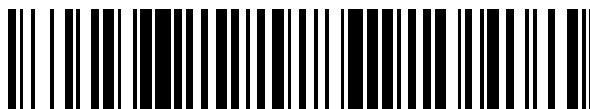


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 722 098**

51 Int. Cl.:

C08B 30/12 (2006.01)

C08K 3/00 (2008.01)

C09J 1/00 (2006.01)

C09J 103/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.05.2016** **PCT/NL2016/050377**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.12.2016** **WO16195486**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.05.2016** **E 16744563 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2019** **EP 3303410**

54 Título: **Composiciones de adhesivo que contienen almidón y utilizaciones de las mismas**

30 Prioridad:

29.05.2015 EP 15169885

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.08.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

DIJK - VAN DELDEN, ANNA MARIA y
HOFMAN - DE DREU, ANNE MAGRIET

74 Agente/Representante:

DURAN-CORRETJER, S.L.P

ES 2 722 098 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composiciones de adhesivo que contienen almidón y utilizaciones de las mismas

- 5 La presente invención se refiere a composiciones de adhesivo acuosas que comprenden un almidón, en particular a adhesivos basados en almidón para el pegado de productos de papel.

10 El aparato de pegado comercial para unir de manera continua papel, por ejemplo, para formar cartón laminado u ondulado está diseñado para funcionar a un alto grado de velocidad, por ejemplo, entre 175 y 325 pies de cartón por minuto. La utilización de velocidades tan altas limita en gran medida la elección de adhesivos que se pueden utilizar comercialmente. Por ejemplo, resultará evidente que el adhesivo debe tener viscosidad y otras características adecuadas de modo que se pueda aplicar al papel mecánicamente a un alto grado de velocidad. Estas características deben poderse controlar fácilmente y de manera relativamente estable. Por supuesto, cualquier espesamiento del adhesivo en las tinas de mezclado o los tanques de suministro tendrá graves consecuencias, dando como resultado posiblemente un fallo del proceso.

20 A los altos grados de velocidad utilizados, no es factible aplicar una presión considerable a las capas de papel durante la operación de pegado. Esto es particularmente cierto en el caso de cartón ondulado, debido al peligro de aplastamiento de las ondulaciones. Como resultado, frecuentemente se puede producir un escaso contacto entre las capas que se han de pegar. Por consiguiente, es necesario que el adhesivo tenga suficiente viscosidad de modo que se levante en la superficie del papel y llene cualquier área de escaso contacto mientras que humedezca al mismo tiempo el papel suficientemente para formar una buena zona de pegado.

25 Asimismo, como resultado directo de los altos grados de velocidad utilizados, debe obtenerse el endurecimiento del adhesivo en un corto periodo de tiempo. En el espacio de estos pocos segundos, no es necesario que el adhesivo se seque por completo, pero es esencial que se forme un pegado suficientemente fuerte de modo que el cartón se pueda cortar y manipular inmediatamente. En el pegado de cartón ondulado, un endurecimiento rápido es particularmente esencial para superar cualquier tendencia de las capas a separarse debido a un escaso contacto inicial que resulta de la incapacidad para aplicar presión durante la operación de endurecimiento.

30 Los adhesivos basados en almidón desempeñan un importante papel en la producción industrial, especialmente la industria del envasado. Se utilizan principalmente almidón y dextrina para el pegado de productos de papel. La mayor parte del cartoncillo ondulado para producir cajas de cartón se une con adhesivos basados en almidón, y pueden unirse fácilmente otros sustratos porosos con estos adhesivos versátiles. Los adhesivos basados en almidón están disponibles fácilmente, son de bajo coste y fáciles de aplicar. Se considera que son la clase menos costosa de adhesivo para envases de papel. Los adhesivos de almidón formulados pueden aplicarse en caliente o en frío. Estos adhesivos se suministran, en general, como un polvo y se mezclan con agua antes de su utilización para formar un adhesivo relativamente viscoso. Los adhesivos basados en almidón se curan mediante la pérdida de humedad. Estos adhesivos tienen excelente resistencia al calor.

40 Los almidones no modificados vienen normalmente en forma de polvo o como pastas de alta viscosidad y bajo contenido en sólidos que no muestran una viscosidad estable con el tiempo. Por tanto, se han desarrollado varios tratamientos para proporcionar adhesivos líquidos que no están sujetos a retrogradación y tienen una viscosidad y reología más adecuadas para muchas aplicaciones. Estos procedimientos de tratamiento incluyen tratamiento con álcali, tratamiento con ácido, oxidación y tratamiento enzimático.

50 Por ejemplo, el documento US2012/0121873 (también publicado como documento EP2455436-A1) se refiere a composiciones de cola basadas en almidón que comprenden almidón obtenido mediante modificación enzimática de almidón con una enzima ramificadora. Se dice que el almidón ramificado confiere una alta estabilidad a largo plazo a una composición de cola en forma líquida o acuosa. Además, la cola basada en almidón tendrá una baja viscosidad y una alta fuerza adhesiva.

55 El documento WO2014/200344 da a conocer la utilización de un almidón altamente ramificado (HBS, *highly branched starch*) obtenido mediante tratamiento de almidón o derivados de almidón con enzima ramificadora de glucógeno (EC 2.4.1.18) como ligante en combinación con un polisacárido carboximetilado como aditivo de modificación de la reología en una composición de adhesivo en dispersión de base acuosa. Se encontró que la combinación del almidón ramificado y un polisacárido carboximetilado confería varias propiedades funcionales deseables inesperadas al adhesivo: comportamiento pseudoplástico, un alto contenido en sólidos secos, una rápida velocidad de endurecimiento, una alta pegajosidad en húmedo, una buena viscoestabilidad (sin retrogradación) y baja formación de neblina/salpicadura.

60 Por tanto, se sabe que la adición de almidón ramificado enzimáticamente a adhesivos acuosos confiere una serie de propiedades deseables. Sin embargo, los inventores de la presente invención observaron que las composiciones de cola conocidas que comprenden almidón altamente ramificado adolecen del inconveniente de que la velocidad de endurecimiento para el pegado de papel depende en gran medida del tipo de papel utilizado. Por ejemplo, la velocidad de endurecimiento para un papel estándar PKL fue de 10 segundos, mientras que se necesitó casi el

doble de tiempo para el endurecimiento en papel Reflex Special. Claramente, tal variabilidad en la velocidad de endurecimiento no es deseable para los procesos industriales de pegado de papel, ya que requiere reajustar los ajustes de la máquina, lo que en la mayoría de los casos no es posible. Además, una velocidad lenta de la máquina no es atractiva comercialmente y sería altamente deseable ejecutar todas las calidades de papel a una alta velocidad de la máquina.

Un modo de aumentar la velocidad de endurecimiento de los adhesivos de uso industrial, por ejemplo, los adhesivos basados en almidón y PVAc/PVOH es añadir compuestos de boro. Debido a preocupaciones de toxicidad, la presencia de compuestos de boro recientemente se ha vuelto menos deseable, en particular para los adhesivos que se pueden utilizar en aplicaciones en contacto con alimentos. Los adhesivos basados en almidón pueden contener también una cantidad libre significativa de una base fuerte, como sosa cáustica, lo que se ha vuelto indeseable. Estas bases fuertes son agresivas hacia muchos materiales de construcción. Su presencia exige materiales de construcción menos comunes, lo que añade complejidad y costes de inversión al proceso. Las bases fuertes son agresivas también para la piel y, por tanto, exigen procedimientos más complejos para la seguridad del personal que opera los procesos. Por tanto, en algunas geografías, la utilización de bases fuertes, tales como las que se utilizan en las corrientes de alto pH de la industria de los adhesivos y el cartón, se está regulando cada vez más, y hasta puede quedar prohibida algún día. Por tanto, existe una creciente necesidad de composiciones de adhesivo que tengan un menor contenido en boro, de forma preferente, que estén libres de boro y/o que tengan un pH neutro o menor.

