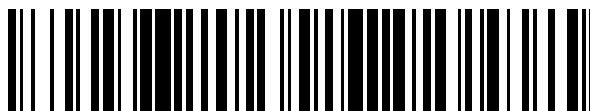


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 678 245**

51 Int. Cl.:

**C09J 103/02** (2006.01)

**C09J 103/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.09.2011 PCT/NL2011/050654**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.04.2012 WO12044164**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.09.2011 E 11764362 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.06.2018 EP 2622034**

54 Título: **Composición de adhesivo**

30 Prioridad:

**28.09.2010 EP 10180979**

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

**09.08.2018**

73 Titular/es:

**COÖPERATIE AVEBE U.A. (100.0%)**

**Prins Hendrikplein 20**

**9641 GK Veendam, NL**

72 Inventor/es:

**VAN DELDEN, ANNA, MARIA y**

**HOPMAN, JOHANNES, CORNELIS, PETRUS**

74 Agente/Representante:

**DURAN-CORRETJER, S.L.P**

**Observaciones:**

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

**ES 2 678 245 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

## Composición de adhesivo

5 La presente invención se refiere a una composición de adhesivo acuosa, así como a un procedimiento para adherir un primer sustrato a un segundo sustrato.

Se conocen diversos tipos de composiciones de adhesivo que son adecuadas para adherir diversos sustratos, tales como papel y cartón.

10 Los adhesivos se pueden dividir en grupos según su procedimiento de adhesión. Por ejemplo, los adhesivos de secado (que se pueden subdividir adicionalmente en adhesivos de solución y de emulsión) y los adhesivos de fusión en caliente son dos grupos de adhesivos diferentes conocidos en la técnica.

15 Los adhesivos de secado se endurecen mediante secado. El secado aumenta la viscosidad de los adhesivos y aumenta la resistencia de unión entre dos sustratos encolados con el adhesivo. Los adhesivos de secado se basan en agua preferentemente (acuosos). Los adhesivos de secado se pueden subdividir adicionalmente en adhesivos en los que el polímero adherente está disuelto (adhesivos de solución) y adhesivos de dispersión polimérica (adhesivos de emulsión).

20 Los adhesivos de solución comprenden normalmente polímeros hidrófilos, tales como polímeros naturales (por ejemplo, almidón, dextrina, derivados de celulosa, caseína) o polímeros sintéticos solubles (por ejemplo, poli(alcohol vinílico)), polímeros que se disuelven en agua. A medida que el disolvente se evapora, el adhesivo se endurece. Debido a su alta afinidad por el agua, los polímeros en un adhesivo de solución liberan agua muy lentamente. Como resultado, los adhesivos de solución son, en general, de endurecimiento relativamente lento y requieren un periodo de tiempo de secado más largo en comparación con los adhesivos de emulsión. Los adhesivos de solución son particularmente adecuados para la adhesión de sustratos porosos. La porosidad del sustrato facilita la difusión del disolvente de los adhesivos de solución, potenciando de este modo la velocidad de secado.

30 Los adhesivos de emulsión comprenden normalmente un polímero disperso en agua. Un adhesivo de emulsión comprende polímeros hidrófobos, tales como poli(acetato de vinilo) (PVAc), dispersos en agua. Los adhesivos de emulsión pueden contener menos disolvente que los adhesivos de solución, debido a que el polímero no está disuelto, sino simplemente disperso y el agua es repelida por la naturaleza hidrófoba del polímero. Como resultado, los adhesivos de emulsión en general se endurecen más rápido en comparación con los adhesivos de solución. Los adhesivos de emulsión tienen normalmente un alto contenido en sólidos. Los adhesivos de emulsión se utilizan frecuentemente en industrias tales como las industrias de la madera y del envasado.

35 Una ventaja de los adhesivos de secado que contienen polímeros no termoplásticos tales como hidratos de carbono naturales es que no son particularmente sensibles a la temperatura. Tales adhesivos de secado son capaces de proporcionar una buena resistencia de unión entre dos sustratos encolados tanto a temperaturas bajas como altas.

Una ventaja adicional de los adhesivos de secado, en particular de los adhesivos de secado acuosos, es que a menudo pueden ser respetuosos con el medio ambiente.

45 Una propiedad adicional de los adhesivos de secado es que se endurecen de forma relativamente lenta. Esto puede ser ventajoso en un cierto grado, porque permite un cierto tiempo de ensamblaje de dos sustratos que deben encolarse. Sin embargo, el tiempo de endurecimiento de los adhesivos de secado, en particular de los adhesivos de secado acuosos, es normalmente largo y puede incluso ser tan largo que puede proporcionar una unión insuficiente en aplicaciones rápidas. Los adhesivos de secado requieren que uno de los sustratos sea permeable al agua para que se produzca el secado.

Una desventaja adicional de los adhesivos de secado, en particular de los adhesivos de secado acuosos, es que son normalmente vulnerables a los microorganismos y/o pueden tener escasa resistencia a la humedad.

55 Los adhesivos de fusión en caliente (materiales de fusión en caliente) son adhesivos que son sólidos a temperatura ambiente y se vuelven fluidos a temperatura elevada. Cuando se calienta un adhesivo de fusión en caliente por encima de su punto de reblandecimiento, normalmente a 140-180°C, se vuelve fluido y se puede aplicar a un sustrato. Tras enfriarse por debajo del punto de reblandecimiento, el material de fusión en caliente solidifica y puede unir dos sustratos entre sí.

60 Algunos materiales, tales como plásticos y geles, no tienen un punto de fusión definido. Para tales materiales, se puede utilizar el denominado punto de reblandecimiento para indicar la temperatura de transición del material desde un estado sólido o de gel hasta un estado fluido. La temperatura de reblandecimiento se puede determinar, por ejemplo, mediante el procedimiento de anillo y bola (norma ASTM E28-99), el procedimiento de Vicat (norma ASTM-D1525 o ISO 306) o el ensayo de deflexión al calor (norma ASTM-D648). El punto de reblandecimiento se determina preferentemente mediante el procedimiento de anillo y bola. El punto de reblandecimiento determinado

mediante el procedimiento de anillo y bola es la temperatura a la que una bola de acero normalizada ya no puede ser sostenida por un disco del material. Este procedimiento de determinación del punto de reblandecimiento se describe en más detalle en la sección experimental más adelante.

5 Los materiales de fusión en caliente son, normalmente, composiciones de adhesivo termoplásticas. Un termoplástico es un material orgánico que puede reblandecerse repetidamente mediante calentamiento y endurecerse mediante enfriamiento. Los adhesivos de fusión en caliente se utilizan en muchas ramas de la industria de los adhesivos, en particular en la industria del envasado y de la encuadernación.

10 La ventaja de los adhesivos de fusión en caliente es que, normalmente, permiten tiempos de endurecimiento cortos, por ejemplo por debajo de 5 segundos, de tal forma que los sustratos solo tienen que presionarse entre sí durante un tiempo corto después de encolarse (un tiempo de presión corto). Al final del tiempo de presión, la resistencia del adhesivo debe ser lo suficientemente alta como para mantener juntos los sustratos. Además, los materiales de fusión en caliente son capaces de unir muchos tipos diferentes de sustratos, incluyendo sustratos permeables y  
15 sustratos no permeables.

Una desventaja de los materiales de fusión en caliente es que son de manera intrínseca sensibles a la temperatura. Los materiales de fusión en caliente se vuelven blandos a temperaturas elevadas y se vuelven frágiles a temperaturas bajas. A temperaturas elevadas, los materiales de fusión en caliente son susceptibles de fluencia o movimiento de juntas, lo que puede dar como resultado un fallo en la unión.  
20

Una desventaja adicional de los materiales de fusión en caliente es que, normalmente, tienen una alta temperatura de aplicación de entre 140-180°C. Pueden ser no deseables temperaturas tan altas con respecto al consumo de energía y a la seguridad del operario y pueden ser no deseables de utilizar en ciertas aplicaciones, por ejemplo cuando uno de los sustratos que va a encolarse es un sustrato sensible al calor.  
25

Una desventaja adicional de los materiales de fusión en caliente es que la máxima duración de tiempo entre la aplicación del adhesivo sobre un sustrato y la aplicación del segundo sustrato en la que aún se consigue una buena unión ("tiempo abierto") es corta, lo que hace que sea limitado el tiempo disponible para el ajuste de las partes. El ajuste de las partes es la operación de ajustar los dos sustratos uno con respecto al otro. La operación de ajuste de las partes solo es posible durante el tiempo que la cola entre los sustratos no se ha endurecido todavía totalmente y, por tanto, permite el movimiento de los sustratos uno con respecto al otro. Con el fin de aumentar el tiempo abierto, a menudo se aplica más adhesivo del necesario para conseguir una resistencia de unión adecuada (ver Irving Skeist, capítulo 23: Polyolefin and Ethylene Copolymer-based Hot Melt Adhesives, pág. 408-pág. 422, Handbook of Adhesives, tercera edición, 1989, Chapman & Hall). Esta solución no es deseable por motivos obvios.  
30  
35

Se han utilizado extensamente plastificantes para obtener los materiales de fusión en caliente basados en polímeros solubles en agua, tales como almidón, que no son de manera intrínseca termoplásticos. En particular, se han utilizado compuestos solubles en agua, de bajo peso molecular, como plastificantes, tales como los ilustrados en los documentos US 5.454.862, WO 92/19690 y GB-A 964 799.  
40

Una desventaja de utilizar plastificantes en tales materiales de fusión en caliente es que los plastificantes tienen una tendencia a migrar bajo la influencia de la humedad, dando como resultado afloramiento (manchado visible de la superficie del sustrato) y fallo de la unión debido a fragilidad y pérdida de cohesión.  
45

