

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 747 915**

51 Int. Cl.:

C08B 31/00 (2006.01)

C09J 103/02 (2006.01)

C09J 103/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.12.2016 PCT/EP2016/080650**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.06.2017 WO17098046**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.12.2016 E 16819467 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.07.2019 EP 3387021**

54 Título: **Adhesivo de polisacárido**

30 Prioridad:

11.12.2015 EP 15199563

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

12.03.2020

73 Titular/es:

**AGRANA STÄRKE GMBH (100.0%)
Friedrich-Wilhelm-Raiffeisen-Platz 1
1020 Wien, AT**

72 Inventor/es:

**WASTYN, MARNIK MICHEL;
KOZICH, MARTIN y
SEIDL, BERNHARD**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 747 915 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

Adhesivo de polisacárido

5 La presente invención se refiere a la pegadura de materiales hechos de fibras naturales tales como papel o productos de papel por medio de un adhesivo de polisacárido espumado de base acuosa. Una pegadura así es necesaria, por ejemplo, en el caso de la fabricación de bolsas de papel, cartón corrugado y similares. La invención se refiere principalmente al uso de almidones reticulados para la preparación de adhesivos de polisacáridos espumado de este tipo de base acuosa.

10 Los adhesivos de polisacárido espumados de base acuosa ya son conocidos y se emplean, por ejemplo, en la pegadura de sustratos corrugados como, por ejemplo, cartón corrugado. En tal caso es habitual que ambas partes de sustrato se componen de materiales hechos de fibras naturales como papel, cartón o cartulina.

15 Además, tales adhesivos de polisacárido espumados también pueden usarse para la pegadura de sustratos compuestos (composite), en cuyo caso como material de soporte son adecuados sustratos planos hechos de materiales fibrosos, principalmente de fibras naturales. Principalmente son adecuados, por ejemplo, cartulina, cartón, papel reforzado, los cuales también pueden reforzarse, por ejemplo, con fibras o tejidos. La mayoría de las veces en el material de soporte tiene una superficie porosa y opcionalmente también puede estamparse o recubrirse.

20 Como segunda capa de sustrato, principalmente para la preparación de una superficie externa, se emplean sustratos flexibles con forma de películas. Estos pueden componerse de papel, tejidos o películas plásticas, y también pueden emplearse sustratos de material composite. Ejemplos de sustratos de material composite son películas unidas con tejidos, papel laminado o películas plásticas de varias capas. Como sustratos con forma de película son adecuados principalmente aquellos hechos de plástico, por ejemplo, de polietileno, polipropileno, poliésteres, policloruro de vinilo (PVC) o materiales similares. Otra forma de realización emplea principalmente películas de papel. Las películas de papel o de plástico correspondientes son materiales flexibles con forma de tiras las cuales pueden gofrarse, estamparse, pigmentarse, recubrirse, laminar se o tratarse de alguna otra manera y pueden emplearse como tira o como una hoja premoldeada. Los sustratos con forma de película son preferiblemente películas plásticas, de manera particularmente preferida películas hechas de policloruro de vinilo (PVC), polietileno (PE) o polipropileno (PP).

25 Los sustratos de material composite se unen entre sí en estado terminado por medio de una capa adhesiva seca la cual ha sido preparada a partir de una dispersión agresiva espumada acuosa. Después de su aplicación, el adhesivo espumado se seca y forma de esta manera la pegadura estable.

30 De esta manera, la publicación US 2005/0045267 A1 divulga laminados de papel que se fabrican usando un adhesivo acuoso, espumado. Mediante el empleo del adhesivo en forma de espuma se impide que el adhesivo acuoso penetre mojando el sustrato y, de esta manera, se dañe el sustrato. Las capas que van a laminarse son principalmente hechas de papel, pero también pueden formarse de cualquier componente adecuado, natural o sintético. El adhesivo puede contener polisacárido, incluido almidón, dextrina, celulosa y similares.

35 Por la publicación WO 02/00804 A2 y la publicación US 6 280 515 B1 se conoce un nuevo procedimiento para la fabricación de un adhesivo de polisacárido espumado con base acuosa, donde un polisacárido se combina con agua y un generador de espuma para la preparación de una composición adhesiva capaz de espumarse; dicha composición adhesiva es tratada luego picando energía para producir una espuma. Como polisacáridos adecuados o como base para polisacáridos modificados adecuados se mencionan almidones, dextrina, celulosa, gomas o combinaciones de los mismos. Entre los polisacáridos también se menciona almidón reticulado con bórax (es decir, almidón reversiblemente reticulado).

40 La publicación EP 0 990 687 A2 divulga un adhesivo que contiene almidón, reticulado con epiclorhidrina, y estearato de glicerina. No se mencionan adhesivos espumados.

45 La publicación GB 1 420 392 divulga adhesivo que contiene almidón reticulado y agua. Se usa vapor al hervir esta composición. No se mencionan adhesivos espumados.

La publicación US 6 379 447 B1 divulga un adhesivo que contiene almidón catiónico, dextrina de tapioca y almidón reticulado. No se mencionan adhesivos espumados, el pegamento es rociado.

50 La desventaja de los adhesivos de polisacáridos espumados que se han empleado hasta ahora es que se basan en formulaciones complejas, que la viscosidad es demasiado alta para el tratamiento de muchas máquinas y un almidón usado opcionalmente es reticulado sólo de manera reversible, en cuyo caso una reticulación tal reversible se efectúa en la mayoría de los casos usando bórax, el cual es tóxico. Además, el grado de reticulación de un almidón reticulado reversible usando bórax, por ejemplo, depende mucho del pH. Debido al uso de almidón no reticulado (dextrinas) también se debe temer un comportamiento reológicamente desfavorable de los agregados de aplicación.

Es objetivo de la presente invención superar estas desventajas y proporcionar una composición adhesiva que pueda prepararse de manera sencilla, que pueda tratarse bien en un estado espumado en máquinas rápidas y en la cual el grado de reticulación del almidón usado sea independiente del pH.