Por consiguiente, los inventores de la presente invención propusieron superar estas limitaciones prácticas previamente no reconocidas y dar a conocer un adhesivo sin boro basado en HBS que presentase una excelente pegajosidad y velocidad de endurecimiento en diversos tipos de papel y cartón. Idealmente, es un adhesivo de base acuosa de endurecimiento rápido y para múltiples usos que es adecuado como ligante de alta velocidad, por lo que tiene un rendimiento industrial mejorado y más versátil en el pegado de papel, incluido el enrollado de tubos, en comparación con los adhesivos basados en HBS conocidos.

Sorprendentemente los inventores de la presente invención descubrieron que, como mínimo, algunos de estos objetivos podían alcanzarse incluyendo una arcilla, siempre que la proporción en peso de HBS con respecto a arcilla esté dentro del intervalo de aproximadamente 1:1 a 1:4. En el presente documento, el tiempo de endurecimiento de un adhesivo basado en HBS se vio mucho menos influido por el tipo de papel. Más en particular, el tiempo de endurecimiento de un adhesivo "solo basado en HBS" para encolar cinco tipos diferentes de papel se redujo de 10-19 segundos a solo 8,5-12 segundos con la adición de arcilla. Por tanto, la adición de una arcilla en la proporción en peso definida no solo reduce la variabilidad del tiempo de endurecimiento, sino que también actúa como un potenciador de la velocidad de endurecimiento.

Por consiguiente, en una realización, la presente invención da a conocer una composición de adhesivo acuosa que comprende un derivado de almidón y una arcilla, en la que dicho derivado de almidón es un almidón altamente ramificado (HBS) obtenido mediante el tratamiento de almidón o derivados de almidón con una enzima ramificadora de glucógeno (EC 2.4.1.18), y en la que la proporción en peso de dicho HBS con respecto a dicha arcilla está dentro del intervalo de aproximadamente 1:1 a 1:4. También se da a conocer la utilización de un HBS obtenido mediante tratamiento de almidón o derivados de almidón con una enzima ramificadora de glucógeno (EC 2.4.1.18) en combinación con una arcilla como potenciador de la velocidad de endurecimiento en una composición de adhesivo en dispersión de base acuosa. De forma preferente, la combinación de HBS/arcilla se utiliza en un adhesivo sin plastificante, en particular como alternativa para el acetato de polivinilo (PVAc). El grado de ramificación puede variar y puede depender de la aplicación prevista.

Una composición de adhesivo de la presente invención no se conoce ni se sugiere en la técnica. El documento WO2014/200344 a nombre del presente solicitante da a conocer una composición de adhesivo acuosa que comprende almidón altamente ramificado (HBS) obtenido mediante el tratamiento de almidón o derivados de almidón con una enzima ramificadora de glucógeno, y que comprende, además, un derivado de polisacárido de carboximetilo (CM), tal como un carboximetil éter de almidón, celulosa o una combinación de los mismos. No se menciona nada sobre la utilización de HBS en combinación con arcilla.

Aunque las cargas minerales, tales como la arcilla de tipo caolín, el carbonato de calcio y el dióxido de titanio, se utilizan a menudo en adhesivos de almidón para reducir el coste y controlar la penetración en sustratos porosos, se utilizan normalmente en concentraciones del 5 al 50 %. Por ejemplo, el documento US 2.892.731 se refiere a adhesivos que contienen arcilla de tipo caolín y material adhesivo. Los materiales adhesivos a modo de ejemplo incluyen alcohol polivinílico, almidón o dextrina. En general, se da a conocer que la proporción del caolín con respecto al material adhesivo está dentro del intervalo de forma de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 4:1. En particular, el documento US 2.892.731 da a conocer específicamente que en el caso de los adhesivos de ondulación de almidón, se utiliza de manera adecuada aproximadamente una parte de caolín por cada cuatro o cinco partes de material de almidón. Además, el documento US 2.892.731 no menciona nada sobre el almidón altamente ramificado.

El documento WO2014/003556 a nombre del presente solicitante se refiere al sector del estucado de papel. Se da a conocer un procedimiento para preparar papel estucado que comprende las etapas de: a) proporcionar una

formulación de estucado húmeda pigmentada que comprende agua, 2-20 partes de un ligante y 100 partes de pigmento, en el que, como mínimo, el 50 % del ligante es HBS; y en el que, como mínimo, el 70 % del pigmento es carbonato de calcio; y b) aplicar la formulación de estucado húmeda pigmentada al papel mediante estucado con película y secado del papel estucado. En el ejemplo 2 se describe una composición de estucado de referencia R2 que comprende 100 partes de pigmento de caolín (arcilla SPS) y 12,5 partes de HBS, según el documento EP0690170B2. La arcilla se utiliza en un exceso de más de 10 veces en peso con respecto al HBS, que está muy lejos del intervalo reivindicado actualmente.

El ejemplo 7 del documento US2012/0121873 comentando anteriormente en el presente documento, da a conocer una cola para encolar cartón para anuncios. La cola comprende 20 kg de HBS al 50 % obtenido a partir de almidón de maíz ceroso y 10 kg de una suspensión de caolín (FSG = 68 %), que corresponde a una proporción HBS:arcilla de aproximadamente 1:0,7 en peso. En cambio, un adhesivo de la presente invención se caracteriza por cantidades, como mínimo, iguales de arcilla con respecto a HBS.

Tal como se utiliza en el presente documento, el término "arcilla" se refiere a su definición de diccionario, es decir, se refiere a diversas formas de aluminosilicato hidratado, por ejemplo, aluminosilicatos hidratados de fórmula general $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, en la que x es el grado de hidratación. Los ejemplos conocidos habitualmente de arcillas incluyen la tierra de batán, bentonita, caolín (arcilla de China) y diatomita. También se abarcan mezclas de dos o más tipos de arcilla, siempre que la cantidad total de arcilla satisfaga la proporción en peso anterior en relación con HBS. Una arcilla preferente para su utilización en la presente invención es caolín, por ejemplo, que comprende aproximadamente el 45-50 % en peso de Al_2O_3 y aproximadamente el 35-45 % en peso de SiO_2 .

En una realización, la arcilla comprende arcilla de tipo caolín o consiste en la misma. El caolín (arcilla de China) es un mineral cristalino de silicato de aluminio hidratado (caolinita) formado durante muchos millones de años por la descomposición hidrotermal de rocas de granito. El caolín hidratado se caracteriza por sus tamaños de partículas fino, forma de partícula laminar o similar a una placa y su inercia química. Sin embargo, las arcillas de caolín no están restringidas a una arcilla compuesta por la única especie mineral caolinita, sino que están representadas por cuatro especies distintas como mínimo; a saber, caolinita, nacrita, anauxita y dickita, todas caracterizadas por la fórmula anterior.