Aunque actualmente los materiales de fusión en caliente son sistemas libres de disolvente basados en poliolefinas sintéticas, los primeros adhesivos de fusión en caliente se basaban en etilcelulosa y colas animales y de piel y eran acuosos. Estos se abandonaron debido a que adolecían de desventajas tales como ser incapaces de hacer frente a mayores velocidades de máquina o tener un punto de reblandecimiento demasiado bajo y mal olor. Los materiales de fusión en caliente basados en material termoplástico proporcionaron adhesivos sólidos al 100% que no requieren transporte de agua, que no tienen olor y que se adhieren a sustratos más diversos.  
50

El documento US 5.589.528 describe un adhesivo de fusión en caliente basado en geles que contienen agua modificados que tienen un punto de reblandecimiento por debajo de aproximadamente 43°C. El adhesivo de fusión en caliente puede comprender el 50-70% de contenido en material orgánico natural (tal como piel y hueso de animales, pescado, sangre y caseína, soja, almidón, materiales celulósicos, etc.), el 25-50% en peso de agua. El adhesivo de fusión en caliente puede comprender, además, azúcares y agentes de pegajosidad, por ejemplo componentes de almidón.  
55

Una desventaja de la composición descrita en el documento US 5.589.528 es que el punto de reblandecimiento del material de fusión en caliente está demasiado cerca de la temperatura ambiente, lo que da como resultado el endurecimiento lento del adhesivo a temperatura ambiente. Una desventaja adicional es que la fabricación del material de fusión en caliente es laboriosa y se lleva a cabo en múltiples etapas.  
60

El documento WO 98/15347 se refiere a un almidón modificado que puede obtenerse tratando almidón que contiene amilosa en un medio acuoso con una enzima que tiene actividad de  $\alpha$ -1,4- $\alpha$ -1,4-glucosil transferasas. Un almidón  
65

- modificado de este tipo se puede utilizar como un agente para formar un gel termorreversible. El almidón modificado es adecuado para muchas utilidades en las que la propiedad de formar un gel termorreversible puede ser útil o importante, tal como en productos alimenticios, cosméticos, productos farmacéuticos, detergentes, adhesivos y fluidos de perforación. El documento WO 98/15347 describe, además, una solución acuosa que comprende el 5% de almidón de patata modificado con glucosil transferasa, solución que muestra el comportamiento de un gel termorreversible. Una desventaja de la composición del documento WO 98/15347 es que la velocidad de gelificación es baja. Lleva horas que se forme el gel, incluso a bajas temperaturas tales como de 5°C. Esto hace que el gel termorreversible del documento WO 98/15347 sea inadecuado como un adhesivo.
- Otro enfoque para obtener un almidón gelificante termorreversible se da a conocer en el documento EP 0 372 184. En el proceso descrito, el almidón se desramifica parcialmente utilizando enzimas con actividad desramificante. Los almidones obtenidos consisten en una mezcla de amilosa de cadena corta, amilopectina desramificada parcialmente y amilopectina a razones que dependen de los materiales de partida y las condiciones de procesamiento. La formación de geles utilizando estos almidones es también demasiado baja como para ser adecuada como un adhesivo.
- El documento WO 2010/015554 A1 se refiere a una composición de almidón que comprende (a) almidón tratado con amilomaltasa; (b) almidón de amilopectina; y (c) opcionalmente, maltodextrina de bajo DE. La composición de almidón se utiliza para producir un producto de panadería, por ejemplo pastel, permitiendo de este modo una reducción de la cantidad de grasa necesaria para la fórmula.
- El documento US 2003/007984 A1 se refiere a la utilización de un almidón modificado que puede obtenerse tratando almidón que contiene amilosa en un medio acuoso con una enzima del grupo de las  $\alpha$ -1,4- $\alpha$ -1,4-glucosil transferasas (EC 2.4.1.25) como un agente para formar un gel termorreversible.
- El documento EP 0 675 137 A2 se refiere a glucanos y derivados de los mismos que son útiles como materias primas en las industrias de procesamiento del almidón. Describe un proceso para preparar glucanos a partir de almidón en presencia de D-enzima.
- El documento EP 0 609 952 A2 describe una composición de adhesivo de fusión en caliente que comprende un producto de almidón, urea y el 3-20% en peso de agua, basado en la cantidad de producto de almidón + urea.
- El objetivo de la presente invención es dar a conocer una composición de adhesivo que se puede utilizar como una composición de adhesivo de fusión en caliente, que no tiene una o más de las desventajas mencionadas anteriormente de las composiciones de adhesivo de fusión en caliente.
- Un objetivo adicional de la presente invención es dar a conocer una composición de adhesivo que se puede utilizar como una composición de adhesivo de secado, que no tiene una o más de las desventajas mencionadas anteriormente de las composiciones de adhesivo de secado.
- Un objetivo adicional de la presente invención es dar a conocer una composición de adhesivo que se puede utilizar tanto como una composición de adhesivo de fusión en caliente y como una composición de adhesivo de secado.
- Es un objetivo adicional dar a conocer una composición de adhesivo que no solo se puede utilizar inmediatamente después de la preparación mientras que aún está caliente sino también después de enfriamiento y recalentamiento. Tras el enfriamiento, la composición solidifica y puede manejarse fácilmente en cualquier forma que se desee. La composición solidificada puede calentarse de nuevo para recuperar la composición líquida, dado que se evita la evaporación excesiva de humedad.
- Como mínimo uno de los objetivos se cumplió dando a conocer una composición de adhesivo acuosa que comprende un almidón gelificante termorreversible y un almidón de unión, tal como se especifica en la reivindicación 1.
- Se ha descubierto sorprendentemente que la presencia de un almidón de unión en la composición de adhesivo puede disminuir considerablemente el tiempo de endurecimiento de la composición. Se descubrió sorprendentemente que, mientras que la presencia del almidón de unión disminuye el tiempo de gelificación de la composición, ello no influye o, como mínimo, no significativamente en el carácter de gelificación termorreversible de la composición de adhesivo de la invención.
- Se ha descubierto además sorprendentemente que la composición de adhesivo de la presente invención es capaz de fijar aditivos, tales como plastificantes. Esto es ventajoso porque evita o, como mínimo, disminuye la liberación no deseada de aditivos a partir del gel, tal como afloramiento y otros problemas relacionados con la migración descubiertos en los materiales de fusión en caliente, y el fallo de la unión provocado por tal liberación no deseada.
- Una ventaja de la composición de adhesivo es que es fácil de manejar. La composición de adhesivo de la presente invención se prepara normalmente a una temperatura tal que los componentes pueden mezclarse y disolverse

apropiadamente, por ejemplo a una temperatura de 50°C o mayor, preferentemente una temperatura de 80°C o mayor. Después de la preparación, la composición puede enfriarse y solidificará hasta dar un gel. El gel puede manejarse fácilmente en cualquier forma que se desee, lo que lo hace fácil de transportar o almacenar. Para utilizar el gel como un adhesivo, solo tiene que calentarse por encima de su punto de reblandecimiento y puede aplicarse entonces a un sustrato.

Una ventaja adicional de la composición de adhesivo es que es resistente al calor. En caso de que la composición de adhesivo de la invención se aplique a un sustrato, el disolvente puede abandonar la composición, por ejemplo mediante evaporación o absorción por el sustrato. Por consiguiente, la composición de adhesivo puede perder su propiedad termorreversible. Esto es deseable con respecto a la resistencia al calor de la unión entre los sustratos. Una vez que los dos sustratos se han adherido entre sí, la resistencia de la unión entre los sustratos no disminuirá significativamente tras el calentamiento, ni siquiera cuando los sustratos se calienten por encima del punto de reblandecimiento de la composición de adhesivo inicial.

Por tanto, la composición, según la presente invención, combina el endurecimiento rápido de los adhesivos de fusión en caliente con los “tiempos abiertos” beneficiosos (ver a continuación en el presente documento) y la buena resistencia al calor de los adhesivos de almidón disueltos. Las composiciones, según la presente invención, se pueden utilizar a una temperatura por debajo de 100°C, temperatura que es mucho más segura para el operario que los adhesivos de fusión en caliente tradicionales, que se utilizan normalmente a temperaturas bastante por encima de los 100°C. Sin embargo, la composición de adhesivo de la presente invención tiene un punto de reblandecimiento lo suficientemente alto como para facilitar la formación de unión rápida.

La expresión “almidón gelificante termorreversible”, tal como se utiliza en el presente documento, se refiere a un almidón modificado que es capaz de formar un gel reversible térmicamente cuando se dispersa en agua a una cierta concentración. La concentración adecuada para formar un gel termorreversible varía con la composición de la composición de adhesivo y el tipo de almidón gelificante termorreversible utilizado. El almidón gelificante termorreversible puede obtenerse, por ejemplo, mediante ciertos tratamientos enzimáticos de almidón, tal como se describe más adelante.

Las expresiones “gel termorreversible” y “gel reversible térmicamente” se pueden utilizar indistintamente y se refieren a una composición que es líquida por encima de una cierta temperatura y forma un gel cuando se enfría por debajo de esta temperatura. La temperatura se denomina punto de reblandecimiento del gel termorreversible. El proceso de pasar de un líquido a un gel y viceversa es un proceso reversible. Esto quiere decir que un gel termorreversible puede ser una solución por encima de su punto de reblandecimiento, forma un gel tras enfriamiento y después de recalentamiento de nuevo por encima de su punto de reblandecimiento revierte a una solución con viscosidad y claridad similares a las de la solución inicial. La expresión “gel termorreversible” es una expresión establecida en la técnica, tal como se explica por ejemplo en “Food Macromolecules and Colloids, eds. E. Dickinson and D. Lorient, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1995, págs. 480-486”. Por consiguiente, la composición de adhesivo de la presente invención es un gel termorreversible, en particular cuando se utiliza como un material de fusión en caliente.