5 Este objetivo se logra según la invención usando un adhesivo de polisacárido que comprenda almidón hidrosoluble en frío, o bien que sea capaz de hincharse en agua fría, reticulado de manera covalente, completamente digerido, en
 10 calidad de aglutinante conjuntamente con un generador de espuma que se selecciona del grupo que comprende tensioactivos aniónicos, catiónicos, anfóteros o no iónicos, así como mezclas de los mismos, para la preparación de un mes, adhesiva. La concentración del almidón reticulado y el adhesivo de polisacárido se selecciona de
 15 preferencia de modo que una suspensión del adhesivo acuosa, no espumada tenga una viscosidad en el intervalo de aproximadamente 1000 a 4000 mPas, de preferencia en el intervalo de aproximadamente 1500 a 2500 mPas (conocida Brookfield, 25 °C, 100 rpm). Por un almidón covalentemente reticulado, hidrosoluble en frío o capaz de hincharse en agua fría se entienden el presente caso un almidón que está reticulado de manera covalente y a temperatura ambiente, en solución acuosa, cambia la viscosidad de la solución. Como generadores de espuma en el contexto de la presente invención se entienden sustancias que reducen la tensión superficial de un líquido o la
 20 tensión interfacial entre dos fases y hacen posible la formación de dispersiones. Sustancias de este tipo también son conocidas por el experto en la materia como sustancias tensioactivas o surfactantes, o bien como detergentes. Con respecto al almidón que va emplearse según la invención, a excepción del almidón reticulado de modo covalente, también puede usarse cualquier almidón que esté reticulado de manera irreversible.

20 Al adhesivo de polisacárido usado según la invención también se añade en mezcla de preferencia un almidón degradado, por lo cual se eleva el contenido de sólidos de la suspensión acuosa no espumada del adhesivo, de manera sorprendente sin que se disminuya la fuerza adherente de un adhesivo de espuma preparado a partir de esta suspensión. En tal caso, según la invención se prefiere que en el adhesivo de polisacárido no se reemplace más de 70 % en masa del almidón reticulado por almidón degradado; de preferencia, no más de 60 % en masa, de modo particularmente preferido no más de 50 % en masa. El almidón degradado puede ser igualmente, de
 25 preferencia, soluble en agua fría o capaz de hincharse en agua fría, en cuyo caso los términos de soluble en agua fría o capaz de hincharse en agua fría se definen asimismo tal como se indicó antes.

Según otra forma preferida de realización de la presente invención, el contenido de sólidos de una suspensión acuosa, no espumada del adhesivo usado según la invención es tan alto como sea posible para que con la pegadura se introduzca tan poca agua como sea posible en el sistema que va proporcionarse. Se prefiere si el contenido de
 30 sólidos de la suspensión acuosa, no espumada del adhesivo usado es de más de 15 % en masa, de modo más preferido de más de 20 % en masa de la suspensión; de modo aún más preferido de más de 30 % en masa, de manera particularmente preferida de más de 35 % en masa, de manera principalmente preferida de más de 40 % en masa.

35 Una forma preferida de realización de la presente invención también se refiere al uso del adhesivo de polisacárido según la invención donde se hace espumar una suspensión acuosa del adhesivo de polisacárido. Una espuma adhesiva de este tipo puede prepararse por medio de técnicas conocidas, por ejemplo, por medios mecánicos como, por ejemplo, revolviendo o agitando de modo mecánico e introduciendo gases, o por medios químicos. En este caso se introducen mezclando aire u otros gases a la suspensión acuosa espumable del adhesivo de polisacárido según la invención con aporte de energía adicional para generar una espuma de adhesivo estable, homogénea, espumada.
 40 De preferencia se usa aire, pero también son posibles otros gases como nitrógeno, dióxido de carbono, gases nobles como helio y neón para generar el adhesivo espumado. Para la preparación de la espuma adhesiva puede usarse preferiblemente un generador de espuma de la marca Hansa (DE).

45 La densidad de espuma de la espuma adhesiva preparada es de preferencia <0,9, <0,8, <0,7, <0,6, <0,5, <0,4 g/ml. Las viscosidades de las espumas adhesivas son (medidas con Brookfield a 100 rpm y 25 °C) de 1000 a 10000 mPas, de modo más preferido 1500 a 9000 mPas, de modo más preferido 2000 a 8500 mPas, del modo más preferido 2500 a 8000 mPas. La espuma adhesiva preparada de esta manera mostró una fuerza de adhesión en caso de una aplicación por toda la superficie de 60 µm sobre una bolsa de papel (80 g/m²) de ≤125 s, de preferencia <110 s, de modo más preferido <100 s, de modo todavía más preferido <80 s y del modo más preferido <60 s. El almidón inicial para el almidón reticulado que va a emplearse según la invención puede ser cualquier almidón
 50 convencional de tubérculos, cereales o leguminosas, por ejemplo, almidón de guisantes, almidón de maíz, incluido almidón de maíz ceroso, almidón de patata, almidón de amaranto, almidón de arroz, incluido almidón de arroz ceroso, almidón de trigo, incluido almidón de trigo ceroso, almidón de cebada, incluido almidón de cebada cerosa, almidón de tapioca o almidón de sagú.

55 Los almidones de origen natural tienen por lo general un contenido de amilosa de 20 % en masa a 30 % en masa, dependiendo del tipo de planta de la cual se obtiene. Sin embargo, también hay almidones ricos en amilopectina que presentan un contenido ostensiblemente elevado de amilopectina, o bien productos que contienen un contenido elevado de amilosa. Además de los tipos de almidón ricos en amilopectina y tipos de almidón con amilosa alta que se obtienen mediante cultivo, también existen almidones ricos en amilopectina preparados mediante fraccionamiento químico y/o físico y/o a partir de plantas modificadas por ingeniería genética, los cuales se obtienen, entre otras, por
 60 medio de la supresión de la producción de amilosa. Se conocen almidones de cereal ricos en amilopectina a base de almidón de maíz (almidón de maíz ceroso) almidón de arroz, almidón de cereal y almidón de cebada. Las novedades

en el campo de almidones ricos en amilopectina representan almidón de patata rico en amilopectina y almidón de tapioca rico en amilopectina.