La distribución de los tamaños de partículas de la arcilla puede variar según la necesidad, también se pueden combinar arcillas que tienen distintas distribuciones de tamaños de partículas. La distribución de los tamaños de partículas se expresa adecuadamente como valor D, que se puede considerar como un "diámetro de división en masa". Es el diámetro que, cuando todas las partículas en una muestra están dispuestas en orden de masa ascendente, divide la masa de la muestra en porcentajes específicos. Por ejemplo, el diámetro D10 es el diámetro en el que el 10 % de la masa de una muestra se compone de partículas más pequeñas, y el D90 es el diámetro en el que el 90 % de la masa de una muestra se compone de partículas más pequeñas. El D50 también se conoce como la "mediana de diámetro en masa", ya que divide la muestra por igual en masa. Las arcillas preferentes para su utilización en la presente invención tienen unos tamaños de partículas promedio de 10 μm o menos, de forma más preferente menos que 2 μm . Se obtuvieron buenos resultados con una composición de adhesivo que comprenden arcilla que tiene un D90 dentro del intervalo de desde aproximadamente 1 hasta 20 μm , de forma preferente de 1 a 10 μm , de forma más preferente de 2 a 5 μm . Si se desea, la arcilla puede someterse a una fuerza de cizalladura para reducir los tamaños de partículas de árido y mejorar la uniformidad de la distribución de los tamaños de partículas, antes de llevar a cabo el presente procedimiento. La fuerza de cizalladura se puede aplicar, por ejemplo, mediante un medio mecánico, tal como una mezcladora de alta velocidad o por ultrasonidos.

El área superficial BET de la arcilla utilizada en el presente procedimiento no es crítica y puede ser normalmente de, por ejemplo, 5 m^2/g a 20 m^2/g . Las arcillas de tipo caolín preferentes para su utilización en el presente procedimiento tienen un área superficial BET de 8 m^2/g a 16 m^2/g .

En un aspecto específico, la arcilla comprende una arcilla de tipo caolín o consiste en la misma, que tiene un D90 dentro del intervalo de aproximadamente 1 a 20 μm , de forma preferente de 1 a 10 μm , de forma más preferente de 2 a 5 μm . Estas arcillas están disponibles comercialmente, tales como el caolín altamente refinado de tamaños de partículas ultrafino comercializado con los nombres comerciales Supreme® o Speswhite® de IMERYS Minerals Ltd., R.U. Normalmente, el HBS para su utilización en una composición de adhesivo tiene un grado de ramificación molecular, como mínimo del 4 %, de forma preferente, como mínimo el 5 %. Se pueden incluir otros aditivos adicionales para mejorar la estabilidad del producto. En una realización, el HBS tiene un grado de ramificación molecular, como mínimo, del 6 %. Esto proporciona un producto altamente estable. De forma preferente, es como mínimo, del 6,5 %, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente el 7 a aproximadamente el 10 %. El grado de ramificación molecular, tal como se utiliza en el presente documento se refiere a la cantidad relativa de uniones α -1,6-glicosídicas con respecto al total de uniones α -1,6 y α -1,4-glicosídicas ($(\alpha$ -1,6/ $(\alpha$ -1,6+ α -1,4)*100 %) y puede determinarse mediante procedimientos conocidos en la técnica, por ejemplo, utilizando una combinación de determinación de extremo reductor/isoamilólisis (Palomo M y otros 2009 Appl. Environm. Microbiology, 75, 1355-1362; Thiemann, V. y otros, 2006 Appl. Microb. and Biotechn. 72:60-71) y midiendo la cantidad total de hidratos de carbono presentes a través del procedimiento de antrona/ácido sulfúrico (véase, por ejemplo, Fales, F.

1951 J. Biol. Chem. 193:113-124). Normalmente, el grado de ramificación no supera el 11-12 %.

La enzima ramificadora de glucógeno (EC 2.4.1.18) puede originarse a partir de cualquier fuente microbiana adecuada. De forma preferente, es una enzima ramificadora de glucógeno termoestable obtenida de un organismo mesófilo o termófilo, de forma preferente una enzima ramificadora de glucógeno de *Aquifex aeolicus*, *Anaerobranca gottschalkii* o *Rhodothermus obamensis*. La enzima se puede producir de forma recombinante utilizando técnicas de expresión de proteínas y de biología molecular convencionales. La cantidad de enzima utilizada depende de la actividad de la fuente de la enzima, la fuente de almidón y los parámetros del proceso, tales como el pH y la temperatura. Normalmente se emplean entre 50 y 400 U/g de peso seco. Una unidad (U) se define como la cantidad de enzima que disminuye la absorbancia a 660 nm de un complejo de amilosa-yoduro con el 1 % por minuto. Con respecto al pH y la temperatura, las enzimas utilizadas en la técnica anterior y en la presente invención tienen una gran variedad de valores óptimos. Las condiciones de conversión y la cantidad de enzima añadida varían ampliamente dependiendo del material de partida, el tipo de enzima utilizada y el grado de conversión deseado. El experto en la técnica podrá determinar las condiciones adecuadas mediante ensayo y error de rutina. Por ejemplo, 1.000 unidades enzimáticas por gramo de almidón como materia seca pueden producir el 10 % de ramificación durante un periodo de incubación de aproximadamente 20 horas.

Para aplicaciones industriales del tratamiento enzimático del almidón, es preferentemente utilizar enzimas ramificadoras o sus mutantes que sean activos a temperaturas superiores a 60 °C o más altas, o que, como mínimo, puedan sobrevivir a temperaturas relativamente altas. En general, las mutaciones que dan como resultado una mayor estabilidad frente a la temperatura son aquellas que aumentan la cantidad de interacciones entre los residuos de aminoácido que están muy próximos (enlaces de hidrógeno, interacciones de van der Waals, interacciones electrostáticas, interacciones hidrófobas) o la introducción específica de uno o dos aminoácidos que contienen un residuo lateral de azufre (tal como la cisteína) que forman un puente de azufre.

Se puede utilizar cualquier almidón nativo o no modificado como material de partida para obtener el HBS para su utilización en la presente invención. El almidón es un polímero natural (un polisacárido) derivado de las semillas, raíces y hojas de las plantas. Solo unas pocas plantas producen almidón en cantidad suficiente para que sea económico: maíz, trigo, patata, arroz, tapioca y sagú. La calidad del almidón debe ser alta para producir adhesivos de alta calidad. El almidón se compone de dos moléculas: amilosa y amilopectina. La amilosa consiste en largas cadenas helicoidales y la amilopectina tiene una estructura ramificada. Su estructura molecular y la proporción amilasa/amilopeptina varían según la fuente vegetal. Por tanto, las características de proceso y las propiedades finales también variarán. Las diferencias más importantes entre los almidones son el peso molecular de la fracción de amilosa y la proporción de amilosa con respecto a amilopectina.