La expresión “almidón de unión”, tal como se utiliza en el presente documento, se refiere a un almidón que es capaz de reforzar la unión del adhesivo y aumentar la velocidad de endurecimiento de la composición de adhesivo. El almidón de unión puede gelificar o no, aunque no de manera termorreversible. Por tanto, el almidón de unión no es un almidón gelificante termorreversible. Por consiguiente, el almidón de unión y el almidón gelificante termorreversible presentes en la composición de adhesivo no pueden ser el mismo almidón. El almidón de unión aumentará el contenido en sólidos y contribuirá a la formación de unión con los sustratos.

La expresión “contenido en sólidos”, tal como se utiliza en el presente documento, se refiere a la cantidad de sólidos en las composiciones basada en la cantidad total de la composición. Los compuestos que se considera que son sólidos son, normalmente, todos los compuestos en la composición de adhesivo distintos del disolvente y, por tanto, incluyen almidón modificado, hidratos de carbono y sales. El contenido no sólido de la composición es, normalmente, el disolvente, que en la mayoría de los casos solo consiste en agua.

La expresión “tiempo abierto”, tal como se utiliza en el presente documento, se refiere a la máxima duración de tiempo entre la aplicación del adhesivo sobre un sustrato y la aplicación del segundo sustrato en la que aún puede formarse una unión suficientemente fuerte.

La expresión “tiempo de cierre”, tal como se utiliza en el presente documento, se refiere a la mínima duración de tiempo que lleva formar una unión lo suficientemente fuerte después de que los dos sustratos se apliquen uno a otro. Durante el tiempo de cierre, los dos sustratos se mantienen juntos, por ejemplo presionándolos uno contra otro. Por tanto, el “tiempo de cierre” puede indicarse también como el “tiempo de presión”. Estas expresiones se pueden utilizar indistintamente.

La expresión “tiempo de endurecimiento”, tal como se utiliza en el presente documento, se refiere al tiempo que le lleva a una composición de adhesivo conseguir una cierta resistencia de unión, suficiente para resistir el

desensamblaje de los sustratos.

El almidón de unión es un almidón degradado. Un almidón degradado tiene una menor longitud de cadena en comparación con un almidón que no se ha degradado. La reducción de la longitud de cadena debida a la degradación conduce a una disminución de la viscosidad del almidón cuando se disuelve en agua. Esto es ventajoso, debido a que la menor viscosidad hace posible proporcionar una composición de adhesivo con un mayor contenido en sólidos a una viscosidad dada, y por tanto una mayor resistencia de adherencia y/o un tiempo de endurecimiento más rápido. Sin embargo, por otro lado, una reducción de la longitud de cadena puede conducir también a una reducción de la resistencia de adherencia, debido a que las moléculas más pequeñas tienen menos puntos de interacción con los sustratos. Como resultado, existe un grado óptimo en el que el almidón debe degradarse para obtener la resistencia de adherencia óptima. Un experto que toma lo anterior en consideración sabrá cómo conseguir una resistencia de adherencia adecuada.

Los modos adecuados de degradación del almidón para obtener almidones de unión incluyen oxidación, por ejemplo utilizando hipoclorito de sodio de peróxido de hidrógeno como un agente oxidante, degradación con ácido, dextrinización, tratamiento térmico, extrusión (tal como cocción por extrusión) o tratamiento con enzimas amilolíticas tales como amilasas. El almidón degradado puede sustituirse adicionalmente para mejorar la estabilidad del producto, por ejemplo por acetilación o hidroxialquilación.

El almidón de unión puede ser, por ejemplo, una maltodextrina que tiene preferentemente un equivalente de dextrosa (DE) de menos de 20, más preferentemente un DE de menos de 5. Las maltodextrinas que tienen un bajo equivalente de dextrosa se denominan "maltodextrinas de bajo DE". La maltodextrina de bajo DE puede derivarse de almidón. Preferentemente, la maltodextrina de bajo DE se deriva de almidón que contiene más del 95% en peso de amilopectina, basado en el peso de almidón total. Esto es ventajoso, debido a que estas presentan mejor estabilidad y mejores propiedades adhesivas debido a su mayor peso molecular y fragmentos más ramificados. En caso de que la composición de adhesivo de la presente invención se utilice como un material de fusión en caliente, el almidón de unión es, preferentemente, un almidón de maltodextrina, en particular una maltodextrina de bajo DE, obtenida preferentemente a partir de almidón que comprende más del 95% en peso de amilopectina.

Preferentemente, el almidón de unión es de estabilidad media. Por otro lado, no es preferente utilizar un almidón altamente inestable como el almidón de unión, debido a que puede dar como resultado una pérdida de termorreversibilidad de la composición de adhesivo. Ejemplos de almidones altamente inestables son almidones de retrogradación rápida. Por otro lado, el almidón de unión preferentemente no tiene alta estabilidad, debido a que los almidones de unión de alta estabilidad pueden inhibir la gelificación de la formulación. Ejemplos de almidones de alta estabilidad son almidones hidroxipropilados con grados de sustitución elevados.

No es necesario que el almidón de unión sea un almidón gelificante, es decir es necesario que pueda formar un gel en un entorno acuoso por sí mismo. En caso de que el almidón de unión sea un almidón gelificante, no es un almidón gelificante termorreversible.

La concentración del almidón de unión en la composición de adhesión es, preferentemente, del 5-80% en peso, más preferentemente del 10-75% en peso, incluso más preferentemente del 30-70% en peso, basada en el peso total de la composición de adhesivo.

El almidón del que se deriva el almidón de unión puede originarse a partir de cualquier fuente de almidón adecuada. Por ejemplo, este almidón puede originarse a partir de una fuente botánica tal como almidones de raíces o de tubérculos (por ejemplo, almidón de patata o de tapioca), almidones de cereales y frutas (por ejemplo, almidones de maíz, arroz, trigo o cebada) o almidones de legumbres (por ejemplo, almidones de guisante o de judía).

En una realización, el almidón de unión se obtiene a partir de almidón que comprende, como mínimo, el 95% en peso de amilopectina.

Ejemplos de almidones gelificantes termorreversibles son almidones que se modifican de tal forma que los restos de anhidroglucosa se transfieren desde las partes de amilosa a las partes de amilopectina del almidón, creando por tanto amilopectina de cadena lateral más larga. Un almidón gelificante termorreversible de este tipo puede obtenerse tratando almidón que contiene amilosa, normalmente en un medio acuoso, con una enzima que tiene actividad  $\alpha$ -1,4- $\alpha$ -1,4-glucosil transferasa. Ejemplos de una enzima de este tipo son enzimas del grupo de las  $\alpha$ -1,4- $\alpha$ -1,4-glucosil transferasas, tales como amilomaltasa. Se pueden encontrar más detalles con respecto al tratamiento de almidón que contiene amilosa con una enzima que tiene actividad  $\alpha$ -1,4- $\alpha$ -1,4-glucosil transferasa en el documento WO 98/15347.

Otro ejemplo de un almidón gelificante termorreversible es almidón degradado parcialmente, por ejemplo, almidón que comprende hasta el 80% en peso de amilosa de cadena corta y, como mínimo, el 20% en peso de amilopectina degradada parcialmente. Tal almidón puede obtenerse desramificando parcialmente almidón mediante enzimas que tienen actividad de desramificación, tales como una  $\alpha$ -1,6-D-glucanohidrolasa. Ejemplos de

$\alpha$ -1,6-D-glucanohidrolasas son pululanasa e isoamilasa. Este tratamiento se describe en el documento EP 0 372 184.

5 Un ejemplo adicional de almidón gelificante termorreversible es un almidón que comprende el 5-95% en peso de un almidón reticulado, por ejemplo, fosfato de dialmidón hidroxipropilado (E1442) y el 95-5% en peso de un almidón degradado, por ejemplo, almidón oxidado (E1404). Un almidón gelificante termorreversible de este tipo se conoce, por ejemplo, del documento EP 1.146.795.

10 El documento EP 0 675 137 describe una composición de adhesivo que comprende un glucano que tiene en su molécula una estructura cíclica que comprende, como mínimo, 14 enlaces alfa-1,4-glucosídicos. Este glucano no es un almidón gelificante y la composición de adhesivo descrita en el documento EP 0 675 137 no puede, por tanto, formar un gel, ni mucho menos un gel termorreversible.

15 La concentración del almidón gelificante termorreversible en la composición de adhesivo es, preferentemente, del 1-60% en peso, más preferentemente del 2-40% en peso, incluso más preferentemente del 3-35% en peso, basado en el peso total de la composición de adhesivo.

20 El almidón del que se deriva el almidón gelificante termorreversible puede originarse a partir de cualquier fuente de almidón adecuada. Por ejemplo, este almidón puede originarse a partir de una fuente botánica tal como almidones de raíces o de tubérculos (por ejemplo, almidón de patata o de tapioca), almidones de cereales y frutas (por ejemplo, almidones de maíz, arroz, trigo o cebada) o almidones de legumbres (por ejemplo, almidones de guisante o de judía).

25 La composición de adhesivo comprende, además, uno o más plastificantes. Los plastificantes se utilizan ampliamente para modificar las propiedades de fusión, para controlar la fragilidad y dureza del adhesivo endurecido y para regular la velocidad de secado. Los plastificantes comunes incluyen glicerina, glicoles, sorbitol, glucosa y azúcar, en particular sacarosa. Estos tipos de plastificantes actúan como un agente higroscópico para disminuir la velocidad de secado de la película. Los plastificantes basados en poliglicoles, y derivados de aceites sulfonados lubrican las capas dentro del adhesivo secado y, por tanto, confieren flexibilidad. La urea y el nitrato de sodio  
30 plastifican formando una solución sólida con el adhesivo secado. Se han obtenido buenos resultados utilizando sorbitol, glicerol, nitrato de sodio o sacarosa como plastificantes.