Una reticulación de este tipo de almidones iniciales para la preparación de los almidones reticulados empleado según la invención se efectúa de preferencia mediante reacción con epíclorhidrina, éteres o ésteres de glicidilo di- o polifuncionales (éteres de butanodiol diglicidilo, éteres de poliglicerol triglicidilo, éteres de ciclohexano-dimetanol-diglicidilo, éteres de glicerina triglicidilo, éteres de neopentilglicol diglicidilo, éteres de pentaeritritol tetraglicidilo, éteres de trimetilol-propano triglicidilo, éteres de perhidrobisfenoldiglicidilo), oxícloruro de fósforo o sales de trimetafosfato (trimetafosfato de sodio). Además, la reticulación puede efectuarse, por ejemplo, con ácido adípico, polifosfatos, 1,3-dicloro-2-propanol, dado el caso en mezcla con (poli-)aminas, después con di- o poliepóxidos, isocianatos di- o polivalentes, anhídridos de ácido dicarboxílico lineales, ácido adípico, ácido dicloroacético, divinilsulfonas, acroleína de ácido cítrico, polifosfatos de acroleína, por ejemplo, hexametafosfato, bifenileno, N,N,-dimetilol-imidazolidona-2 (DMEU), mediante una reticulación de acetal, por ejemplo, con formaldehído, aldehídos de dimetiletilen-urea o reactivos que liberan aldehído como, por ejemplo, N,N'-dimetilol-N,N'-etilenurea y anhídridos mezclados de ácidos carboxílicos con ácidos di- o tribásicos como, por ejemplo, un anhídrido mezclado de anhídrido acético con ácido adípico. Este último compuesto y numerosas variantes del mismo pueden recuperarse bajo el término reticulación con ácido adípico. Como reactivos de reticulación también pueden considerarse otros agentes de reticulación conocidos por el experto en la materia; los reactivos indicados representan sólo una selección de productos químicos posibles.

La reticulación de los almidones iniciales puede efectuarse opcionalmente en un extrusor a por medio de una extrusión reactiva.

Los almidones reticulados de modo covalente, solubles en agua fría o capaces de hincharse en agua fría, pueden prepararse con o sin aglutinación previa, por ejemplo, mediante secado con rodillos, secado por aspersión o extrusión. Para un desarrollo óptimo de las propiedades de los almidones solubles en agua fría o derivados de almidón es importante el grado de digestión. Cuanto mayor sea el grado de digestión de los almidones reticulados de modo covalente que se emplean según la invención, tanto mejores serán las propiedades con respecto, por ejemplo, a la fuerza de adherencia, que pueden esperarse. Preferiblemente se usan almidones reticulados completamente digeridos según la invención; es decir, almidones que no exhiben o exhiben sólo unos pocos cruces de polarización, por ejemplo, bajo el microscopio de polarización o en el polarizador o dejan tras de sí muy poco residuo, es decir menos de 5 % en masa, sobre un tamiz. Además, el producto de almidón se introduce en el agua agitándose en la concentración correspondiente (i.S.) a 1500 rpm, durante 45 minutos, con un agitador de disco dentado. Para la determinación del residuo de tamiz se determina el peso vacío de un tamiz de acero inoxidable (Ø de aproximadamente 80 mm, tamaño de malla 250 µm). La cola mezclada lista es succionada a través del tamiz, es enjuagada posteriormente con agua hasta que la cola haya sido absorbida completamente a través del tamiz. El tamiz con residuos eventuales de la cola se pone sobre una cápsula de Petri de vidrio y se seca en una cabina de secado a 110 °C durante al menos 6 horas. Mediante pesaje diferencial se determina la cantidad exacta del residuo. Este residuo debe ascender a máximo 5 % del almidón empleado.

El almidón reticulado de modo covalente, empleado según la invención, o sus derivados no muestran al digerir y durante su uso subsiguiente en el adhesivo de polisacárido según la invención una formación de grumos, un desarrollo de polvo y una tendencia a segregarse y, por lo tanto, son capaces de transformarse de manera óptima durante la aplicación práctica después de introducirse agitándose en el agua.

Otras modificaciones químicas posibles de los almidones reticulados usados según la invención y de los almidones solubles en agua fría o capaces de hincharse en agua fría son, por ejemplo, eterificaciones o esterificaciones. Mientras no se defina nada diferente más adelante, los sustituyentes comprenden fracciones orgánicas hasta con 20, de preferencia hasta 15, principalmente hasta 10, en especial hasta 6, átomos de carbono. En lo sucesivo se describen algunas derivatizaciones que pueden proveerse solas o en combinación entre sí para otra derivatización de los derivados de almidón. El tipo de derivatización y la base de materia prima de los almidones usados (por ejemplo, almidón de patata rico en amilopectina o de maíz rico en amilopectina) están muy estrechamente relacionados con el área especial de empleo del producto respectivo. Los procedimientos para esto son conocidos *per se*. En especial ante mencionarse aquí las modificaciones en la suspensión y en la pasta; también son posibles las derivatizaciones secas y la modificación por medio de procedimientos de extrusión.

Por la bibliografía se conoce una gran cantidad de derivados cuya preparación se encuentra bien recopilada, entre otras, en la obra "Starch: Chemistry and Technology", R.L. Whistler, capítulo X y XVII, 1984, y en "Modified Starches: Properties and Uses", editado por O.B. Wurzburg, capítulo 2-6, y 9-11, CRC Press, 1986. En general, en los derivados de almidón se distingue entre éteres de almidón y ésteres de almidón. Además, es posible diferenciar entre derivados de almidón no iónicos, aniónicos, catiónicos y/o anfóteros, así como también hidrófugos, los cuales pueden prepararse tanto mediante una derivatización en suspensión, pasta, semiseca o seca, así como también mediante una derivatización en disolventes orgánicos.

Bajo la modificación aniónica y no iónica del almidón se agrupan aquellos derivados en los cuales los grupos hidroxilo libres del almidón se sustituyen por agrupaciones aniónicas o no iónicas.

La derivatización aniónica y no iónica puede realizarse teóricamente de dos maneras:

a) la modificación se efectúa de manera que se llega a la esterificación. Como agentes de modificación sirven ácidos inorgánicos u orgánicos, con diferentes valencias, generalmente divalentes, o bien sales de estos, o bien ésteres de estos, o bien anhídridos de estos. Por lo tanto, son adecuados, entre otros, los siguientes ácidos (su enumeración es sólo a manera de ejemplo): ácido o-fosfórico, ácido m-fosfórico, ácido polifosfórico, varios ácidos sulfúricos, diferentes ácidos silícicos, los más diversos ácidos bóricos, ácido acético, ácido oxálico, ácido succínico y sus derivados, ácido glutárico, ácido adípico, ácido ftálico, ácido cítrico, etc. También pueden usarse ésteres o anhídridos mezclados. En el caso de la esterificación del almidón, esta puede efectuarse varias veces de modo que puedan prepararse, a manera de ejemplo, ésteres de ácido fosfórico de dialmidón. El almidón empleado según la invención es en este caso, de preferencia, el producto de una esterificación con ácidos mono-, di- o tricarbónicos con una cadena de alquilo que tiene 1 a 30 átomos de carbono o un carbamato; de manera particularmente preferida es acilado, tal como succinilado, octenilsuccinilado, dodecilsuccinilado o acetilado.

b) la modificación se efectúa de manera que se llegue a una esterificación. En este caso particularmente se prefieren si el almidón empleado según la invención es él mismo un almidón de éter de metilo, etilo, hidroxietilo, hidroxipropilo, hidroxibutilo, carboximetilo, cianoetilo, carbamoiletilo o una mezcla de los mismos.