Por ejemplo, el derivado altamente ramificado se puede derivar de variantes de plantas no OGM y OGM de diversas fuentes, tales como patata, maíz, trigo, tapioca, patata cerosa, maíz ceroso, tapioca cerosa, patata con alto contenido en amilosa, maíz con alto contenido en amilosa, etc. En una realización, el HBS se obtiene a partir de almidón o un derivado de almidón en una forma gelatinizada parcial o completamente, de forma preferente en el que dicho almidón o derivado de almidón se selecciona de almidón nativo, no modificado y modificado químicamente derivado de variantes vegetales no modificadas genéticamente así como modificadas genéticamente, tales como almidones de patata, maíz, trigo, tapioca, patata cerosa, maíz ceroso, tapioca cerosa, patata con alto contenido en amilosa, maíz con alto contenido en amilosa y modificados.

Los almidones modificados adecuados incluyen maltodextrinas de bajo DE o almidón tratado con amilomaltasa (por ejemplo, Etenia). En una realización, el derivado de almidón es almidón tratado con alfa-amilasa. También se abarcan los almidones modificados químicamente. Por ejemplo, el material de partida es un derivado de almidón seleccionado del grupo que consiste en los productos de hidrólisis ácida o enzimática de almidón y los productos de las modificaciones químicas y físicas de almidón de cualquier tipo. En una realización preferente, la presente invención da a conocer una composición de adhesivo que comprende HBS obtenido de un almidón de origen no cereal, de forma preferente de almidón de patata.

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

Por ejemplo, el almidón se gelatiniza en un proceso discontinuo o continuo en un dispositivo de inyección de vapor (Jet cooker). El almidón gelatinizado se puede llevar al pH deseado mediante la adición de ácido o base y, una vez que se ha alcanzado la temperatura deseada, se añade la enzima ramificadora y se mantiene la disolución a la temperatura deseada durante un periodo de tiempo deseado. Alternativamente, la enzima ramificadora se puede añadir a una suspensión de almidón a temperatura ambiente y, mientras se mezcla, la suspensión se calienta hasta

la temperatura deseada y se mantiene a esa temperatura durante el periodo de tiempo deseado.

Una vez que la conversión ha avanzado hasta el grado deseado, la enzima puede inactivarse aumentando la temperatura o disminuyendo el pH de la mezcla de incubación. A continuación, esto puede estar seguido por una etapa de filtración e intercambio iónico para retirar la proteína. Posteriormente, el pH se ajusta al pH deseado y la mezcla de almidón se somete a secado, por ejemplo, secado por pulverización o evaporación para retirar el agua y producir una mezcla sólida de alto contenido en sólidos.

Por ejemplo, una composición de adhesivo de la presente invención puede contener el 20-80 % en peso de materia seca, de forma preferente el 25-75 % en peso de materia seca, de forma más preferente el 30-65 % en peso de materia seca. Las cantidades de HBS y arcilla en un adhesivo pueden variar según las necesidades específicas, siempre que se encuentren en el intervalo de proporción en peso definido. Normalmente, está presente HBS en la composición de adhesivo en una cantidad de desde el 5 hasta el 40 % (p/p), de forma preferente del 10 al 30 % (p/p), en peso del peso total de la composición. El contenido en arcilla se elige adecuadamente en una cantidad de desde aproximadamente el 10 hasta el 70 % (p/p), de forma preferente del 20 al 50 % (p/p), en peso del peso total de la composición. En un aspecto específico, la composición de adhesivo contiene el 50-65 % en peso de materia seca, y en la que la proporción en peso de HBS con respecto a arcilla está dentro del intervalo de aproximadamente 1:2 a 1:3.

El pH de la mayoría de los adhesivos acuosos convencionales para el pegado de papel es ligeramente ácido, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 4-5. Se encontró que el HBS obtenido a partir de un almidón de origen no cereal, tal como almidón de patata, almidón de tapioca, almidón de judía mung o sagú, se utiliza ventajosamente en un adhesivo con un pH inferior a 7. Por ejemplo, la velocidad de endurecimiento de un adhesivo basado en HBS de patata fue de 8,5 a 11 segundos en el intervalo de pH de 3-10 utilizando papel estándar, mientras que en el papel C lo óptimo fue a pH 4. En cambio, para HBS obtenido de almidón de maíz ceroso, se observaron velocidades de endurecimiento aceptables solo a pH 7 o mayor. Por consiguiente, en una realización, una composición de adhesivo de la presente invención comprende HBS de un almidón de origen no cereal, de forma preferente HBS de almidón de patata, y tiene un pH inferior a 7, de forma preferente inferior a 6, de forma más preferente dentro del intervalo de pH de 3-5.

La composición de adhesivo en su conjunto puede combinar de forma preferente un rendimiento favorable con respecto a evitar salpicaduras en aplicaciones de pegado de papel, por lo que se teoriza que se necesita cierta viscosidad, con un rendimiento favorable en otros aspectos que son también, tales como la capacidad de bombeo y el evitar la acumulación de calor debido a la fricción interna como resultado del flujo. La viscosidad Brookfield de un adhesivo de la presente invención está normalmente dentro del intervalo de desde aproximadamente 300 hasta 10.000 mPa.s, de forma preferente 500-6.000 mPa.s, de forma más preferente de 1.000 a 5.000 mPa.s, en el que la viscosidad se mide a una temperatura de 25 °C y a 20 rpm. De forma preferente, la viscosidad de Brookfield es, como máximo, de 4.400, 4.300, 4.200, 4.100, o incluso, como máximo, 4.000 mPa.s.

En general, se considera que, si bien la composición química de los polímeros de almidón hace que sean un buen adhesivo, su pegajosidad en húmedo es demasiado baja para muchas aplicaciones industriales. El bórax (tetraborato de sodio decahidratado) y el metaborato de sodio (esencialmente una mezcla de bórax e hidróxido de sodio) cambian drásticamente las propiedades del almidón. El aumento del contenido en bórax aumenta la viscosidad; la propiedad de pegajosidad y la cohesión también aumentan considerablemente con la adición de bórax. Se cree que la adición de bórax en presencia de pequeñas cantidades de hidróxido de sodio, cambia el polímero de almidón a un polímero de cadena más altamente ramificada con un mayor peso molecular que mejora la pegajosidad en húmedo. Sin embargo, en 2009, la UE clasificó el ácido bórico, el bórax y los boratos como sustancias CMR (carcinógenas, mutágenas y tóxicas para la reproducción) para materiales químicos con la 30ª ATP (adaptación al progreso técnico). En sentido estricto, los compuestos de bórax que son tóxicos para la reproducción, categoría dos R 60 y R 61 deben estar etiquetados con una calavera. Hubo una normativa especial europea que establece que las mezclas con menos del 5,5 % de ácido bórico no requieren esta clasificación estricta. Sin embargo, dentro del alcance de REACH, el 20 de junio de 2011, todos los compuestos de boro se clasificaron como sustancia SVHC (sustancias extremadamente preocupantes). Esto dio lugar a una clasificación más estricta y es relevante a partir de un contenido del 0,1 %. Debido a su clasificación tóxica de toxicidad para la reproducción, el bórax se ha convertido en una materia prima controvertida que la industria del papel y del cartón ondulado querría reemplazar. En particular, existe una necesidad urgente de adhesivos libres de bórax que puedan aplicarse a la fabricación de papeles, cartones y cartulinas en contacto con productos alimenticios.