35 El contenido del plastificante en la composición de adhesivo puede ser del 0,1-50% en peso, preferentemente del 1-40% en peso, más preferentemente del 3-30% en peso, basado en el peso total de la composición de adhesivo.

40 La composición de adhesivo comprende, preferentemente, un azúcar de bajo peso molecular como un plastificante. Los azúcares de bajo peso molecular son plastificantes sólidos eficaces, de bajo coste, renovables y no volátiles. El azúcar de bajo peso molecular puede seleccionarse del grupo que comprende sacarosa, glucosa, fructosa, maltosa y otros condensados de azúcares oligoméricos, así como sus formas reducidas tales como sorbitol y manitol. El contenido del azúcar de bajo peso molecular en la composición de adhesivo puede ser del 0-50% en peso, por ejemplo del 1-15% en peso o del 2-10% en peso, basado en el peso total de la composición de adhesivo.

45 La composición de adhesivo tiene un contenido en agua del 30-70% en peso, basado en el peso total de la composición de adhesivo. Por consiguiente, la composición de adhesivo puede denominarse una composición de adhesivo acuosa.

50 La composición de adhesivo de la presente invención es un gel termorreversible. El punto de reblandecimiento de la composición de adhesivo de la presente invención es normalmente mayor que 40°C. Para composiciones que requieren enfriamiento, almacenamiento y fusión antes de la aplicación de la cola, es preferente un punto de reblandecimiento de 50-90°C. Las composiciones que se utilizan inmediatamente después de la preparación pueden tener un punto de reblandecimiento por encima de 100°C. El punto de reblandecimiento de una composición de adhesivo puede aumentarse, por ejemplo, aumentando la cantidad de almidón gelificante, utilizando un almidón de unión menos estable y/o disminuyendo la cantidad de plastificantes (tales como agua o azúcar).

55 La composición de adhesivo es un líquido viscoso por encima de su punto de reblandecimiento. Preferentemente, la viscosidad de la composición de adhesivo medida con un analizador Rapid Visco (analizador rápido de viscosidad) tal como se describe a continuación en el presente documento es de 10-30.000 RVU (unidades de analizador rápido de viscosidad), más preferentemente de 100-10.000 RVU, incluso más preferentemente de 500-5.000 RVU a 80°C.

60 El tiempo de endurecimiento es el tiempo que le lleva a una composición de adhesivo conseguir una cierta resistencia de unión, suficiente para resistir el desensamblaje de los sustratos. Por ejemplo, se considera que una resistencia de unión suficiente es una resistencia de unión de 40-60 cJ. El tiempo de endurecimiento requerido para conseguir ciertas resistencias de unión se puede determinar, por ejemplo utilizando la prueba de adhesión práctica descrita a continuación. La composición de adhesivo de la invención puede tener un tiempo de endurecimiento de  
65 menos de 15 segundos hasta resistencias de unión de 40-60 cJ tal como se mide en la prueba de adhesión práctica. La resistencia de unión entre dos sustratos adheridos entre sí mediante una composición de adhesivo aumenta a

medida que se endurece y/o se seca la composición de adhesivo. El tiempo de endurecimiento depende de muchas variables, tales como la temperatura, la cantidad de composición de adhesivo utilizada y el sustrato al que se aplica la composición de adhesivo.

5 El tiempo de endurecimiento y otras propiedades de una composición de adhesivo pueden medirse mediante la prueba de adhesión práctica. Se aplica una cantidad normalizada de adhesivo sobre un trozo normalizado de papel Kraft. El papel Kraft es papel producido a partir de la pasta química de coníferas procesada mediante el proceso Kraft. Es resistente y relativamente grueso y tiene habitualmente un gramaje de 50-135 g/cm<sup>2</sup>. Después de aplicar el adhesivo al primer trozo de papel Kraft, se coloca un segundo trozo de papel Kraft encima del primero y se presionan entre sí los dos trozos de papel Kraft. El tiempo entre la aplicación del adhesivo y la colocación del segundo papel (el tiempo abierto) puede variar. Después de un cierto periodo de tiempo en el que se permite que se endurezca el adhesivo (tiempo de cierre), se evalúa la resistencia de la unión formada entre los papeles mediante la determinación de la cantidad de trabajo necesario para separar los dos trozos de papel Kraft. Se describen a continuación modos específicos en los que puede llevarse a cabo la prueba de adhesión práctica en la sección "Procedimientos experimentales".

La cantidad de trabajo necesario para separar los dos trozos de papel Kraft (resistencia de unión) a cierto intervalo de tiempo abierto-tiempo de cierre será mayor para composiciones con menor tiempo de endurecimiento (si se mantienen iguales todas las demás condiciones).

Se puede determinar la resistencia de unión inicial midiendo la fuerza necesaria para superar la resistencia de unión entre los trozos de papel Kraft a un tiempo de cierre de 0, 3 y 5 segundos. Si esta fuerza es relativamente alta, por ejemplo, mayor que 40 centijulios, esto es una indicación de que la unión puede resistir ya cierta tensión aunque no esté todavía endurecida por completo.

A fuerzas de 60 centijulios y mayores, se observan desgarro de fibras y fallo de cohesión de los adherentes para la mayor parte de adhesivos (a menos que sean sensibles a la presión), lo que indica que la unión puede resistir el esfuerzo total. Por tanto, el tiempo de cierre a 40 y 60 centijulios puede utilizarse de manera adecuada como un valor para comparar el tiempo de endurecimiento de diferentes composiciones de adhesivo. El tiempo de endurecimiento depende, asimismo, de la cantidad de adhesivo utilizada, de modo que es necesario especificar el grosor de capa para comparar adhesivos de manera equitativa.

Para composiciones de adhesivo basadas en almidones, que son composiciones de adhesivo que comprenden almidón como el principal polímero de unión, los tiempos de endurecimiento son, normalmente, de 30 segundos o más tal como se mide mediante la prueba de adhesión práctica, utilizando 60 µm de capa de adhesivo. Se considera que el almidón es el principal polímero de unión en una composición de adhesivo cuando, como mínimo, el 50% en peso del peso de polímero de unión total en la composición es almidón, preferentemente, como mínimo, el 80% en peso.

La composición de adhesivo de la presente invención puede comprender, además, uno o más aditivos.

La composición de adhesivo puede comprender, por ejemplo, uno o más aditivos seleccionados del grupo que comprende agentes antiespumantes, agentes de pegajosidad, modificadores de la reología, rellenos, antioxidantes, moduladores de la resistencia al agua y conservantes.

La composición de adhesivo puede comprender, además, un agente de licuefacción, por ejemplo un agente de licuefacción seleccionado del grupo de compuestos que comprenden cloruro de calcio, urea, nitrato de sodio, sales de guanidina y tiourea. Los agentes de licuefacción pueden reducir la viscosidad o pueden actuar como humectantes para controlar el tiempo abierto y la velocidad de secado.

La composición de adhesivo puede comprender, además, un estabilizante de coloides, tal como jabones y cloruro de sodio, para retardar la tendencia de retrogradación.

La composición de adhesivo puede comprender, además, un compuesto para aumentar la resistencia al agua de la composición, tal como poli(alcohol vinílico), combinaciones de poli(acetato de vinilo) y resinas termoendurecibles, tales como urea-formaldehído o resorcinol-formaldehído.

La composición de adhesivo puede comprender, además, rellenos minerales, tales como arcilla de tipo caolín, carbonato de calcio y dióxido de titanio. Pueden utilizarse los rellenos minerales a concentraciones del 5-50%. Estos se utilizan para reducir el coste y controlar la penetración en sustratos porosos.

La composición de adhesivo puede comprender, además, un agente tixotrópico, tal como bentonita. Los agentes tixotrópicos pueden utilizarse para controlar las propiedades reológicas.

La composición de adhesivo puede comprender, además, aditivos tales como conservantes, blanqueadores y desespumantes.



Pueden hallarse descripciones adecuadas de adhesivos basados en almidón y dextrina en Edward M. Petrie, Starch and Dextrine Based Adhesives, SpecialChem - 12 de mayo de 2004; Irving Skeist, capítulo 8: Starch Based Adhesives, págs. 153-165, Handbook of Adhesives, tercera edición, 1989, Chapman & Hall o Lazarus, D.M., "Adhesives Based on Starch", capítulo 10, Adhesives and Adhesion, vol. 7, K.W. Allen, ed., Applied Science, Londres, 1983.

La presente invención se refiere, además, a un procedimiento para adherir un primer sustrato a un segundo sustrato que comprende las etapas de

- 10 - proporcionar una composición de adhesivo acuosa que comprende un almidón gelificante termorreversible; y
- conectar los sustratos primero y segundo utilizando la composición de adhesivo, en el que la composición de adhesivo está en forma líquida; y
- 15 - enfriar la composición de adhesivo, por ejemplo hasta una temperatura por debajo de su punto de reblandecimiento.

Tal como se describió anteriormente, el documento US 5.589.528 describe un adhesivo de fusión en caliente basado en geles que portan agua modificados que tienen un punto de reblandecimiento por debajo de aproximadamente 43°C. Una desventaja de esta composición es que el punto de reblandecimiento del material de fusión en caliente es demasiado próximo a la temperatura ambiente. Esto puede ser desventajoso en aplicaciones en las que se unen sustratos a temperaturas mayores que 43°C, o incluso a 20°C, cuando la pequeña diferencia de temperatura da como resultado un lento enfriamiento y, por tanto, endurecimiento del gel.

- 25 El procedimiento de la presente invención proporciona la adhesión de un primer sustrato a un segundo sustrato utilizando una composición de adhesivo que tiene un punto de reblandecimiento de entre 44 y 100°C. Esto se consiguió utilizando una composición de adhesivo que comprendía un almidón gelificante termorreversible y un almidón de unión, en particular una composición de adhesivo que comprendía un almidón gelificante termorreversible, un almidón de unión y un plastificante. Tales almidones se describieron adicionalmente con anterioridad en el presente documento. La composición de adhesivo utilizada en el procedimiento de la presente invención puede ser una composición de adhesivo de la presente invención, tal como se describió anteriormente en el presente documento.