De esta manera, por ejemplo, el almidón resultante es sustituido de modo primario o adicional con fosfato, fosfonato, sulfato, sulfonato o grupos carboxilo. Esto se logra, por ejemplo, mediante reacción del almidón con ácidos halógeno-carbónicos, sulfonatos de clorohidroxialquilo o fosfonatos de clorohidroxialquilo.

Bajo modificación catiónica de los almidones se recopilan aquellos derivados donde una carga positiva se introduce en el almidón mediante sustitución. Los procedimientos de cationización se efectúan con grupos amino, imino, amonio, sulfonio o fosfonio. Los procedimientos para la preparación de almidones cationizados están descritos, por ejemplo, por D.B. Solareck: Cationic Starches, en el libro de O.B. Wurzburg (editores): Modified Starches: Properties and Uses, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida (1986), páginas 113-130. Tales derivados catiónicos contienen de modo preferido grupos que contienen nitrógeno, principalmente aminas primarias, secundarias, terciarias y cuaternarias, o bien grupos sulfonio y fosfonio, que están unidos por medio de enlaces de éter o de éster. Se prefiere el empleo de almidones cationizados que contienen grupos amonio terciarios y cuaternarios cargados de modo electropositivo.

Los almidones anfóteros representan otro grupo. Estos contienen grupos tanto aniónicos, como también catiónicos, por lo cual sus posibilidades de aplicación son muy específicas. En su mayoría son almidones catiónicos que se modifican adicionalmente por medio de grupos fosfato, grupos carboximetilo o mediante grupos xantatos. Una representación para la preparación de tales productos se describe igualmente por D.B. Solareck: Cationic Starches, en el libro de O.B. Wurzburg (editor): Modified Starches: Properties and Uses, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida (1986), páginas 113-130.

En el caso de los ésteres se distingue entre ésteres simples de almidón y ésteres mezclados de almidón, en cuyo caso el o los sustituyentes del éster puede(n) ser de tipo diferente: en la fracción de éster RCOO- la fracción R puede ser una fracción de alquilo, arilo, alqueno, alcarilo o aralquilo con 1 a 20 átomos de carbono, de preferencia 1 a 17 átomos de carbono, de modo preferido con 1 a 6 átomos de carbono. Estos productos incluyen los derivados acetato (preparado a partir de acetato de vinilo o anhídrido acético), propionato, butirato, estearato, ftalato, succinato, oleato, maleinato, fumarato y benzoato.

Las esterificaciones se efectúan en su mayor parte mediante reacción con óxidos de alqueno (hidroxialquilación) que contienen 1 a 20 átomos de carbono, de preferencia 2 a 6 átomos de carbono, principalmente 2 a 4 átomos de carbono, principalmente mediante el uso de óxido de etileno y de propileno. Sin embargo, también pueden prepararse usarse ésteres de metilo, carboximetilo, cianoetilo y carbamoilo. Como ejemplos de una carboxialquilación pueden mencionarse la reacción de almidón con ácido monocloroacético o sus sales. Además, pueden mencionarse de modo especial reactivos de esterificación de efecto hidrófugo tales como éteres de glicidilo o epóxidos. La longitud de la cadena de alquilo de los reactivos mencionados se encuentra entre 1-20 átomos de carbono; además, también son posibles los éteres aromáticos de glicidilo.

Como ejemplo de una derivatización con éteres de glicidilo pueden mencionarse éteres de o-cresol-glicidilo, éteres de polipropileno-diglicol-glicidilo, éteres de ter-butilfenilglicidilo, éteres de etilhexil-glicidilo, éteres de hexanodiol-glicidilo y éteres de ácido neodecanoico-glicidilo.

Otra posibilidad de alquilación consiste en la alquilación por medio de haluros de alquilo, por ejemplo, mediante cloruro de metilo, carbonatos de dialquilo, por ejemplo, carbonato de dimetilo (DMC) o sulfatos de dialquilo, por ejemplo, sulfato de dimetilo.

El grado de sustitución MS (sustitución molar: mol de sustituyente /mol de unidad de glucosa) es de preferencia al menos 0,0001, 0,001, 0,01, 0,02, 0,03, 0,04, o al menos 0,05, 0,06, 0,07, 0,08, o 0,09, del modo más preferible de al menos 0,1, y hasta 3,0, 2,0, 1,0, 0,8, 0,75, 0,7 o hasta 0,6. El grado de sustitución DS (degree of substitution: mol de sustituyente (directamente enlazado a la unidad de glucosa)/mol de unidad de glucosa) se encuentra de preferencia entre 0,001 y 3,0, preferiblemente entre 0,05 y 0,5.

Los almidones usados para las esterificaciones, eterificaciones y reticulaciones y también los almidones químicamente no modificados pueden templarse además mediante modificaciones térmicas-físicas (en suspensión) o inhibirse (reacción en seco o semiseco).

5 Los almidones también pueden modificarse por medio de reactivos con efecto hidrófugo. Los almidones hidrófugos esterificados se obtienen en este caso sí los reactivos hidrófugos contienen como grupo funcional un haluro, un epóxido, un glicidilo, una hidrina de halógeno, un ácido carboxílico o un grupo amonio cuaternario. Para almidones hidrófugos esterificados, el reactivo hidrófugo contiene generalmente un anhídrido. Las reacciones mencionadas también pueden transcurrir en este caso en presencia de un tensioactivo. Un almidón también puede volverse hidrófugo por medio de una mezcla de un almidón o de un derivado de almidón con ésteres de ácido graso. Según la
10 invención, el derivado de almidón se vuelve hidrófugo principalmente con un grado de derivatización de la conversión a hidrófugo como se ha indicado antes para la sustitución, de preferencia entre MS de 0,01 a 0,1. Todas las modificaciones mencionadas del almidón pueden lograrse no solamente mediante reacción de almidones nativos, sino también pueden emplearse formas degradadas. Las operaciones de degradación pueden efectuarse de manera mecánica, térmica, termoquímica o enzimática. De esta manera, el almidón puede modificarse no solamente
15 estructuralmente; los productos de almidón también pueden hacerse solubles en agua fría o capaces de hincharse en agua fría (por ejemplo, dextrinización y extrusión).

