



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 327 879**

51 Int. Cl.:
C09J 103/12 (2006.01)
C09J 103/14 (2006.01)
C08B 35/00 (2006.01)
C08B 31/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **99890313 .2**
96 Fecha de presentación : **30.09.1999**
97 Número de publicación de la solicitud: **0990687**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.04.2000**

54 Título: **Adhesivo y precursor de adhesivo.**

30 Prioridad: **01.10.1998 AT 1636/98**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
04.11.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
04.11.2009

73 Titular/es: **Südzucker Aktiengesellschaft
Mannheim/Ochsenfurt
Maximilianstrasse 10
68165 Mannheim, DE**

72 Inventor/es: **Wastyn, Marnik Michel;
Kozich, Martin y
Grüll, Dietmar**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 327 879 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 y precursor de adhesivo.

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un precursor de adhesivo en polvo basado en almidón de amilopectina, dado el caso en combinación con uno o varios aditivos usuales, como mejoradores reológicos, agentes antiespumantes, estabilizadores, agentes conservantes y/o otros adhesivos o precursores de adhesivo que no se basan en almidón.

10 La elección y cantidad de los aditivos citados se rige en primera instancia por el uso previsto del adhesivo, debiendo prestarse atención a que las mejoras deseadas no se consigan con menoscabo de otras propiedades. De este modo, por ejemplo, la adición de emulsionantes tensioactivos, que se podría prever en muchos casos como sugerido, no es indeseable para adhesivos basados en almidón ya que tales emulsionantes influyen negativamente en las propiedades adhesivas del compuesto.

Con precursores de adhesivo se entienden todas las sustancias en polvo que se procesan mediante agitación con agua dando los adhesivos acabados.

20 Antecedentes de la invención

El almidón es un producto natural vegetal. Se compone esencialmente de un polímero de glucosa que representa en general una composición de dos componentes, a saber amilopectina y amilosa. Por su parte estos no son sustancias unitarias, sino que son mezclas de polímeros con distintos pesos moleculares. La amilosa se compone esencialmente de polisacáridos no ramificados, en los que la glucosa está presente en enlace alfa-1,4. La amilopectina por el contrario es un polímero de glucosa fuertemente ramificado en el que las unidades de glucosa están contenidas además de en los enlaces alfa-1,4 en los lugares de ramificación en enlace 1,6.

Los almidones naturales tienen por lo general un contenido de amilosa del 15% al 30%; sólo variedades de maíz del tipo ceroso dan un almidón que se compone casi exclusivamente de amilopectina. El campo de aplicación de este almidón, el denominado almidón de maíz ceroso, se encuentra sobre todo en el sector de la alimentación. Aquí se estima como hecho especialmente demostrado que el almidón sin amilosa da con la pre-gelatinización hebras de tamaño muy pequeño y por tanto da lugar a una mejor sensación en la boca. También se ha demostrado que el almidón de amilopectina muestra pocas evidencias de retrodegradación, es decir, menos facilidad para la reconstitución de las cadenas ya separadas que un almidón rico en amilosa.

La producción de maíz ceroso es poco significativa económicamente o bien imposible en países con clima frío o templado como en Austria, Alemania, Bélgica, los Países Bajos, Gran Bretaña, Polonia y similares. Por tanto no se pudo conseguir maíz ceroso en estas regiones por motivos de costes.

40 Por contra una fuente de almidón usual en estos países es la patata. En relación con el almidón de cereales, el almidón de patata contiene una menor cantidad de lípidos y proteínas y una cantidad relevante de grupos éster de fosfato.

45 Se conocen procedimientos para reducir el contenido en amilosa de almidón por vía química. No obstante el gasto para tal fin es considerable y se puede asumir sólo si es viable desde el punto de vista económico.

Mediante la modificación genética de la patata conseguida exitosamente en los últimos tiempos con el fin de obtener un almidón sin amilosa se pudo producir de forma asequible un nuevo tipo de almidón, conociéndose poco sobre sus propiedades y campos de aplicación así como sobre la aplicabilidad industrial del mismo debido a que hasta ahora sólo se disponía de pequeñas cantidades. Por tanto cuando se evoca en el estado de la técnica general actual almidón rico en amilopectina, se trata prácticamente siempre de almidón de maíz ceroso, en casos raros también de otros almidones de cereales cerosos que se obtuvieron a partir de mutantes de plantas de cultivo usuales.

55 El almidón es un material de partida ampliamente extendido para adhesivos. Con adhesivos se entiende sustancias no minerales según la norma DIN 16920, que unen piezas juntadas mediante adhesión de superficies y resistencia interna. El adhesivo es un concepto general e incluye otros términos habituales que se eligieron según puntos de vista físico, químico o industrial como cola, engrudo, adhesivo de dispersión, adhesivo de contacto o masa autoadhesiva entre otros muchos.