Tal como se describió ya anteriormente, la composición de adhesivo de la presente invención se prepara normalmente a una temperatura tal que los componentes pueden mezclarse y disolverse de manera apropiada, por ejemplo a una temperatura de 50°C o mayor, preferentemente una temperatura de 80°C o mayor. Conectar los sustratos primero y segundo utilizando la composición de adhesivo se lleva a cabo normalmente con la composición de adhesivo líquida que tiene una temperatura de 50°C o mayor, preferentemente una temperatura de 80°C o mayor.

- 40 La composición de adhesivo en forma líquida en la segunda etapa se puede preparar de nuevo. Sin embargo, se puede preparar asimismo a partir de una composición de adhesivo en forma de gel que se preparó previamente y, por ejemplo, transportarse y/o almacenarse de manera temporal en forma de gel.

La composición de adhesivo se puede enfriar hasta una temperatura de 40°C o menor. En particular, la composición de adhesivo se enfría hasta una temperatura alrededor de la temperatura ambiente, por ejemplo hasta una temperatura de entre 0 y 30°C.

- 50 Los sustratos pueden ser sustratos polares, tales como papel, cartulina o madera, o sustratos apolares. Son preferentes los sustratos en los que, como mínimo, uno es permeable al agua. Esto tiene la ventaja de que el agua abandona la composición de adhesivo tras endurecerse, lo que hace que el conjunto sea más resistente al calor.

La presente invención se ilustrará adicionalmente mediante los siguientes ejemplos.

#### Procedimientos experimentales:

##### *Preparación de la formulación básica*

Se pone un recipiente de cocción de laboratorio de acero de 2 litros, cerrado (que tiene un diámetro interno de 13,5 cm y una altura de 15,5 cm medidos en el interior del recipiente) con calentamiento con camisa, dotado de un agitador de áncora coincidente sobre una placa calefactora y se llena la camisa de agua fría. El agitador de áncora tiene una anchura de 12 cm medida en su parte inferior y comprende dos brazos de áncora paralelos al eje de rotación del agitador, brazos que tienen un diámetro interno de 0,9 cm y una altura de 9 cm. Se añaden los componentes líquidos (es decir, agua y cualquier líquido o aditivo disuelto) y se añade una mezcla de los componentes sólidos (es decir, el almidón de unión, el almidón gelificante y cualquier aditivo sólido) mientras se agita a 150 rpm. La cantidad total de composición fue de entre 400 y 800 g. Se enciende la placa calefactora a máxima temperatura (300°C) y se calienta la solución, mientras se agita a las 150 rpm máximas o menos si la

viscosidad de las soluciones hace esto necesario, hasta que comienza la ebullición del agua en la camisa. Se lava la camisa con agua durante 15 segundos y se apaga la placa calefactora. Adicionalmente, se agita la solución durante 20 minutos a 150 rpm. A continuación, se lava la camisa durante 15 segundos de nuevo y se vierte el adhesivo en dos tarros de vidrio que se cierran entonces con una tapa que ajusta bien. Se almacena un tarro de vidrio en un horno de 100°C para determinar las propiedades adhesivas directamente después de la preparación, se almacena el otro tarro a temperatura ambiente durante, como mínimo, un día para determinar las propiedades de solidificación y fusión, así como las propiedades adhesivas después de una nueva fusión.

*Descripción de las mediciones*

*Viscosidad RVA* - Con un analizador Rapid Visco (analizador rápido de viscosidad, RVA, tipo 4) se determinan la viscosidad y el perfil de viscosidad-temperatura del adhesivo preparado directamente después de la preparación y/o después de una nueva fusión. En la copa desechable unidireccional convencional, se añaden 28 gramos del adhesivo líquido caliente. Posteriormente, se dota la copa de una paleta convencional, se inserta en el RVA y se determina la viscosidad en RVU (unidades de analizador rápido de viscosidad) según el siguiente perfil:

- Temperatura de inicio 95°C,
- calentamiento durante 2 minutos a 95°C sin agitación,
- calentamiento durante 3 minutos a 95°C mientras se agita a 50 rpm.
- enfriamiento, mientras se agita a 50 rpm, con 2°C por minuto hasta 10°C. La viscosidad registrada a 80°C se facilita en las tablas 1-4.
- mantenimiento a 10°C, mientras se agita a 50 rpm, durante 5 minutos.

Se detiene la prueba automáticamente si la viscosidad se vuelve mayor que 70000 RVU.

*Adhesión práctica (tiempo de endurecimiento)* - Se determina la adhesión práctica según el procedimiento de prueba de tracción que se realiza con un medidor de adhesión Fipago (sistema PKL). Se realiza la prueba en una sala de acondicionamiento que puede mantener una humedad relativa del  $50 \pm 2\%$  a  $23 \pm 1^\circ\text{C}$ . Se almacenan los adherentes de papel en las mismas condiciones. Se somete a prueba el adhesivo 1-3 horas después de la preparación y después de una nueva fusión, como mínimo, 1 día después de la preparación. El adhesivo sometido a prueba tiene una temperatura de  $80 \pm 5^\circ\text{C}$ .

Se aplica una película delgada (de 60  $\mu\text{m}$  de manera convencional) de la solución caliente sobre el lado de tamiz de una muestra de papel Kraft convencional (dimensiones: 70  $\text{g}/\text{m}^2$ , 200x30 mm) por medio de una varilla con alambre enrollado que se calienta asimismo hasta la misma temperatura que el adhesivo ( $80 \pm 5^\circ\text{C}$ ). Inmediatamente se coloca el papel encolado, encima de otro papel Kraft (dimensiones: 200  $\text{g}/\text{m}^2$ , por ejemplo 100x55 mm) y se adhiere (lado de fieltro).

En particular, la aplicación de la solución caliente sobre papel Kraft y su encolado a otro papel Kraft pueden llevarse a cabo de la siguiente manera: se aplica una película delgada (de 60  $\mu\text{m}$  de manera convencional) de la solución caliente en el lado liso de papel Kraft convencional [papel Kraft satinado-de máquina natural (un lado liso y brillante, un lado mate) fabricante: Sopal Doetinchem, Países Bajos; porosidad Gurley: 72 s; lisura PPS (lado liso): 3,42  $\mu\text{m}$ ; Cobb<sup>60</sup>: 24  $\text{g}/\text{m}^2$ ; gramaje: 85  $\text{g}/\text{m}^2$ ; prueba de ceras Dennison: 18; dimensiones 30 x 200 mm] por medio de una varilla con alambre enrollado que se calienta asimismo hasta la misma temperatura que el adhesivo ( $80 \pm 5^\circ\text{C}$ ), después de lo cual se adhiere inmediatamente el papel encolado encima de otro papel Kraft [Pitea Royal Brown, fabricante: Kappa Smurfit, Suecia; proveedor: Fipago, Países Bajos (línea de papel kraft 2006 de Fipago); gramaje: 200  $\text{g}/\text{m}^2$ ; Cobb<sup>1800</sup>: 86  $\text{g}/\text{m}^2$ ; prueba de ceras Dennison: 18; dimensiones: 60 x 100 mm] por medio de un rodillo de presión de metal (500 gramos).

El tiempo abierto en este experimento se ajusta a 0 segundos. El tiempo de cierre se varía de manera convencional en el intervalo de 0-20 segundos pero puede ser más largo si no se ha producido aún el desgarro de fibras. Cada adhesivo se caracteriza, como mínimo, por cinco tiempos de cierre diferentes, produciendo una curva más o menos sigmoidea. Esta curva representa el trabajo necesario para superar la resistencia de unión en función del tiempo de cierre. Se facilitan los resultados como el trabajo en cJ en [x,y], donde x es el tiempo abierto utilizado en segundos, e y el tiempo de cierre en segundos. Se examinan los trozos de papel Kraft después de la medición, para evaluar la calidad de la formación de unión, en particular la transferencia de adhesivo al segundo trozo de papel Kraft.

Si la transferencia de adhesivo al segundo sustrato es insuficiente, indicando un cruce del tiempo abierto, entonces puede elevarse la cantidad de adhesivo aplicada utilizando una varilla con alambre enrollado diferente. Posteriormente, puede disminuirse asimismo la cantidad de adhesivo aplicada, utilizando una varilla con alambre enrollado diferente, para determinar la relación cantidad de adhesivo/tiempo de endurecimiento o cantidad de

adhesivo/tiempo abierto.

5 *Adhesión práctica (pegajosidad en húmedo)* - Se determina la pegajosidad en húmedo, según el procedimiento de prueba de tracción que se realiza con un medidor de adhesión Fipago (sistema PKL). Se realiza la prueba en una sala de acondicionamiento que puede mantener una humedad relativa del  $50 \pm 2\%$  a  $23 \pm 1^\circ\text{C}$ . Se almacenan los adherentes de papel en las mismas condiciones. Se somete a prueba el adhesivo 1-3 horas después de la preparación y después de una nueva fusión, como mínimo, 1 día después de la preparación. El adhesivo sometido a prueba tiene una temperatura de  $80 \pm 5^\circ\text{C}$ . Se aplica una película delgada (de  $60 \mu\text{m}$  de manera convencional) de la solución caliente en el lado liso de papel Kraft convencional [papel Kraft satinado-de máquina natural (un lado liso y brillante, un lado mate) fabricante: Sopal Doetinchem, Países Bajos; porosidad Gurley: 72 s; lisura PPS (lado liso): 3,42 mm; Cobb<sup>60</sup>:  $24 \text{ g/m}^2$ ; gramaje:  $85 \text{ g/m}^2$ ; prueba de ceras Dennison: 18; dimensiones 30 x 200 mm] por medio de una varilla con alambre enrollado que se calienta asimismo hasta la misma temperatura que el adhesivo ( $80 \pm 5^\circ\text{C}$ ).