Finalmente, el almidón también puede estar presente en forma de un polímero insertado o un copolímero insertado como, por ejemplo, con productos del grupo de los polialcoholes vinílicos, acrilamidas o monómeros y polímeros a base de hidrocarburos. En tal caso, el (co)-polímero insertado/almidón puede presentarse preferiblemente en forma
20 de polímero en emulsión.

Tal como ya se ha mencionado antes, para elevar el contenido de sólidos, el adhesivo de polisacárido usado según la invención, en calidad de segundo componente de almidón, puede mezclarse con un almidón degradado, de preferencia muy degradado, el cual es de preferencia soluble en agua fría o capaz de hincharse en agua fría. Para esto se toman en consideración almidones degradados de modo oxidativo, ácido y termomecánico, de preferencia
25 dextrinas, maltodextrinas y almidones modificados de modo enzimático, así como combinaciones de los productos mencionados. El almidón degradado presenta de preferencia una alta solubilidad en agua; principalmente al menos 75 % en masa, en formas particulares de realización al menos 85 % en masa, de modo especialmente preferido al menos 95 % en masa del almidón son solubles a 25 °C.

30 Las dextrinas son productos de almidón (muy) degradados o disociados de modo hidrolítico. En la formación de dextrinas el almidón se disocia en pequeños fragmentos poliméricos mediante calor y tratamiento con ácido, los cuales, dado el caso, pueden re-polimerizarse para dar lugar a polímero altamente ramificado con tamaño medio. Dependiendo del tratamiento variado con ácido y con calor, se distinguen las dextrinas blancas y las dextrinas amarillas. Las maltodextrinas se forman gracias a la degradación enzimática de almidón con amilasas. Dependiendo del tipo de amilasa se obtienen diferentes productos. Gracias a la disociación hidrolítica del almidón en fragmentos
35 más pequeños se eleva la fracción de extremos reductores y, por lo tanto, el valor de DE. En contraposición al almidón, las dextrinas habitualmente son solubles en agua. No obstante, en las dextrinas también puede ocurrir una retrogradación en caso de una conservación líquida prolongada, el cual es principalmente el caso de altas concentraciones.

40 Por almidón enzimáticamente modificado se entiende un almidón tratado con una enzima de ramificación el cual se caracteriza por un alto grado de ramificación (4-12 % en masa), una estrecha distribución de masa molar (PDI = 1-5) y un bajo valor de DE (< 1).

Los generadores de espuma empleados según la invención comprenden sustancias tensioactivas seleccionadas del grupo que comprende tensioactivos aniónicos, catiónicos, anfóteros o no iónicos, así como mezclas de los mismos.

45 Ejemplos típicos de tensioactivos aniónicos son jabones, sulfonatos de alquilo-benceno, sulfonatos de alcano, sulfonatos de olefina, sulfonatos de éter alquílico, sulfonatos de éter de glicerina, sulfonatos de ésteres de α -metilo, ácidos sulfo grasos, sulfatos de alquilo, sulfatos de éter de alcohol graso, sulfatos de éter de glicerina, sulfatos de éteres hidroxi-mixtos, sulfatos de (éter de) monoglicérido, sulfatos de (éter de) amida de ácido graso, sulfosuccinatos de mono- y dialquilo, sulfotriglicéridos, jabones de amida, ácidos éter-carboxílicos de amida y sus sales, isotionatos de ácido graso, sarcosinatos de ácido graso, tauridas de ácido graso, N-acilaminoácidos como, por ejemplo,
50 lactilatos de acilo, tartratos de acilo, glutamatos de acilo, aspartatos de acilo, sulfatos de alquil-oligoglucósido, condensados de ácido graso-proteína y fosfatos de (éter de) alquilo.

Ejemplos típicos de tensioactivos catiónicos son sales cuaternarias de amonio y los derivados cuaternizados de ésteres de polialcanolaminas, así como también sales cuaternarias de alquilofosfonio.

55 Ejemplos de tensioactivos anfóteros son óxidos de alquilamina, betaínas de alquilo, sulfobetaínas de alquilo (sultaínas), amidoalquilbetaínas, glicinatos de alquilo, carboxiglicinatos de alquilo, anfoacetatos de alquilo, anfopropionatos de alquilo, anfoglicinatos de alquilo, alquilamidopropilbetaínas, alquilamidopropil- e hidroxisultaínas. Tensioactivos anfóteros particularmente preferidos son óxidos de alquilamina, sulfobetaínas de alquilo (sultaínas),

anfoglucosaminatos de alquilo, anfoacetatos de alquilo tales como coco-monoanfoglucosaminatos de sodio, o coco-diananfoglucosaminatos de sodio y alquilamidopropilbetaínas como cocoamidopropilbetaína.

5 Ejemplos específicos de tensioactivos no iónicos son trimetilolpropano alcoxilado, 1,2,3-trihidroxi-hexano alcoxilado, pentaeritritol alcoxilado, sorbitol alcoxilado, ésteres alcoxilados de glicerina y ácido graso, ésteres alcoxilados de trimetilolpropano-ácido graso, ésteres alcoxilados de 1,2,3-trihidroxi-hexano-ácido graso, ésteres alcoxilados de pentaeritritol-ácido graso, ésteres alcoxilados de sorbitol-ácido graso, éteres de alcohol graso poliglicol, éteres de alquilfenol poliglicol, ésteres de ácido graso poliglicol, éteres de amida de ácido graso-poliglicol, éteres de amina graso poliglicol, poli glicósidos de alqu(en)ilo opcionalmente oxidados de manera parcial o derivados de ácido glucurónico, glucamidas de ácido graso-N-alquilo, hidrolizados de proteína, ésteres de poli-ácido graso, ésteres de azúcar, poliglucósidos de alquilo, ésteres de sorbitán, polisorbatos y alcanolamidas, incluidas alcanolamidas alcoxiladas y alcanolamidas de ácido alquil-éter carboxílico, , así como copolímeros en bloque de óxido de propileno con óxido de etileno y mezclas de los mismos.