60 El campo de aplicación de adhesivos que contienen almidón se extiende desde el amplio uso industrial hasta los adhesivos del día a día, requiriéndose frecuentemente almidones ricos en amilopectina, ya que estos muestran frente a los almidones que contienen amilosa una mejor estabilidad de viscosidad a largo plazo, al mismo tiempo que buen poder adhesivo. Por otro lado hay también múltiples casos donde se ha evidenciado el almidón rico en amilasa como ventajoso frente al almidón de amilopectina.

Se encuentra bibliografía general para el tema de adhesivos, entre otros, en "Starch, Chemistry and Technology", publicado por R. L. Whistler, J. N. Bemiller y E. F. Paschall, 1984, Academic Press, Inc., 2ª edición, páginas 593-610,

ES 2 327 879 T3

en "Starch and its Modifications", de M.W. Rutenberg, capítulo 22, páginas 22-63, también en "Handbook of Water-Soluble Gums and Resins", de R.L. Davidson, MacGraw Hill Book Co. (1980).

5 Por lo general se usa el almidón en forma nativa o en forma degradada y/o modificada y/o derivatizada como adhesivo. Se abordan luego más detalladamente los procedimientos individuales para la obtención de derivados de almidón.

Igualmente se citan también expresamente los campos de aplicación especiales en el sector de los adhesivos.

10 Para la mayoría de los fines de aplicación es habitual añadir a los adhesivos aditivos para la mejora de determinadas propiedades. Estos aditivos se pueden añadir antes, durante y después de la pregelatinización o descomposición de los almidones.

15 Como mejoradores reológicos se pueden usar urea, goma de xantano, alginato, caseína, carrageno, goma guaré, éter de celulosa, entre otros muchos.

20 En muchos casos se recomienda la adición de polímeros solubles en agua como, por ejemplo, poli(alcohol vinílico), polivinilpirrolidona o polivinilmetiléter. También se pueden añadir polímeros del grupo de poli(acetato de vinilo), poli(acrilato) y copolímeros de etileno-acetato de vinilo, preferiblemente en forma de una dispersión.

Son ventajosos para muchos casos aditivos alcalinos como hidróxido de sodio, potasio y litio, mono- o polietanolaminas.

25 Los agentes conservantes, tales como los basados en sorbato, éster de ácido hidroxibenzoico o bencisotiazolidina aumentan la resistencia de los adhesivos.

Se pueden añadir además como aditivos, plastificantes, cargas, estabilizadores, blanqueadores ópticos, pigmentos, colorantes, aromas, sustancias que regulan la humedad, antiespumantes entre otros muchos.

30 Con estabilizadores se entiende en el sentido de la presente invención sustancias con propiedades espesantes que sin embargo no poseen tensioactividad (Römpf's Lexikon der Chemie, Franckh'sche Verlagshandlung Stuttgart, 1973, página 1010, columna izquierda inferior). A este respecto se trata de sustancias naturales o sustancias naturales modificadas como mucoidina, polisacáridos, derivados de celulosa, así como de resinas o polímeros superiores sintéticos como, por ejemplo, poli(alcohol vinílico), pero también de compuestos inorgánicos como óxido de aluminio, negro de carbón o caolín.

40 Los emulsionantes con propiedades tensioactivas no deben comprenderse en la expresión "estabilizador" en el sentido de la presente invención. Ejemplos de emulsionantes tensioactivos son mono- o diglicéridos de ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos con poliglicerinas, polisorbato, estearatos de sodio y similares.

45 En el documento WO 00/05319 se da a conocer una composición de adhesivo que comprende derivados de almidón con un contenido de amilopectina de al menos el 95%, referido a la sustancia seca. El almidón del adhesivo se obtiene a este respecto de patatas modificadas genéticamente, que se modificaron de modo que se forma sobre todo amilopectina mediante inhibición y supresión de almidón sintasa unida al gránulo (GBSS). El almidón de patata se reticula transversalmente, eterifica o esterifica tras la extracción. El almidón de patata que se da a conocer en el documento WO 00/05319 se usa finalmente como adhesivo para papeles pintados.

50 El documento EP 0981968 se refiere a un procedimiento para la mejora de las propiedades reológicas de alimentos. Esta mejora se consigue mediante adición de un almidón estabilizado frente a sal, en donde el almidón se compone de nuevo principalmente de amilopectina y se obtiene de plantas de patata manipuladas genéticamente.

55 El documento EP 0796868 da a conocer almidón de amilopectina de patata reticulado transversalmente modificado con grupos hidroxipropilo y su uso como aditivos para alimentos. El almidón dado a conocer en esta solicitud de patente se caracteriza sobre todo por sus propiedades de aportación de viscosidad.

El documento WO 98/33968 da a conocer el uso de productos de almidón de amilopectina de patata modificada químicamente como agente de encolado para el encolado de curtidos naturales o sintéticos.

60 El documento WO 97/04167 se refiere al uso de almidón de amilopectina en la fabricación de papel para sustituir las etapas de reacción química usadas en el post-procesamiento habitual.

