicación 9, caracterizada por que la dextrina de almidón de leguminosas, que contiene, presenta un porcentaje de ramificación, determinado por análisis RMN del protón, como máximo del 12%.
11. Utilización de una composición según una de las reivindicaciones 9 o 10, para el estucado del papel o del cartón plano.
- 50

12. Dextrina de almidón de leguminosas, que es un almidón modificado en fase seca, por acción del calor, de una combinación del calor y de un reactivo químico o por acción de radiaciones ionizantes, caracterizada por que presenta:

- un contenido en amilosa inferior al 60%,

5 - un peso molecular, determinado por tamizado molecular con detección por difusión de la luz, como mucho igual a  $0,40 \cdot 10^6$ , y a menos igual a  $0,04 \cdot 10^6$ , y

10 - una temperatura de transformación sólido/gel inferior a  $20^\circ\text{C}$ , la cual se determina de la siguiente manera: diferentes soluciones coloidales son objeto de apreciaciones reológicas durante una etapa de enfriamiento, según los principios de viscosidades complejas, efectuándose estas mediciones con la ayuda de un reómetro dinámico AR2000, distribuido por TA Instrument, utilizando unos cilindros coaxiales 14/15mm, estando el gradiente de enfriamiento lineal comprendido entre  $80$  y  $5^\circ\text{C}$ , a razón de  $1^\circ\text{C}/\text{minuto}$ , variando la restricción de tensión coloidal en función de la respuesta de la muestra ensayada, fijándose la frecuencia a 1 hercio,

- un porcentaje de ramificación, determinado por análisis RMN del protón, superior al 4%.

15 13. Dextrina de almidón de leguminosas según la reivindicación 12, caracterizada por que presenta:

- un contenido en amilosa comprendido entre 25 y 55%,

- un peso molecular al menos igual a  $0,11 \cdot 10^6$ , y

- una temperatura de transformación sólido/gel inferior a  $10^\circ\text{C}$ .

20 14. Dextrina de almidón de leguminosas según la reivindicación 13, caracterizada por que presenta un porcentaje de ramificación, determinado por análisis RMN del protón, como máximo igual al 12%.