10 El generador de espuma que se emplea en la presente invención se emplea de preferencia en una cantidad de 0,05 a 20 % en masa y de preferencia a 0,2 a 5 % en masa, con respecto a la suspensión acuosa, no espumada del adhesivo.

15 Los adhesivos de polisacáridos según la invención pueden comprender, además, sustancias complementarias o de relleno, aditivos, sales, componentes de tampón o biocidas. Tales aditivos o materiales de relleno pueden emplearse principalmente para el ajuste fino de la viscosidad, del contenido de sólidos, de la estabilidad, de la fuerza de adhesión, de la reología, de la tasa de secamiento, de la flexibilidad, así como de la resistencia al agua y a los hongos.

- 20 a) agentes de relleno: caolín, silicatos, carbonato de calcio, creta, talco, carbonato de magnesio, microsílíce, fibras y similares,
- 25 b) aditivos modificadores de reología, influyen en la dilución de cizallamiento o el espesamiento de cizallamiento, así como la estabilidad de la espuma: coloides inorgánicos (filosilicatos, bentonitas, montmorillonita, caolín, ...), aditivos asociativos de reología (poliuretanos, polioles de poliéter, poliacrilatos...), acrilatos capaces de hincharse con álcali, péptidos y proteínas, silicatos, urea, xantano, caseína, alginato, éteres de celulosa, carragenano, guar, hidrocoloides, silicatos de sodio y potasio y similares,
- c) agentes de dispersión: poliacrilatos, poliacrilatos hechos hidrófugos y similares,
- d) preservantes (fungicidas, biocidas, bactericidas): BIT, MIT, CIT, sorbatos y similares,
- 30 e) productos reguladores de humedad o plastificantes: nitrato de sodio, urea, azúcar, alcoholes de azúcar, glucosa, sorbitol, alcoholes polihídricos (glicoles y similares), cloruro de calcio, cloruro de zinc y similares,
- f) colorantes, pigmentos: dióxido de titanio y similares,
- g) aditivos antiestáticos,
- h) agente adherente: acrilato, dextrina, resinas y similares,
- 35 i) agentes de reticulación: ácido bórico (bórax), sales de zirconio, aluminatos de sodio y similares,
- j) agentes de humectación y tensioactivos,
- k) poliacetato de vinilo, polialcohol vinílico, polvos de dispersión y similares,
- l) agentes de resistencia a la humedad: resinas de formaldehído, resinas de epíclorhidrina, poliiminas y similares, así como
- 40 m) además: silicatos de sodio y de potasio, ceras, sales, antioxidantes, aromatizantes, antiespumantes y otros aditivos que se emplean aquí de manera típica.

45 Otra forma preferida de realización de la presente invención se refiere al uso de almidón reticulado de forma covalente en calidad de aglutinante en un adhesivo de polisacárido como se ha descrito anteriormente, así como al uso de almidón reticulado de modo covalente en calidad de aglutinante conjuntamente con un generador de espuma en una espuma adhesiva.

La presente invención se definirá ahora por medio de los siguientes ejemplos a los cuales, sin embargo, esta no debe restringirse.

Abreviaturas y materiales usados:

VKS: almidón capaz de hincharse en frío, reticulado de modo covalente

AS: almidón degradado

Tabla 1: Descripción de los productos de almidón usados

VKS 1	Almidón de patata reticulado capaz de hincharse en frío (Solvicol GP45+, AVEBE)
VKS 2	Almidón de maíz reticulado capaz de hincharse en frío (Tackidex O36SP, Roquette)
VKS 3	Almidón de maíz reticulado extrudido, bajo grado de reticulación (preparado como se indica en lo sucesivo)
VKS 4	Almidón de maíz reticulado extrudido, grado de reticulación más alto (preparado como se indica en lo sucesivo)
VKS 5	Almidón de patata reticulado extrudido (preparado como se indica en lo sucesivo)
AS 1	Maltodextrina DE6 (Agenamalt 20.226, AGRANA)
AS 2	Dextrina amarilla (Dextrina 20.921, AGRANA)
AS 3	OSA Dextrina modificada (Mira CAP, Tate&Lyle)

Preparación de las espumas adhesivas:

5 La preparación de las colas se efectuó mediante cizallamiento de los almidones en concentraciones definidas con un dispositivo para disolver durante 45 minutos a 1500 rpm en agua. La concentración de las colas se encontró en este caso entre 15 y 43 % en masa. A continuación, a las colas se agregaron 2 % en masa de generador de espuma (Simulsol SL 826 de Seppic en calidad de tensioactivo no iónico o Hostapur OS de Clariant como tensioactivo aniónico, así como otros tensioactivos descritos en la tabla 8) y las colas fueron espumadas en un mezclador manual durante 2 minutos a la velocidad 5. Como alternativa, el generador de espuma se encontraba presente conjuntamente con el o los almidones en forma de una mezcla previa; dicha mezcla previa fue sometida a cizallamiento en el agua y a continuación fue espumada.

10 Se determinaron la densidad de espuma, la viscosidad Brookfield (máximo hasta 10000 mPas) y la fuerza de adherencia (máximo hasta 180 s) de los adhesivos espumados.

Determinación de la viscosidad

15 La espuma preparada según el procedimiento antes descrito puede usarse directamente para determinar la viscosidad. Esta fue determinada con ayuda de un viscosímetro Brookfield-RV (DVII+ viscosímetro) a temperatura ambiente y un número de revoluciones de 100 rpm con el husillo 4 o 5. Las mediciones tuvieron lugar directamente después de la preparación de la espuma adhesiva. Por encima de los valores de medición de 10000 mPas ya no se determinó la viscosidad. El intervalo óptimo se encuentra entre 2500 y 8000 mPas.

20 Determinación de la fuerza de adhesión

25 Se colocó un rascador manual con el grosor de capa de 60 µm sobre la superficie externa de un papel para bolsa (SE BL 90 g/m²) cargado con espuma adhesiva (véase la preparación antes) y se pasó sobre el papel. Ahora se colocó una segunda tira de papel con el lado interno del papel sobre esta. El papel combinado de esta manera se quitó con la mano plana y una vez más se quitó de igual manera sobre el lado reverso. Las fibras de papel pegadas se quitaron ahora a mano, una de otra, lentamente parte por parte (de modo ligeramente brusco) hasta que se observó una completa ruptura de las fibras (sobre toda la anchura de la pegadura). Este momento representa la velocidad de pegadura y se indica en segundos, en cuyo caso se forma un valor medio a partir de al menos 3 mediciones. Si después de 180 segundos no pudo observarse una pegadura, se suspendió la medición. Un muy buen valor se encuentra en < 80 s; el intervalo óptimo se encuentra a fuerzas de adherencia < 60 s.