15 Después de superarse el tiempo abierto (de manera convencional 5 segundos para la pegajosidad en húmedo) se adhiere el papel encolado encima de otro papel Kraft [Pitea Royal Brown, fabricante: Kappa Smurfit, Suecia; proveedor: Fipago, Países Bajos (línea de papel kraft 2006 de Fipago); gramaje:  $200 \text{ g/m}^2$ ; Cobb<sup>1800</sup>:  $86 \text{ g/m}^2$ ; prueba de ceras Dennison: 18; dimensiones: 60 x 100 mm] por medio de un rodillo de presión de metal (500 gramos). El tiempo de cierre se fija en 3 segundos. Se facilitan los resultados como el trabajo en cJ en [5,3], donde 5 es el tiempo abierto utilizado en segundos, y 3 el tiempo de cierre en segundos.

25 Se examinan los trozos de papel Kraft después de la medición, para evaluar la calidad de la formación de unión, en particular la transferencia de adhesivo al segundo trozo de papel Kraft. Si la transferencia de adhesivo al segundo sustrato es insuficiente, indicando un cruce del tiempo abierto, entonces puede elevarse la cantidad de adhesivo aplicada utilizando una varilla con alambre enrollado diferente. Posteriormente, puede disminuirse asimismo la cantidad de adhesivo aplicada, utilizando una varilla con alambre enrollado diferente, para determinar la relación cantidad de adhesivo/pegajosidad en húmedo o cantidad de adhesivo/tiempo abierto.

30 *Sólidos secos* - Se determina la concentración del adhesivo directamente después de la preparación por medio de un refractómetro (Atago AX-1000), y se presentó como valor de brix.

35 *Punto de reblandecimiento (anillo y bola o R&B, ring and ball)* - En el aparato de R & B estándar, que se describe por ejemplo en la norma ASTM E-28-99 (2009), se utilizan anillos y bolas de acero para determinar el punto de reblandecimiento. El punto de reblandecimiento de anillo y bola se define como la temperatura a la que se fuerza un disco de la muestra mantenido dentro de un anillo horizontal hacia abajo una distancia de 1 pulgada (25,4 mm) bajo el peso de una bola de acero a medida que se calienta la muestra a una cierta velocidad en un baño de glicerol. Se coloca el anillo sobre una placa de vidrio pequeña (tamaño: 10 x 6 x 0,35 cm) y se llena de adhesivo líquido caliente recién preparado evitando que queden atrapadas burbujas de aire. Se pone una segunda placa de vidrio pequeña directamente después de llenar el anillo. Se guarda el anillo llenado entre dos placas de vidrio durante, como mínimo, 24 horas. Se extrae el anillo llenado de las dos placas de vidrio y se pone inmediatamente en el aparato de R & B. Se pone la bola de acero en el anillo llenado y se coloca entonces el aparato en un vaso de precipitados con barra de agitación lleno de glicerol a  $25 \pm 5^\circ\text{C}$ . Se pone el vaso de precipitados con el aparato en un dispositivo de calentamiento con agitación magnética. Se pone un termómetro digital en el aparato. Se ajusta la temperatura del dispositivo de calentamiento de tal manera que el aumento de temperatura promedio es de  $4^\circ\text{C}$  por minuto. Se ajusta la agitación magnética de tal manera que se garantiza una buena circulación del glicerol, lo que conduce a una temperatura dividida uniformemente. La temperatura a la que la bola de acero toca la segunda placa horizontal del aparato se registra como el punto de reblandecimiento de R&B.

50 *Resistencia al calor* - Se acondicionan 120 gramos de papel Kraft resistente al agua (20 x 25 cm), como mínimo, 24 horas a una humedad relativa del  $50 \pm 2\%$  y una temperatura de  $23 \pm 1^\circ\text{C}$ . Se pone un trozo de papel Kraft encima de una placa de vidrio (tamaño: 40 x 30 x 0,35 cm). Sobre el papel Kraft, se vierte una línea del adhesivo líquido caliente en una cantidad de aproximadamente  $6 \text{ g/m}$ , aproximadamente a 5 cm de la parte inferior del lado largo del papel. Se pone encima inmediatamente un segundo trozo del papel Kraft, seguido por una segunda placa de vidrio. Posteriormente, se coloca un peso de 10 kg encima de la placa de vidrio durante 10 minutos. Después de estos 10 minutos, se acondicionan los papeles conglutinados durante, como mínimo, 24 horas a una humedad relativa del  $50 \pm 2\%$  y una temperatura de  $23 \pm 1^\circ\text{C}$ .

Se produjo un segundo conjunto de la misma manera utilizando una línea de adhesivo de aproximadamente  $11 \text{ g/m}$ .

60 Se cortan los papeles conglutinados en tiras de 3 cm de ancho, en perpendicular a la línea de adhesivo, no se utilizan las dos tiras exteriores. Se pliegan los extremos de las tiras y se grapan a la tira justo por encima del área encolada para formar bucles.

65 Se cuelgan del techo de un horno seis tiras por unión de prueba por un bucle y al otro bucle se le une un peso de 200 g. La temperatura del horno se fija en  $30^\circ\text{C}$  y después de 10 minutos se evalúan las tiras y se comprueban para

ver si se mantienen las uniones. Se eleva la temperatura hasta 35° y, después de 10 minutos, se comprueban de nuevo. Se repite este procedimiento hasta que se alcanzan 100° y de ahí en adelante se eleva la temperatura en incrementos de 10° hasta 200°.

- 5 Se registra la temperatura a la que se rompe una unión. Se descartan los valores más alto y más bajo y la resistencia al calor es la media de los cuatro restantes.

10 *Nueva fusión* - Se pone el adhesivo en el tarro de vidrio que se almacenó a temperatura ambiente durante como mínimo 24 horas en un horno de 100°C. Si se produce una nueva fusión, se determinan el aspecto, la viscosidad RVA y el tiempo de endurecimiento.

Ejemplo 1: Preparación de composiciones de adhesivo

15 En la tabla 1, se han preparado tres fórmulas según la presente invención siguiendo el procedimiento facilitado anteriormente. Eliane MD2 es una maltodextrina con DE de aproximadamente 2 basada en almidón de patata ceroso y funciona como el almidón de unión, Etenia 457 es un almidón de patata gelificante termorreversible, tratado con amilomaltasa, ambos productos de AVEBE. Synperonic L61 (de Uniqema Chemie) es un agente antiespumante. El producto 1 tiene un tiempo de endurecimiento hasta 40 cJ de solo unos 3 segundos, y de 10 segundos hasta 60 cJ. La sustitución de parte del azúcar (es decir, sacarosa) y el almidón gelificante por almidón de unión da como resultado tiempos de endurecimiento más rápidos (comparar las fórmulas 1 y 2). Todos los productos solidifican con enfriamiento. La disminución de la cantidad de almidón gelificante disminuye el punto de reblandecimiento (R&B) hasta por debajo de 100°C, permitiendo que el producto 3 se funda de nuevo para dar un adhesivo con propiedades muy similares a las propiedades originales (comparar las fórmulas 3 con las fórmulas 1 y 2).

Tabla 1	Número de fórmula		
	1	2	3
Agua (cantidad total antes de la cocción)	48,55	48,55	48,55
ELIANE MD 2 (g de sustancia seca)	-	13,30	42,70
ETENIA 457(g de sustancia seca)	33,60	33,60	4,20
Azúcar (sacarosa) (g de sustancia seca)	17,80	4,50	4,50
Synperonic L 61 (g tal cual)	0,05	0,05	0,05
<b>Directamente después de la preparación</b>			
Viscosidad a 80°C [RVU]	2.690	3.553	736
Refracción [%]	54,4	55,7	55,1
<b>Cantidad de adhesivo: 60 µm</b>			
Pegajosidad en húmedo [cJ] [5, 3]	21,5*	45*	36,5
Adhesión			
Trabajo en [0, 0] [cJ]	30*	48*	21
Trabajo en [0, 3] [cJ]	39*	56,5*	38
Trabajo en [0, 5] [cJ]	45*	73*	50
Tiempo de endurecimiento hasta 40 cJ [s]	3-4	0	3-4
Tiempo de endurecimiento hasta 60 cJ [s]	10	4	8
<b>Cantidad de adhesivo: 200 µm</b>			
Pegajosidad en húmedo [cJ] [5, 3]	54	65,5	42
Adhesión			
Trabajo en [0, 0] [cJ]	43,5	60	24
Trabajo en [0, 3] [cJ]	51	68	37
Trabajo en [0, 5] [cJ]	64	80	46
Tiempo de endurecimiento hasta 40 cJ [s]	0	0	3-4
Tiempo de endurecimiento hasta 60 cJ [s]	4-5	2-3	± 7-8**
R & B [°C]	117,6	114,5	81,2
Aspecto después de 24 horas a temperatura ambiente	Gel duro	Gel duro	Gel duro
<b>Después de calentamiento a 100°C</b>			
Aspecto	Gel duro	Gel duro	Fluido
Viscosidad a 80°C [RVU]	No fluido		3.007
Pegajosidad en húmedo [cJ] [5, 3]			30,5*
Adhesión			
Trabajo en [0, 0] [cJ]			20
Trabajo en [0, 3] [cJ]			35
Trabajo en [0, 5] [cJ]			46
Tiempo de endurecimiento hasta 40 cJ [s]			4-5
Tiempo de endurecimiento hasta 60 cJ [s]			9

\* Transferencia de adhesivo disminuida

\*\* Indicación (sin medición hasta 60 cJ)

5 Ejemplo 2: Efecto del tipo de almidón gelificante termorreversible

10 En la tabla 2 (ver la página siguiente) se varía el tipo de almidón gelificante termorreversible. Se muestra que, en vez de Etenia 457, puede utilizarse Perfectagel MPT o Gel 'n'Melt. Perfectagel MPT es un almidón de patata modificado que contiene fosfato de dialmidón hidroxipropilado (E1442) y almidón de patata oxidado (E1404). Es un producto de AVEBE utilizando a menudo en sucedáneo de queso fundible. Gel 'n'Melt es un almidón de maíz ceroso desramificado parcialmente de National Starch.