Los presentes solicitantes han encontrado, además, que con la combinación de HBS y arcilla en la proporción en peso definida, ya no se requiere la adición de un compuesto de boro, como el bórax, y también se puede prescindir de él. La composición de adhesivo según la presente invención puede carecer sustancialmente de bases fuertes libres o sosa cáustica libre, y/o puede carecer sustancialmente de cualquier compuesto que contenga boro, tal como bórax. Esto aporta la ventaja de que la presente invención puede dar a conocer una composición de adhesivo que se puede utilizar sin producir ninguno de los problemas de toxicidad reciente y/o de higiene industrial asociados con el boro, el bórax y/o la sosa cáustica. De este modo, una composición de adhesivo según la presente invención puede etiquetarse como "ecológica" o "respetuosa con el medio ambiente" en el sentido de que no requiere la

presencia de ningún componente no deseado (sintético), tal como el acetato de polivinilo, boratos (bórax) y similares, para un buen rendimiento de pegado. La presente memoria, es ampliamente aplicable a cualquier producto de papel, incluidos productos relacionados con alimentos como cajas de pizza o envases de productos de confitería, o envases farmacéuticos, cosméticos y de cuidado personal, como cajas de pañuelos. Por consiguiente, en una realización, la composición de adhesivo carece esencialmente de componentes no naturales, en particular PVAc y/o borato y, por tanto, es aplicable como adhesivo de calidad para contacto con alimentos, es decir, para su utilización en materiales de contacto con alimentos que son materiales que están destinados o se espera que estén en contacto con alimentos.

Tal como entenderá el experto en la técnica, la composición de adhesivo según la presente invención puede contener además aditivos o cargas convencionales, aditivos, sales, componentes de tampón o biocidas. Dichos aditivos o cargas pueden utilizarse en particular para ajustar con precisión la viscosidad, el contenido en sólidos, la estabilidad, la fuerza de unión, la reología, la velocidad de secado, la flexibilidad, la resistencia al agua y la resistencia a los hongos. Además, es de destacar que la presente invención no está limitada o restringida en modo alguno a los adhesivos "ecológicos". Cualquier aditivo, incluyendo PVAc, PVOH y/o borato, puede añadirse según sea necesario.

Un aspecto adicional de la presente invención se refiere a un procedimiento para adherir un primer sustrato a un segundo sustrato, que comprende aplicar, como mínimo, a dicho primer o dicho segundo sustrato una composición de adhesivo de base acuosa según la presente invención. De forma preferente, en el que, como mínimo, uno de dichos sustratos es un sustrato de papel, cartón, vidrio o madera. De forma más preferente, ambos sustratos se seleccionan de papel y cartón. En una realización, el procedimiento comprende la fabricación de un tubo.

En una realización específica, dicho primer y/o dicho segundo sustrato es un sustrato de papel que tiene, como mínimo, una de las siguientes propiedades:

- (i) gramaje en el intervalo de aproximadamente 60 a aproximadamente 250 g/m²
- (ii) absorbancia de agua expresada como Cobb30 en el intervalo de 12 a 40 g/m²
- (iii) cera Dennison en el intervalo de aproximadamente No. 10 a No. 25.

De forma preferente, el sustrato de papel tiene, como mínimo, dos, de forma más preferente, todas las propiedades anteriores.

El proceso según la presente invención puede comprender además la producción de papel o cartón ondulado laminado, que comprende opcionalmente una pluralidad de capas superpuestas de papel o cartón ondulado conectadas entre sí por hojas de papel planas intermitentes, mediante lo cual una cantidad de la composición de adhesivo descrita anteriormente se aplica a la parte superior de las ondulaciones, después de lo cual las capas se adhieren entre sí a presión.

También se abarca un producto encolado que puede obtenerse adhiriendo un primer sustrato a un segundo sustrato según un procedimiento de la presente invención. El artículo producido mediante el proceso según la presente invención puede seleccionarse del grupo que consiste en papel o cartón laminado no ondulado u ondulado, cartón, cartón ondulado, opcionalmente en forma de tubo o tubo en espiral, y un recipiente o recipiente de envasado que comprende cartón o cartón ondulado.

SECCIÓN EXPERIMENTAL

Procedimientos:

Viscosidad Brookfield

La viscosidad de la disolución (25 ± 1 °C) se determina con un viscosímetro digital Brookfield DV-I (mPa.s) utilizando el husillo aplicable correcto a 20 rpm durante 15 segundos (o cinco revoluciones)

Sólidos secos

Se aplican de 1,5 a 2,5 gramos de adhesivo con una varilla enrollada con alambre de 200 µm sobre un filtro de fibra de vidrio previamente secado para una balanza de IR (número de material: 6909640) y se seca con IR de 80 °C hasta una masa constante

Índice de refracción:

El índice de refracción se determina con un refractómetro Bellingham + Stanley RFM300+ a 25 ± 0,1 °C

Adhesión

- Endurecimiento

El tiempo de endurecimiento del adhesivo se determina con una máquina de ensayo de adhesión Fipago (sistema

PKL) en una sala acondicionada ($HR = 50 \pm 2 \%$, $T = 23 \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Se aplica una película adhesiva delgada (estándar de $60 \text{ }\mu\text{m}$) de adhesivo líquido ($23 \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$) con una varilla enrollada con alambre en el lado liso de una banda de papel kraft estándar (papel kraft natural satinado por máquina (un lado liso y brillante, un lado mate), fabricante: Sopal Doetinchem, Países Bajos; porosidad Gurley: 72 s; lisura PPS (lado liso): $3,42 \text{ }\mu\text{m}$; Cobb 60: 24 g/m^2 ; gramaje: 85 g/m^2 ; ensayo de cera Dennison: 18; $30 \times 200 \text{ mm}$).

- El tiempo de apertura se establece en 0 s. La tira de papel encolada se coloca sobre otro trozo de papel (papel de tipo *kraftliner* Pitea Royal Brown, fabricante: Kappa Smurfit, Suecia; proveedor: Fipago, Países Bajos (papel de tipo *kraftliner* Fipago 2006); gramaje: 200 g/m^2 ; Cobb 1800: 86 g/m^2 ; ensayo de cera Dennison: 18; $60 \times 100 \text{ mm}$) mediante un rodillo de presión de metal (estándar de 500 g). Después de que se supera el tiempo de cierre (varía en el intervalo de 0 ... 20 segundos, pero puede ser más prolongado si aún no se ha roto la fibra) se separan los dos trozos de papel uno del otro. Cada adhesivo se caracteriza, como mínimo, por cinco tiempos de cierre diferentes, lo que produce una curva más o menos sigmoidea. Esta curva representa el trabajo necesario para superar la fuerza de unión en función del tiempo de cierre. Los resultados se proporcionan como trabajo (cJ). El valor para el tiempo de endurecimiento (s) es el tiempo en el que se supera la resistencia al desprendimiento de 40 cJ.

Preparación:

• HBS

Se produjo HBS mediante tratamiento en el aparato Jet cooker. Se trató una suspensión de almidón de patata sólida seca al 17 % en el aparato Jet cooker ($149\text{--}153 \text{ }^{\circ}\text{C}$, tiempo de residencia de 8 minutos, presión de 4 bar). Después de enfriarse hasta $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y ajustar el pH a 6,1, se añadieron 1.000 unidades de enzima ramificadora (medida como el cambio en la absorbancia de un complejo de almidón de yodo/yoduro a 660 nm) por gramo de sustancia seca de almidón. La enzima ramificadora utilizada fue el producto NS28067 de Novozymes, un producto de planta piloto que contenía la enzima ramificadora de *Rhodotherrmus obamensis*.