30 Determinación de las densidades de espuma

Exactamente 20 ml de la espuma fueron envasados en un cilindro de medición tarado, fue anotado el peso y con base en esto se realizó el cálculo de la densidad de la espuma en g/ml. Buenas densidades de espuma se encuentran por debajo de 0,6 g/ml (disección de la densidad).

Preparación de los almidones reticulados de modo covalente, hinchados en frío:

35 14,8 kg de agua se colocan en un recipiente de 100 l y se suspenden 11,5 kg de almidón (Maisita 21.000 o Stärkina 20.000, AGRANA Austria; 10 kg de sustancia). La suspensión se ajusta a un pH de 11,3 con NaOH al 2 % (Donau Chemie, Austria). Después se transfiere la suspensión a un reactor y se calienta a 35 °C. Para VKS 3 se agregaron 44 g de epiclorhidrina, para VKS 4 se agregaron 88 g de epiclorhidrina (Sigma, Alemania) y para VKS 5 se agregaron 64 g de oxícloruro de fósforo (Sigma, Alemania). Después de 16 horas (VKS 3 y VKS 4) o de 1 hora (VKS 5) de tiempo de reacción la suspensión es centrifugada, se lava con 150 l de agua y se seca con un secador rotatorio instantáneo (Anhydro A/S, compañía Anhydro, Dinamarca). El almidón seco fue extrudido a continuación con un extrusor de husillo doble (TSK-30/28D, Theysohn, Alemania).

Resultados:

Experimentos con almidones reticulados de modo covalente y degradados:

En la tabla 2 se encuentran representados los experimentos para espumar los almidones puros, reticulados de modo covalente, hinchados en frío, así como los almidones puros degradados. Además de generador de espuma estándar Simulsol SL826, también fue usado en forma líquida el generador de espuma Hostapur OS. Las concentraciones de los almidones reticulados se seleccionaron de manera que las colas no espumadas tuvieron una viscosidad en el intervalo de aproximadamente 1500 a 2500 mPas (viscosidad Brookfield, 25 °C, 100 rpm).

Tabla 2: Resultados de la investigación de las espumas adhesivas

Base de almidón	Generador de espuma	Concentración [%]	Viscosidad [mPas]	Densidad de espuma [g/ml]	Fuerza de adherencia [s]
VKS 1	Simulsol	20	4200	0,4	40
VKS 1	Hostapur	20	7510	0,5	39
VKS 2	Simulsol	27	5070	0,5	45
VKS 3	Simulsol	25	3690	0,4	125
VKS 4	Hostapur	20	1488	0,4	56
VKS 5	Simulsol	17	6160	0,5	64
VKS 5	Hostapur	15	7420	0,6	48
AS 1	Simulsol	43	5840	0,4	> 180
AS 2	Simulsol	43	3410	0,3	> 180

Las densidades de espuma de las espumas adhesivas se encontraron en un intervalo de 0,3- 0,5 g/ml, de manera correspondiente a una reducción de la densidad de los adhesivos en al menos la mitad. La fuerza de adhesión de los almidones VKS 1, 2 y 5 fue muy buena, VKS 3 mostró en estado espumado una fuerza de adherencia todavía aceptable; los almidones degradados AS 1 y AS 2 no mostraron fuerza de adherencia.

Experimentos con mezclas VKS y AS:

Para introducir tan poca agua como sea posible en el sistema, el contenido de sólidos de las colas debe encontrarse tan alto como sea posible. Esto puede lograrse agregando a la mezcla almidones degradados. En la tabla 3 se representan las mezclas del almidón reticulado VKS 5 con el almidón degradado AS 1. Con la cantidad creciente de almidón reticulado aumentó la viscosidad, a partir de una cantidad de adición de 60 % en masa de almidón reticulado está ya no era medible. La densidad de los adhesivos pudo reducirse ostensiblemente mediante el espumado; a partir de una adición de 40 % en masa de VKS 5 se encontraron buenas fuerzas de adherencia. También con el generador de espuma Hostapur pudieron lograrse buenas densidades de espuma y fuerzas de adherencia. Con la dextrina tostada AS 2, la espuma mostró una viscosidad un poco más alta y una adherencia un poco más lenta (cf. la tabla 4).

Tabla 3: Resultados de las espumas adhesivas con mezclas con VKS 5 y AS 1 a 35 % en masa de FSG

Fracción VKS 5 [%]	Generador de espuma	Viscosidad [mPas]	Densidad de espuma [g/ml]	Fuerza de adherencia [s]
10	Simulsol	2332	0,3	> 180
20	Simulsol	2848	0,3	> 180
30	Simulsol	3790	0,4	> 180
40	Simulsol	6120	0,4	50
50	Simulsol	6920	0,4	47
60	Simulsol	> 10000	0,5	35
30	Hostapur	3480	0,4	52
40	Hostapur	4840	0,5	36

Tabla 4: Resultados de las espumas adhesivas con mezclas con VKS 5 y AS 2 a 35 % en masa de FSG

Fracción VKS 5 [%]	Generador de espuma	Viscosidad [mPas]	Densidad de espuma [g/ml]	Fuerza de adherencia [s]
50	Hostapur	7800	0,6	80

Un cuadro similar se mostró también en el caso de mezclas de almidón reticulado VKS 4 con AS 1. A partir de una adición de 30 % en masa de almidón reticulado, extrudido VKS 4 pudieron determinarse buenas viscosidades y fuerzas de adherencia a una FSG de 35 % en masa. También con el generador de espuma Hostapur las espumas adhesivas mostraron buenas propiedades.