Ejemplo 3:

15 Las composiciones, según la presente invención, tienen un tiempo abierto que es mucho más largo que el de los materiales de fusión en caliente sintéticos conocidos en la técnica. Esto se ilustra mediante la transferencia de adhesivo en la prueba de adhesión práctica tal como se facilita en la tabla 3, que mejora con el grosor de capa (una capa más gruesa se enfría más lentamente). Asimismo se facilitan las resistencias de adhesión en [0,3] y [5,3]. Si el tiempo abierto del adhesivo es de menos de 5 segundos, existe una transferencia de adhesivo limitada, y la resistencia en [5,3] es menor que [0,3]. El tiempo abierto aumentado facilita la reducción del grosor de la capa de adhesivo, y por tanto la reducción de la cantidad de adhesivo necesaria para unir los sustratos. Se comparan dos formulaciones, según la presente invención, con un material de fusión en caliente con envasado comercial, Swift B569/38 de Forbo Adhesives. El material de fusión en caliente comercial tiene un tiempo abierto que es más corto que el tiempo necesario para aplicar la cola sobre el papel Kraft y añadir la segunda capa de papel Kraft en la prueba. Además, la resistencia al calor mejora enormemente con las formulaciones, según la presente invención, en comparación con el material de fusión en caliente sintético.

Tabla 2	Número de fórmula		
	4	5	6
Almidón gelificante utilizado	ETENIA 457	PERFECTAGEL MPT	GEL 'N' MELT
Agua (g añadidos)	50	50	50
ELIANE MD 2 (g de tal cual)	50	50	50
Almidón gelificante (g de tal cual)	5	5	5
Azúcar (sacarosa) (g de tal cual)	5	5	5
Synperonic L 61 (g tal cual)	0,05	0,05	0,05
<b>Directamente después de la preparación</b>			
Viscosidad a 80°C [RVU]	1.127	2.111	1.089
Refracción [%]	55,4	56,3	55,1
Pegajosidad en húmedo [cJ] [5, 3]	43*	46*	40*
Adhesión			
Trabajo en [0, 0] [cJ]	29	29	29
Trabajo en [0, 3] [cJ]	48	50	44
Trabajo en [0, 5] [cJ]	56	54	60
Tiempo de endurecimiento hasta 40 cJ [s]	2-3	2-3	2-3
Tiempo de endurecimiento hasta 60 cJ [s]	6-7	6-7	5
Aspecto después de 24 horas a temperatura ambiente	Gel duro	Gel duro	Gel duro
<b>Después de calentamiento a 100°C</b>			
Aspecto	Fluido	Fluido	Fluido
Viscosidad a 80°C [RVU]	1.446	2.866	1.807
Pegajosidad en húmedo [cJ] [5, 3]	43*	41*	37*
Adhesión			
Trabajo en [0, 0] [cJ]	29,5	33	28
Trabajo en [0, 3] [cJ]	43	43	42
Trabajo en [0, 5] [cJ]	53	60	56
Tiempo de endurecimiento hasta 40 cJ [s]	2-3	2-3	2-3
Tiempo de endurecimiento hasta 60 cJ [s]	6-7	5	6

Tabla 3	Fórmula		Materiales de fusión en caliente sintéticos
	7	8	Swift B 596/38
Agua (total antes de cocción)	48,55	48,55	
ELIANE MD (g seco)	42,70	13,30	
ETENIA 457 (g seco)	4,20	33,60	
Azúcar (sacarosa) (g seco)	4,50	4,50	
Synperonic L61 (g tal cual)	0,05	0,05	
<b>Directamente después de la preparación</b>			
Viscosidad a 80°C [RVU]	719	5.755	1300@
Refracción [%]	55,8	55,4	No relevante
<b>Capa de adhesivo: 20 µm</b>			
Pegajosidad en húmedo [cJ] [0, 3]	47,5	70	
Transferencia de adhesivo [0, 3]	Moderada	Escasa	
Pegajosidad en húmedo [cJ] [5, 3]	19	55	
Transferencia de adhesivo [5, 3]	Escasa	Escasa	
<b>Capa de adhesivo: 40 µm</b>			
Pegajosidad en húmedo [cJ] [0, 3]	53	77	
Transferencia de adhesivo [0, 3]	Buena	Moderada	
Pegajosidad en húmedo [cJ] [5, 3]	31	66	
Transferencia de adhesivo [5, 3]	Moderada	Escasa	
<b>Capa de adhesivo: 60 µm</b>			
Pegajosidad en húmedo [cJ] [0, 3]	47,5	71	
Transferencia de adhesivo [0, 3]	Buena	Moderada	
Pegajosidad en húmedo [cJ] [5, 3]	42	57	
Transferencia de adhesivo [5, 3]	Buena	Escasa	
<b>Capa de adhesivo: 80 µm</b>			
Pegajosidad en húmedo [cJ] [0, 3]	43,5	65	
Transferencia de adhesivo [0, 3]	Buena	Buena	
Pegajosidad en húmedo [cJ] [5, 3]	41,5	56,5	
Transferencia de adhesivo [5, 3]	Buena	Moderada	
<b>Capa de adhesivo: 200 µm</b>			
Pegajosidad en húmedo [cJ] [0, 3]	37	67,5	
Transferencia de adhesivo [0, 3]	Buena	Buena	Ninguna
Pegajosidad en húmedo [cJ] [5, 3]	42	65,5	
Transferencia de adhesivo [5, 3]	Buena	Buena	Ninguna
R & B [°C]	81,2	114,5	84,9
Resistencia al calor [°C]			
Cantidad de adhesivo 6 g/m	> 180	> 180	45
Cantidad de adhesivo 11 g/m	> 170	> 170	47,5

@Especificado en la ficha técnica del producto, a 160°C

#### Ejemplo 4:

5 En la tabla 4, se utilizan varios almidones de unión en composiciones de adhesivo, según la presente invención, utilizando la composición del ejemplo 2 pero con cocción con menos evaporación de agua, lo que da como resultado un contenido en sólidos ligeramente menor. La maltodextrina de patata cerosa Eliane MD2 (fórmula 9) proporciona la mejor combinación de velocidad de endurecimiento y comportamiento de fusión. La maltodextrina basada en almidón de patata ceroso B2128 proporciona propiedades comparables a las de Eliane MD2 (fórmula 10), aunque es ligeramente difícil de fundir de nuevo. Utilizando un almidón de unión inestable, degradado con ácido como MS1168 (fórmula 11) se aumenta la velocidad de endurecimiento pero disminuye significativamente la capacidad de fusión de la composición. La utilización de Solfarex A55, un almidón de patata hidroxietilado, oxidado (grado de sustitución de 0,10-0,12) da como resultado una composición tan rápida como MS1168 aunque tan fundible como B2128 (fórmula 12).

#### Preparación de B 2128:

20 En una mezcladora Hobart, se mezclaron 500 g (400 g de materia seca) de almidón de patata de amilopectina (contenido en amilopectina > 98% en peso) con 71 g de solución de 0,28 g de HCl en agua durante 30 minutos. Se equilibró la mezcla a 4-8°C durante 16 horas y se secó hasta una humedad del 4% en un secador de lecho fluido de Retsch en tres etapas de 15 minutos con temperaturas de 60, 60 y 90°C, respectivamente. Posteriormente, se calentó la mezcla a 90°C en un reactor rotatorio durante 1 hora, produciendo un polvo de color blanquecino con un

contenido en humedad del 3%.

Preparación de MS 1168:

- 5 En un vaso de precipitados de 2 litros, se suspendieron 472 g (405 g de materia seca) de almidón de patata de amilopectina (contenido en amilopectina > 98% en peso) en agua hasta una concentración del 39% en peso.

- 10 Se calentó la mezcla hasta 45°C y se añadieron entonces 50 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10 N. Se agitó la mezcla a 45°C durante 17 horas y después de eso, se deshidrató la mezcla y se lavó con 2,5 litros de agua. Después de secado en una estufa a 35°C durante 1 noche, se molió el producto para dar un polvo.

Tabla 4	Fórmula			
	9	10	11	12
Almidón utilizado	ELIANE MD 2	B 2128	MS 1168	SOLFAREX A 55
<b>Directamente después de la preparación</b>				
Viscosidad a 80°C [RVU]	666	673	2.217	1.107
Refracción [%]	53,8	52,6	53,5	51,4
Pegajosidad en húmedo [cJ] [5,3]	35	35	38	48
Adhesión				
Trabajo en [0, 0] [cJ]	18	16	38,5	26,5
Trabajo en [0, 3] [cJ]	32	35	46	50
Trabajo en [0, 5] [cJ]	41,5	42	55	61
Tiempo de endurecimiento hasta 40 cJ [s]	5	5	0-3	2
Tiempo de endurecimiento hasta 60 cJ [s]	9-10	9	6-7	5
Aspecto después de 24 horas a temperatura ambiente	Gel duro	Gel duro	Gel duro	Gel duro
<b>Después de calentamiento a 100°C</b>				
Aspecto	Fluido	Solo fluido	Solo fluido	Solo fluido
Viscosidad a 80°C [RVU]	1.157	3.906	5.167	3.715
Pegajosidad en húmedo [cJ] [5,3]	32	31	50	47
Adhesión				
Trabajo en [0, 0] [cJ]	14	18	39	29
Trabajo en [0, 3] [cJ]	28,5	31	54	47,5
Trabajo en [0, 5] [cJ]	38	38	63	57
Tiempo de endurecimiento hasta 40 cJ [s]	5-6	5-7	0-3	2
Tiempo de endurecimiento hasta 60 cJ [s]	10-11	10-12	5	6

Ejemplo 5: Efecto del tipo de plastificante

- 15 En la tabla 5, se varía el tipo de plastificante. Como el almidón gelificante, se utiliza ETENIA 457 (ver el ejemplo 1) y como el almidón de unión, MS 1168 del ejemplo 4. Para mejorar la capacidad de fusión, se utiliza una formulación con sólidos secos inferiores a los de la tabla 4. Se muestra que además de la sacarosa, pueden utilizarse asimismo sorbitol, glicerol o nitrato de sodio. El sorbitol es D-sorbitol (de Prolabo), el glicerol es EMPROVE exp (de Merck), el nitrato de sodio es nitrato de sodio p.a. (de Merck).