Después de 20 horas de incubación, se inactivó la enzima disminuyendo el pH a 2,5 con HCl 4 M. Después de 35 minutos, se reajustó el pH a 4,5. A continuación, se filtró la disolución sobre un filtro con un tamaño de poro de 2-4 micrómetros, seguido de intercambio iónico (Aquadem E200, Kruger). Finalmente, se secó la disolución mediante evaporación del agua, en primer lugar, a $61 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y, a continuación, se secó por pulverización a $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (temperatura de $82 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Esto produjo almidón con un grado de ramificación del 10 %.

La actividad de la enzima ramificadora se determina monitorizando los cambios en el complejo de yodo/yoduro/amilosa como resultado de la actividad de la enzima ramificadora. Se prepara una disolución de sustrato añadiendo 10 mg de amilosa tipo III (Sigma) a 0,5 ml de NaOH 2 M, añadiendo posteriormente 1 ml de agua ultrapura y ajustando luego el pH añadiendo 0,5 ml de HCl 2 M y 7,8 ml de tampón fosfato (pH 7,2). Se prepara una disolución madre de yodo/yoduro añadiendo 0,26 g de I_2 y 2,6 g de KI a 10 ml de agua ultrapura. A 100 microlitros de esta disolución madre, se añaden 50 microlitros de HCl 2 M y 26 ml de agua ultrapura (reactivo de parada). Se determina la actividad de la enzima mezclando 50 microlitros de enzima diluida apropiadamente con 50 microlitros de disolución de sustrato de amilosa e incubando esto durante 30 minutos a $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$. A continuación, se añaden 2 ml de reactivo de parada y, después de mezclar bien, se mide la absorbancia a 660 nm (la absorbancia debe estar entre 0,15 y 0,3).

Se calcula la actividad (U/ml) utilizando la siguiente fórmula:

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

• Adhesivo de HBS/arcilla

Se mezclaron en seco HBS y la arcilla en la proporción en peso apropiada hasta que fuera homogénea. Se disolvió la mezcla resultante añadiendo el producto en aproximadamente 10 segundos (en un flujo estacionario) a agua desmineralizada ($25 \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$) en un vaso de precipitados de plástico ($\varnothing 90 \text{ mm}$), mientras se agitaba a 1.000 rpm con un agitador de 3 hélices ($\varnothing 60 \text{ mm}$) durante 30 minutos.

Ejemplo 1: Influencia del tipo de papel sobre la velocidad de endurecimiento de un adhesivo de HBS y un adhesivo de HBS/arcilla

Este ejemplo muestra la influencia del tipo de papel sobre la velocidad de endurecimiento de un adhesivo de HBS de almidón de patata y un adhesivo de HBS de almidón de patata/arcilla. Para descartar el posible efecto de la viscosidad, se sometieron a ensayo ambos adhesivos a viscosidades comparables.

Adhesivo de HBS de almidón de patata/arcilla:

52,00 gramos de HBS

104,00 gramos de Speswhite (caolín altamente refinado de tamaños de partículas ultrafino de Imerys)

93,75 gramos de agua

Adhesivo de HBS de almidón de patata:

Se disuelve el HBS de almidón de patata en una proporción de producto con respecto a agua para dar como resultado una viscosidad de 3.000-3.500 mPa.s.

Los tipos de papel sometidos a ensayo se caracterizan por:

Nombre	Gramaje [g/m ²]	Absorbancia de agua [g/m ²]		Cera de Dennison [No.]	Porosidad Gurley [s/100 ml]
		Cobb30	Cobb60		
Papel estándar PKL	85		24	18	72
Reflex Special	70,7	15,1		20	142
Papel A	229,6	34,3		12	> 1.000 *
Papel B	72,3	13,4		20	461
Papel C	73,1	24,2		23	> 1.000 *
* superficie demasiado cerrada, no se pudo medir.					

Experimento	1	2
Tipo de adhesivo	HBS/arcilla	HBS
Propiedades: Viscosidad Brookfield [mPa.s], 25 °C, RVT, 20 rpm directamente después de la preparación	3.320	3.250
Sólidos secos [%]	62,0	51,0
pH	4,2	4,2
Papel estándar PKL		
Tiempo de endurecimiento [s]	8,5	10
Reflex Special		
Tiempo de endurecimiento [s]	9	19
Papel A		
Tiempo de endurecimiento [s]	12	17,5
Papel B		
Tiempo de endurecimiento [s]	12	15
Papel C		
Tiempo de endurecimiento [s]	11,5	17

El ejemplo 1 muestra que para el adhesivo basado únicamente en HBS, la velocidad de endurecimiento depende en gran medida del tipo de papel adherido. En cambio, la velocidad de endurecimiento del adhesivo de HBS/arcilla casi no se ve influenciada por el tipo de papel adherido. Esto demuestra que la arcilla no solo es una carga, sino también un potenciador de la velocidad de endurecimiento.

Ejemplo 2: Influencia de la cantidad de arcilla sobre las propiedades adhesivas.

Este ejemplo demuestra la influencia de la proporción en peso de HBS (almidón de patata):arcilla (Speswhite) sobre las propiedades adhesivas. La cantidad de agua utilizada para la preparación de las formulaciones fue tal que se obtuvo una viscosidad de 2.500-4.500 mPa.s.

Experimento	3	4	1	5	6	7	8	9	10
Proporción en peso HBS:arcilla	1:0	1:0,5	1:1	1:2	1:3	1:4	1:5	1:6	1:10
Propiedades: Viscosidad Brookfield [mPa.s], 25 °C, RVT, 20 rpm directamente después de la preparación	3.250	2.730	3.320	2.700	3.440	3.310	2.930	4.300	4.210
Sólidos secos [%]	51,0	57,5	62,0	60,2	62,6	62,1	61,3	63,0	61,9
pH	4,2	4,3	4,2	4,2	4,2	4,5	4,6	4,6	4,8
Papel estándar PKL									
Tiempo de endurecimiento [s]	10	10	8,5	9,5	9,5	10	14	n.a.*	n.a.*
Reflex Special									
Tiempo de endurecimiento [s]	19	13	9	9	9,5	10	14	n.a.*	n.a.*
* La película adhesiva seca no tiene resistencia interna; no se alcanza una fuerza de 40 cJ.									