Tabla 5: Resultados de las espumas adhesivas con mezclas de VKS 4 y AS 1 a 35 % en masa de FSG

Fracción VKS 4 [%]	Generador de espuma	Viscosidad [mPas]	Densidad de espuma [g/ml]	Fuerza de adherencia [s]
10	Simulsol	3476	0,3	> 180
20	Simulsol	2300	0,3	> 180
30	Simulsol	1600	0,5	68
40	Simulsol	2756	0,5	66
50	Simulsol	3145	0,6	64
60	Simulsol	6460	0,6	73
40	Hostapur	2000	0,5	52
50	Hostapur	2960	0,5	51

Tabla 6: Resultados de las espumas adhesivas con mezclas de VKS 4 y AS 1 a 43 % en masa de FSG

Fracción VKS 4 [%]	Generador de espuma	Viscosidad [mPas]	Densidad de espuma [g/ml]	Fuerza de adherencia [s]
10	Simulsol	2580	0,6	39
20	Simulsol	2136	0,6	57
30	Simulsol	2256	0,5	47
40	Simulsol	4000	0,8	39
50	Simulsol	8840	0,9	49
60	Simulsol	> 10000	1,0	45

5 Para elevar aún más la concentración de las colas fue necesario emplear otro almidón reticulado, VKS 3. Tal como se representa en la tabla 7, pudieron realizarse concentraciones de 43 % en masa. La mezcla de VKS 3 y AS 1 mostró a partir de una fracción de 30 % en masa de almidón reticulado fuerzas de adherencia muy mejoradas a la vez que buenas viscosidades de espuma.

Tabla 7: Resultados de las espumas adhesivas escuelas de VKS 3 y AS 1 a 43 % en masa de FSG

Fracción VKS 3 [%]	Generador de espuma	Viscosidad [mPas]	Densidad de espuma [g/ml]	Fuerza de adherencia [s]
10	Simulsol	5230	0,5	> 180
20	Simulsol	5480	0,4	> 180
30	Simulsol	5750	0,5	32
40	Simulsol	6380	0,5	31
50	Simulsol	7350	0,4	39
60	Simulsol	9530	0,5	42
20	Hostapur	2540	0,6	35
40	Hostapur	1364	0,7	42
60	Hostapur	7670	0,9	29

10 En la tabla 8 se representan los resultados de los experimentos con otros tensioactivos diferentes al generador de espuma. Los experimentos muestran que un amplio espectro de tensioactivos es adecuado en calidad de generadores de espuma para las espumas adhesivas.

Tabla 8: Resultados de las espumas adhesivas con mezclas de VKS 3 y AS 1 con diferentes generadores de espuma

Generador de espuma	Firma	Concentración [%]	Viscosidad [mPas]	Densidad de espuma [g/ml]	Fuerza de adherencia [s]
Genapol LRO	Clariant	43	4750	0,55	41
Oxidet DM4	KAO Chemical	43	6000	0,34	40
Daclor 27-20-23	Sasol	43	7800	0,56	80
Polystep B19	Stepan	43	7810	0,77	39
TEGO Betain F50	Evonic	43	7400	0,34	39
Dowfax 2A1	DOW	43	6600	0,58	50
Stokal STA	Bozzetto	40	3660	0,75	49
Orpil BE	Orpil	40	3712	0,54	45
Hydriosul Betain	Hydrior	40	3840	0,61	36
Betadet HR	KAO Chemical	40	3312	0,62	40

Experimentos comparativos:

5 En la publicación WO 2002/00804 y las patentes US 6,280,514 B1 y US 6,280,515 B1 ya se habían descrito espumas adhesivas a base de dextrinas tostadas. En la tabla 9 se representan las propiedades de estas espumas adhesivas. Las mezclas A y C de la patente estadounidense 6,280,514 B1 mostraron espumas claramente de alta viscosidad que no se emplean en la práctica. Además, la mezcla A no pudo esfumarse bien. Además, las mezclas contienen bórax el cual ha sido clasificado como tóxico y proporciona solamente una reticulación reversible del almidón y/o los productos de almidón empleados. Si se elimina bórax de la formulación se logran viscosidades más bajas, aunque, por otra parte, no se proporciona un efecto de pegadura.

10 Las mezclas A-C de la patente US 6,280,515 B1 no muestran una fuerza suficiente de adherencia; además, ni la mezcla A, ni tampoco la mezcla C pudieron espumarse.

Tabla 9: Resultados de los experimentos comparativos

		Base de almidón	Concentración [%]	Viscosidad [mPas]	Densidad de espuma [g/mL]	Fuerza de adherencia [s]
WO 02/00804	Cola A	AS 2	63	> 10000	1,0	59
WO 02/00804	Cola C	AS 3	63	> 10000	0,6	45
WO 02/00804	Cola A*	AS 2	61	2300	0,9	> 180
WO 02/00804	Cola C*	AS 3	55	1440	0,5	> 180
WO 02/00804 US 6,280,515 B1	Cola A	AS 2	33	78	1,0	> 180
US 6,280,515 B1	Cola B	AS 3	33	1400	0,3	> 180
	Cola C	AS 2 / AS 3	33	173	1,0	> 180

* Formulación sin bórax

REIVINDICACIONES

- 5 1. Uso de un adhesivo de polisacárido que contiene almidón soluble en agua fría o capaz de hincharse en agua fría, completamente digerido, reticulado de modo covalente, en calidad de aglutinante, conjuntamente con un generador de espuma que se selecciona del grupo que comprende tensioactivos aniónicos, catiónicos, anfóteros o no iónicos, así como mezclas de los mismos, para la preparación de una espuma adhesiva.
- 10 2. Uso según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la concentración del almidón reticulado de modo covalente en el adhesivo de polisacárido se selecciona de modo que una suspensión acuosa, no espumada del adhesivo presente una viscosidad en el intervalo de aproximadamente 1000 a 4000 mPas, de preferencia en el intervalo de aproximadamente 1500 a 2500 mPas (viscosidad Brookfield, 25 °C, 100 rpm).
- 15 3. Uso según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** no más de un 70 % en masa del almidón reticulado es reemplazado por almidón degradado, de preferencia no más de un 60 % en masa, de modo particularmente preferido no más de un 50 % en masa.
4. Uso según la reivindicación 3, **caracterizado porque** el almidón degradado se selecciona del grupo que comprende dextrinas, maltodextrinas y almidones enzimáticamente modificados, así como combinaciones de los mismos.
- 20 5. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** una suspensión acuosa no espumada que contiene el adhesivo de polisacárido presenta un contenido de sólidos de más de un 15 % en masa, de preferencia más de un 20 % en masa de la suspensión, aún más preferiblemente más de un 30 % en masa, de modo particularmente preferido más de un 35 % en masa, de modo principalmente preferido más de un 40 % en masa.
6. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** se espuma una suspensión acuosa del adhesivo de polisacárido.