20

Tabla 5	Fórmula			
	13	14	15	16
Plastificante utilizado	Azúcar (sacarosa)	Sorbitol	Glicerol	Nitrato de sodio
Agua (g añadidos)	53,5	53,5	53,5	53,5
ETENIA 457 (en sólidos secos)	4,1	4,1	4,1	4,1
MS 1168 (en sólidos secos)	37,9	37,9	37,9	37,9
Plastificante (g tal cual)	4,5	4,5	4,5	4,5
<b>Directamente después de la preparación</b>				
Viscosidad a 80°C [RVU]	1.772	1.478	1.315	1.438
Refracción [%]	50,7	50,5	50,5	49,9
Pegajosidad en húmedo [cJ] [5,3]	42	42	41	47
Adhesión				
Trabajo en [0, 0] [cJ]	34	34	30	34
Trabajo en [0, 3] [cJ]	46	43	42	42
Trabajo en [0, 5] [cJ]	51,5	50	48	54
Tiempo de endurecimiento hasta 40 cJ [s]	2-3	2-3	2-3	2-3

Tabla 5	Fórmula			
	13	14	15	16
Tiempo de endurecimiento hasta 60 cJ [s]	7-8	8-9	8-9	7-8
Aspecto después de 24 horas a temperatura ambiente	Gel duro	Gel duro	Gel duro	Gel duro
<b>Después de calentamiento a 100°C</b>				
Aspecto	Líquido	Líquido	Líquido	Líquido
Viscosidad a 80°C [RVU]	2.107	1.706	1.840	2.254
Pegajosidad en húmedo [cJ] [5,3]	35*	36*	36	40
Adhesión				
Trabajo en [0, 0] [cJ]	31,5	29	28	27
Trabajo en [0, 3] [cJ]	47,5	42	36	41,5
Trabajo en [0, 5] [cJ]	57	46,5	44	48
Tiempo de endurecimiento hasta 40 cJ [s]	2-3	2-3	4	2-3
Tiempo de endurecimiento hasta 60 cJ [s]	6-7	8-9	9-10	8-9

\* Transferencia de adhesivo disminuida

#### Ejemplo 6:

- 5 En la tabla 6, se ilustra el efecto de la cantidad de plastificante en la formulación. Como el almidón gelificante, se utiliza ETENIA 457, como el almidón de unión, MS 1168 de los ejemplos 4 y 5 y como el plastificante, azúcar (es decir, sacarosa) o sorbitol. Se utiliza la fórmula en el ejemplo 5 como formulación de partida a la que se añade plastificante adicional dando como resultado las fórmulas 17 a 20, por consiguiente, con mayores sólidos secos. Al aumentar los sólidos secos con cantidades adicionales de sacarosa o sorbitol, la capacidad de fusión de la formulación sigue siendo buena. Sin embargo, cantidades crecientes de sacarosa o sorbitol en la formulación alargan la velocidad de endurecimiento (especialmente el tiempo necesario hasta 60 cJ).

Tabla 6	Fórmula					
	13	17	18	14	19	20
Plastificante utilizado	Azúcar (sacarosa)	Azúcar (sacarosa)	Azúcar (sacarosa)	Sorbitol	Sorbitol	Sorbitol
Agua (g añadidos)	53,5	51,7	49,4	53,5	51,7	49,4
ETENIA 457 (en sólidos secos)	4,1	3,9	3,8	4,1	3,9	3,8
MS 1168 (en sólidos secos)	37,9	36,5	31,5	37,9	36,5	31,5
Plastificante (g tal cual)	4,5	7,9	15,3	4,5	7,9	15,3
<b>Directamente después de la preparación</b>						
Viscosidad a 80°C [RVU]	1.772	1.901	1.381	1.478	1.754	960
Refracción [%]	50,7	53,0	54,4	50,5	52,7	54,6
Pegajosidad en húmedo [cJ] [5,3]	42	36,5*	43	42	39	38
Adhesión						
Trabajo en [0, 0] [cJ]	34	33	35	34	34	29
Trabajo en [0, 3] [cJ]	46	41	45	43	41,5	38
Trabajo en [0, 5] [cJ]	51,5	47,5	48	50	48	44
Tiempo de endurecimiento hasta 40 cJ [s]	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3	4-5
Tiempo de endurecimiento hasta 60 cJ [s]	7-8	9-10	12-13	8-9	11-12	14-15
Aspecto después de 24 horas a temperatura ambiente	Gel duro	Gel duro	Gel duro	Gel duro	Gel duro	Gel duro
<b>Después de calentamiento a 100°C</b>						
Aspecto	Líquido	Líquido	Líquido	Líquido	Líquido	Líquido
Viscosidad a 80°C [RVU]	2.107	2.999	2.429	1.706	2.306	1.355
Pegajosidad en húmedo [cJ] [5,3]	35*	40*	35*	36*	40*	34*
Adhesión						
Trabajo en [0, 0] [cJ]	31,5	33,5	31,5	29	34	29
Trabajo en [0, 3] [cJ]	47,5	44	42	42	43	39
Trabajo en [0, 5] [cJ]	57	50	46,5	46,5	48,5	42
Tiempo de endurecimiento hasta 40 cJ [s]	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3	4-5
Tiempo de endurecimiento hasta 60 cJ [s]	6-7	9-10	13-14	8-9	11-12	15

\* Transferencia de adhesivo disminuida



## REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición de adhesivo acuosa que comprende un almidón gelificante termorreversible, un almidón de unión y un plastificante, en la que el almidón de unión es un almidón degradado, en la que la composición tiene un contenido en agua del 30-70% en peso, y en la que la composición de adhesivo es un gel termorreversible.
- 10 2. Composición de adhesivo acuosa, según la reivindicación 1, en la que el almidón gelificante termorreversible se obtiene a partir de un almidón que contiene amilosa, almidón que se ha tratado con una enzima que tiene actividad  $\alpha$ -1,4- $\alpha$ -1,4-glucosil transferasa y en la que la enzima es, preferentemente, amilomaltasa.
3. Composición de adhesivo acuosa, según la reivindicación 1, en la que el almidón termorreversible se obtiene mediante desramificación parcial de un almidón, preferentemente tratando un almidón con  $\alpha$ -1,6-D-glucanohidrolasa.
- 15 4. Composición de adhesivo acuosa, según la reivindicación 3, en la que el almidón termorreversible comprende hasta el 80% en peso de amilosa de cadena corta y, como mínimo, el 20% en peso de amilopectina desramificada parcialmente.
- 20 5. Composición de adhesivo acuosa, según la reivindicación 1, en la que el almidón gelificante termorreversible comprende el 5-95% en peso de un almidón reticulado y el 95-5% en peso de un almidón degradado.
- 25 6. Composición de adhesivo acuosa, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el almidón de unión es una maltodextrina de bajo DE que tiene un equivalente de dextrosa de menos de 20, preferentemente un equivalente de dextrosa de menos de 5.
7. Composición de adhesivo acuosa, según la reivindicación 6, en la que el almidón de unión se deriva de almidón que contiene más del 95% en peso de amilopectina, basado en el peso total de almidón.
- 30 8. Composición de adhesivo acuosa, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el plastificante es un azúcar de bajo peso molecular, seleccionado preferentemente del grupo que comprende sorbitol, manitol y sacarosa.
9. Composición de adhesivo acuosa, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el contenido del plastificante en la composición de adhesivo es del 0,1-50% en peso, preferentemente el 1-40% en peso, más preferentemente el 3-30% en peso, basado en el peso total de la composición de adhesivo.
- 35 10. Composición de adhesivo acuosa, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende el 1-60% en peso, preferentemente el 2-40% en peso, más preferentemente el 3-35% en peso, de almidón gelificante termorreversible, basado en el peso total de la composición.
- 40 11. Composición de adhesivo acuosa, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende el 5-80% en peso, preferentemente el 10-75% en peso, más preferentemente el 30-70% en peso, de almidón de unión, basado en el peso total de la composición.
- 45 12. Composición de adhesivo acuosa, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición tiene un punto de reblandecimiento mayor que 40°C.
- 50 13. Procedimiento para adherir un primer sustrato a un segundo sustrato, que comprende las etapas de
- proporcionar una composición de adhesivo acuosa, según cualquiera de las reivindicaciones 1-12; y
- conectar los sustratos primero y segundo utilizando la composición de adhesivo, en la que la composición de adhesivo está en forma líquida; y
- 55 - enfriar la composición de adhesivo.
14. Procedimiento, según la reivindicación 13, en el que la composición de adhesivo acuosa se proporciona en forma solidificada y posteriormente se funde a la forma líquida.
- 60 15. Procedimiento, según la reivindicación 13 ó 14, en el que la composición de adhesivo se enfría desde una temperatura de 50°C o mayor hasta una temperatura de 40°C o menor.
- 65 16. Utilización de una composición, según cualquiera de las reivindicaciones 1-12, como un adhesivo de fusión en caliente o como un adhesivo de secado.