El ejemplo 2 muestra que la proporción de HBS de almidón de patata:arcilla influye en la velocidad de endurecimiento en diferentes tipos de papel. Si la cantidad de arcilla es demasiado baja, se observa una diferencia en la velocidad de endurecimiento entre los tipos de papel. Por otro lado, si la cantidad de arcilla es demasiado alta, la formulación actúa como un estucado y no como un adhesivo, lo que da como resultado una resistencia interna muy escasa. Para obtener un endurecimiento rápido en varios tipos de papel, la proporción de HBS:arcilla debe estar entre 1:1 y 1:4

Ejemplo 3: Propiedades adhesivas de HBS con varios tipos de arcilla

Fórmula:

52,00 gramos de HBS de almidón de patata

104,00 gramos de arcilla

93,75 gramos de agua

Después de la preparación, se diluyeron con agua los productos, si era aplicable, hasta una viscosidad de 3.000-5.000 mPa.s. Los productos con una viscosidad inferior a 2.000 mPa.s se prepararon de nuevo con una menor cantidad de agua para lograr una viscosidad de 2.700-3.700 mPa.s

Experimento	11	1	12	13	14	15	16
Producto	B1	Speswhite	Argirec B22	Polwhite B	KKA-HB	KKA-KA	HC
Tipo	Arcilla	Caolín	Caolín	Caolín	Caolín	Caolín	Arcilla
D90 [µm]	1,0	3,0	4,5	8,6	10,1	22	102
Propiedades: Viscosidad Brookfield [mPa.s], 25 °C, RVT, 20 rpm Directamente después de la preparación	27.000	3.320	14.500	3.500	3.080	3.530	2.020
Después de diluir	4.900	n.a.	3.470	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Sólidos secos [%]	55,9	62,0	58,3	63,1	66,8	65,6	62,4
pH	5,4	4,2	4,0	4,2	5,6	5,6	4,3
Papel estándar PKL							
Tiempo de endurecimiento [s]	15	8,5	12	12	13	15	> 45

El ejemplo 3 muestra que el D90 de la arcilla influye en la velocidad de endurecimiento con un valor óptimo a un D90 de aproximadamente 3 µm. Con el fin de obtener un endurecimiento rápido, el D90 de la arcilla está de forma preferente en el intervalo entre 1 y 20 µm.

Ejemplo 4: Propiedades adhesivas de HBS de diversos orígenes botánicos combinados con arcilla.Fórmula:

5 52,00 gramos de HBS

104,00 gramos de Speswhite (caolín altamente refinado de tamaños de partículas ultrafino de Imerys)

93,75 gramos de agua

10 Después de la preparación, los productos se diluyeron con agua, si era aplicable, hasta una viscosidad de 3.000-5.000 mPa.s.

Experimento	1	17	18	19	20
Origen botánico de HBS	Patata	Patata cerosa	Tapioca	Maíz	Maíz ceroso
<u>Propiedades:</u> Viscosidad Brookfield [mPa.s], 25 °C, RVT, 20 rpm Directamente después de la preparación Después de diluir	3.320 n.a.	1.700 n.a.	3.000 n.a.	49.100 4.050	48.500 4.740
Sólidos secos [%]	62,0	61,6	61,3	40,6	40,6
pH	4,2	5,6	4,0	4,3	4,8
Papel estándar PKL					
Tiempo de endurecimiento [s]	8,5	8,5	9,0	24,5	21,0

Experimento	21	22	23	24
Origen botánico de HBS	Trigo	Guisante	Sagú	Judía mung
<u>Propiedades:</u> Viscosidad Brookfield [mPa.s], 25 °C, RVT, 20 rpm Directamente después de la preparación Después de diluir	49.800 3.800	6.840 3.500	1.350 n.a.	1.520 n.a.
Sólidos secos [%]	42,1	60,3	61,5	62,2
pH	4,3	3,7	3,8	3,9
Papel estándar PKL				
Tiempo de endurecimiento [s]	24,5	16,5	10,5	10,5

15 El ejemplo 4 muestra sorprendentemente que el HBS combinado con arcilla obtenido de almidón de patata, patata cerosa, tapioca, sagú o judía mung da como resultado un adhesivo de endurecimiento rápido y comportamiento pseudoplástico en el intervalo de pH ácido. En cambio, la utilización de HBS de maíz, maíz ceroso o trigo en combinación con arcilla da como resultado un adhesivo de comportamiento pseudoplástico y endurecimiento lento.

20 El HBS de guisante combinado con arcilla muestra una velocidad de endurecimiento en el límite.

Ejemplo 5: Influencia del pH sobre las propiedades adhesivas de un adhesivo con una proporción en peso HBS:arcilla de 1:2

25 En este ejemplo, se muestra el impacto del pH sobre la pegajosidad en húmedo y la velocidad de endurecimiento de un adhesivo con HBS y arcilla (1:2 en peso) para HBS de patata y maíz ceroso.

Fórmula:

30 52,00 gramos de HBS (de patata (P) o maíz ceroso (WM))
104,00 gramos de Speswhite
93,75 gramos de agua

35 Después de la preparación, se lleva el pH al nivel deseado con HCl 6 N o NaOH al 25 %. Se diluyeron con agua las disoluciones, si era aplicable, hasta una viscosidad de 3.000-5.000 mPa.s.

Experimento	25	26	27	28	29	30	31	32	33
Origen de HBS ¹	P	P	P	P	P	WM	WM	WM	WM
Propiedades: Viscosidad Brookfield [mPa.s], 25 °C, RVT, 20 rpm	3.410	3.320	2.730	3.170	3.120	4.740	3.300	2.130	2.230
Sólidos secos [%]	56,0	62,0	62,0	60,1	61,5	40,6	59,7	62,7	62,2
pH	2,8	4,2	6,9	9,0	10,6	4,8	7,0	9,0	10,4
Papel estándar PKL									
Tiempo de endurecimiento [s]	9	8,5	9,5	10	10	23,5	11	9	9,5
Papel C									
Tiempo de endurecimiento [s]	12,5	9,5	13	13,5	12,5	30	15	12	12,5
¹ P = patata, WM = maíz ceroso									

Este experimento muestra que a un pH entre 2,8 y 10,6, el adhesivo basado en HBS de patata muestra una velocidad de endurecimiento comparable a la del papel estándar PKL. En el papel C, el pH óptimo es de aproximadamente 4. Para el adhesivo basado en HBS de maíz ceroso, es necesario que el pH sea, como mínimo, de 7, el valor óptimo en ambos tipos de papel sometidos a ensayo es de alrededor de 9. A pH 9 y mayor, el HBS de patata y HBS de maíz ceroso muestran una pegajosidad en húmedo y tiempos de endurecimiento comparables tanto en papel estándar PKL como en el papel C.

Ejemplo 6: Influencia del pH sobre las propiedades adhesivas de un adhesivo con una proporción en peso HBS:arcilla de 1:3

En este ejemplo, se muestra el impacto del pH sobre la pegajosidad en húmedo y la velocidad de endurecimiento de un adhesivo con HBS y arcilla (1:3 en peso) para HBS originado a partir de patata y maíz ceroso.

Fórmula:

50,0 gramos de HBS
150,0 gramos de Speswhite
110,0 gramos de agua

Después de la preparación, el pH se llevó al nivel deseado con HCl 6 N o NaOH al 25 %. Se diluyeron con agua las disoluciones, si era aplicable, hasta una viscosidad de 2.200 – 4.000 mPa.s.

Experimento	34	35	36	37	38	39	40	41	42
Origen de HBS ¹	P	P	P	P	P	WM	WM	WM	WM
Propiedades: Viscosidad Brookfield [mPa.s], 25 °C, RVT, 20 rpm	3.790	3.440	2.690	3.340	3.230	3.470	2.550	1.500	2.510
Sólidos secos [%]	58,1	62,6	62,6	62,4	63,1	35,7	63,0	65,3	62,8
pH	3,1	4,2	7,0	8,8	10,2	4,9	7,0	9,1	10,2
Papel estándar PKL									
Tiempo de endurecimiento [s]	11,0	9,5	10	9	8,5	50	10	9,5	10
Papel C									
Tiempo de endurecimiento [s]	12,5	10,5	13,5	12,5	12	> 60	13,5	12	12,5
¹ P = patata, WM = maíz ceroso									

Este experimento muestra que a un pH entre 3,1 y 10,2, el adhesivo basado en HBS de patata muestra una velocidad de endurecimiento comparable a la del papel estándar PKL. En el papel C, el pH óptimo es de aproximadamente 4.

Para el adhesivo basado en HBS de maíz ceroso, es necesario que el pH sea, como mínimo, de 7, mientras que el valor óptimo en ambos tipos de papel sometidos a ensayo es de aproximadamente 9.

A pH 7 y mayor, el HBS de patata y el HBS de maíz ceroso muestran una pegajosidad en húmedo y tiempos de

endurecimiento comparables tanto en el papel estándar PKL como en el papel C.

Ejemplo 7: Influencia de la proporción HBS:arcilla a aproximadamente pH 10,5 sobre las propiedades adhesivas

5

Este ejemplo demuestra la influencia de la proporción en peso de HBS de almidón de patata:arcilla a un pH de aproximadamente 10,5 sobre las propiedades adhesivas. La cantidad de agua utilizada para la preparación de las formulaciones fue tal que se obtuvo una viscosidad de 2.200-4.000 mPa.s.

Experimento	43	44	29	33	38	42
Proporción HBS:Speswhite	1:1	1:1	1:2	1:2	1:3	1:3
Origen de HBS	P	WM	P	WM	P	WM
Propiedades: Viscosidad Brookfield [mPa.s], 25 °C, RVT, 20 rpm	3.290	2.750	3.120	2.230	3.230	2.510
Sólidos secos [%]	59,5	60,7	61,5	62,2	63,1	62,8
pH	10,0	10,5	10,6	10,4	10,2	10,2
Papel estándar PKL						
Tiempo de endurecimiento [s]	11	10,5	10	9,5	8,5	10
Papel C						
Tiempo de endurecimiento [s]	13,5	12,5	12,5	12,5	12	12,5

10

Experimento	45	46
Proporción HBS:Speswhite	1:4	1:4
Origen de HBS	P	WM
Propiedades: Viscosidad Brookfield [mPa.s], 25 °C, RVT, 20 rpm	3.510	2.700
Sólidos secos [%]	57,1	56,8
pH	10,4	10,7
Papel estándar PKL		
Tiempo de endurecimiento [s]	11	11
Papel C		
Tiempo de endurecimiento [s]	14	15

¹P = patata, WM = maíz ceroso

15

Este ejemplo muestra que a un pH de aproximadamente 10,5, HBS originados a partir de patata y maíz ceroso muestran en cada proporción una velocidad de endurecimiento comparable en ambos papeles.

REIVINDICACIONES

1. Composición de adhesivo acuosa que comprende un derivado de almidón y una arcilla, en la que dicho derivado de almidón es un almidón altamente ramificado (HBS) obtenido mediante tratamiento de almidón o derivados de almidón con una enzima ramificadora de glucógeno (EC 2.4.1.18), y en la que la proporción en peso de dicho HBS con respecto a la arcilla en la composición está dentro del intervalo de desde aproximadamente 1:1 hasta 1:4.
2. Composición de adhesivo, según la reivindicación 1, en la que dicha arcilla es una arcilla de tipo caolín.
3. Composición de adhesivo, según la reivindicación 1 o 2, en la que dicha arcilla tiene un D90 dentro del intervalo de aproximadamente 1 a 20 μm , de forma preferente de 1 a 10 μm , de forma más preferente de 2 a 5 μm .
4. Composición de adhesivo, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene una viscosidad Brookfield RVF dentro del intervalo de aproximadamente 300 a 10.000 mPa.s, de forma preferente de 500-6.000 mPa.s, de forma más preferente de 1.000 a 5.000 mPa.s, en la que la viscosidad se mide a una temperatura de 25 °C y a 20 rpm.
5. Composición de adhesivo, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicho HBS tiene un grado de ramificación molecular, como mínimo, del 6 %, de forma preferente, como mínimo, del 6,5 %, en la que el grado de ramificación molecular se define como el porcentaje de uniones α -1,6-glicosídicas del total de uniones α -1,6 y α -1,4-glicosídicas $((\alpha\text{-}1,6 / (\alpha\text{-}1,6 + \alpha\text{-}1,4) * 100 \%)$.
6. Composición de adhesivo, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el HBS tiene un peso molecular promedio (Mw) que oscila entre $0,5 \cdot 10^5$ g/mol y $1 \cdot 10^6$ g/mol, de forma preferente entre $0,8 \cdot 10^5$ g/mol y $1,8 \cdot 10^5$ g/mol, de forma más preferente entre $1 \cdot 10^5$ g/mol y $1,6 \cdot 10^5$ g/mol.
7. Composición de adhesivo, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicho HBS se obtiene a partir de almidón o un derivado de almidón en una forma gelatinizada parcial o completamente, en la que de forma preferente dicho almidón o derivado de almidón se selecciona de almidón nativo, no modificado y modificado químicamente derivado de variantes vegetales no modificadas genéticamente así como modificadas genéticamente, tales como almidones de patata, maíz, trigo, tapioca, patata cerosa, maíz ceroso, tapioca cerosa, patata con alto contenido en amilosa, maíz con alto contenido en amilosa y modificados incluyendo maltodextrinas de bajo DE y almidón tratado con amilomaltasa.
8. Composición de adhesivo, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicho HBS se obtiene a partir de un almidón de origen no cereal, de forma preferente de almidón de patata.
9. Composición de adhesivo, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el pH de dicha composición es inferior a 7, de forma preferente dentro del intervalo de pH 3-5.
10. Composición de adhesivo, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicha composición de adhesivo contiene el 20-80 % en peso de materia seca, de forma preferente el 25-70 % en peso de materia seca, de forma más preferente el 30-60 % en peso de materia seca.
11. Composición de adhesivo, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que está presente HBS en una cantidad del 5 al 40 % (p/p), de forma preferente del 10 al 30 % (p/p), en peso del peso total de la composición y/o en la que el contenido en arcilla es de aproximadamente el 10 al 60 % (p/p), de forma preferente del 20 al 50 % (p/p), en peso del peso total de la composición.
12. Composición de adhesivo, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que contiene el 50-65 % en peso de materia seca y en la que la proporción en peso de HBS con respecto a arcilla está dentro del intervalo de aproximadamente 1:2 a 1:3.
13. Composición de adhesivo, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende menos del 0,1 % en peso de boratos, careciendo de forma preferente de boratos.
14. Procedimiento para adherir un primer sustrato a un segundo sustrato, que comprende aplicar, como mínimo, a dicho primer o dicho segundo sustrato una composición de adhesivo de base acuosa, según cualquiera de las reivindicaciones 1-13, de forma preferente en el que, como mínimo, uno de dichos sustratos es un sustrato de papel o cartón.
15. Procedimiento, según la reivindicación 14, en el que dicho primer y/o dicho segundo sustrato es un sustrato de papel que tiene, como mínimo, una de las siguientes propiedades:
 - (i) gramaje en el intervalo de aproximadamente 60 a aproximadamente 250 g/m²
 - (ii) absorbancia de agua expresada como Cobb30 en el intervalo de 12 a 40 g/m²

(iii) cera Dennison en el intervalo de aproximadamente No. 10 a No. 25

16. Producto encolado que puede obtenerse adhiriendo un primer sustrato a un segundo sustrato según un procedimiento, según la reivindicación 14 o 15.