El documento WO 97/03573 da a conocer el uso de almidón de amilopectina como material carga en la conservación de alimentos.

65 A pesar del extenso estado de la técnica en el campo de los adhesivos se buscan aún otros productos de almidón estables para este campo, por un lado para conseguir mejoras en la realización del procedimiento en la preparación y uso así como por otro lado en las propiedades obtenidas de los adhesivos. Esto adquiere especial relevancia porque

los adhesivos basados en almidón de origen natural y biológicos se pueden degradar por lo que son ecológicos como adhesivos poliméricos sintéticos.

Revelación de la invención

Los precursores de adhesivo en polvo de acuerdo con la invención basados en almidón de amilopectina, dado el caso en combinación con uno o varios aditivos usuales como mejoradores reológicos, antiespumantes, estabilizadores, agentes conservantes y/o otros adhesivos o precursores de adhesivo que no se basan en almidón, se caracterizan porque el almidón de amilopectina contiene un almidón de amilopectina de patata con al menos el 95% de amilopectina, se puede degradar mediante procedimientos físicos, químicos o enzimáticos y está contenido como almidón pregelatinizado.

Con almidón de amilopectina de patata se entiende en el presente caso un almidón de patata con un contenido de al menos el 95%, preferiblemente al menos el 98% de amilopectina.

El almidón de amilopectina de patata se obtiene preferiblemente de una patata que se modificó mediante cultivo o procedimientos de biología molecular o genéticos con el fin de inhibir la amilosa. Sobre todo se obtiene el almidón de amilopectina de patata de una patata que se inhibió mediante inhibición antisentido de un gen GBSS o mediante co-supresión en lo referente a la formación de amilosa.

Propiedades del almidón de amilopectina de patata

Se evidenció de forma sorprendente que el almidón de amilopectina de patata de acuerdo con la invención tiene un poder adhesivo claramente mayor, no sólo en comparación con el almidón de patata que contiene amilasa usual, sino sobre todo también en comparación con el almidón de maíz ceroso.

En el pegado de papel como, por ejemplo, con adhesivos para bolsas industriales, resultó que derivados de almidón de amilopectina de patata solubles en agua fría, que están carboximetilados y/o por ejemplo reticulados indistintamente, por ejemplo, con epíclorhidrina, superan claramente a los derivados de almidón de maíz (ceroso) o almidón de patata.

En la parte experimental posterior se refleja claramente este poder adhesivo superior en función de resultados de ensayos de poder adhesivo.

También la transparencia y estabilidad de viscosidad de los engrudos de almidón de patata de amilopectina son mejores que en las formas de almidón comparables. La retención de agua se caracteriza porque los engrudos de almidón de amilopectina de patata muestran un comportamiento de penetración ventajoso. Igualmente las pocas evidencias de retrogradación facilitan el trabajo con almidón de amilopectina de patata.

El almidón de amilopectina de patata presenta a diferencia de los almidones de cereales cerosos un contenido claramente inferior en lípidos y proteínas unidos. Apenas se observan problemas de olor y espuma con el uso de almidón de amilopectina de patata, como se producen frecuentemente con el uso de almidones de cereales cerosos o sus derivados. A diferencia de los almidones de cereales cerosos, el almidón de amilopectina de patata contiene grupos fosfato unidos químicamente y por tanto tiene propiedades de polielectrolito específicas. El almidón de amilopectina de patata presenta grandes ventajas en el procesamiento a máquina en lo referente a su comportamiento reológico.

En el campo de los adhesivos el almidón se usa especialmente en sus formas degradadas. Los procesos de degradación se realizan por medios mecánicos, térmicos, termoquímicos o enzimáticos. De este modo los productos de almidón se vuelven también solubles en agua fría o hinchables en agua fría.

Con el término de degradación mecánica se entiende la degradación destructiva de almidón, que se puede realizar mediante alto esfuerzo de cizalla a temperaturas adecuadas mediante amasadoras Z, agitador de palas en cruz, máquinas de rotor/estator de alta velocidad de giro o por medio de extrusoras.

Se lleva a cabo la degradación térmica, especialmente la dextrinación, en medio ácido a $\text{pH} < 6,5$, preferiblemente a $\text{pH} < 3,6$, sin adición de agua. Como catalizadores se pueden usar ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido monocloroacético, ácido fosfórico o cloro, prefiriéndose el uso de ácido clorhídrico. La temperatura de reacción es de hasta 180°C , el tiempo de reacción puede alcanzar hasta 12 horas. Según cada valor de pH y conducción de reacción se pueden preparar dextrinas blancas, amarillas o color canario así como gomas británicas.

Con el término procesos de degradación termoquímicos se resumen aquellas reacciones que transcurren con la adición de productos químicos con calentamiento en medio acuoso. Tales procesos de degradación se pueden realizar bien en medio ácido con uso, por ejemplo, de ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácidos minerales, por oxidación con uso, por ejemplo, de peróxido de hidrógeno, perborato de sodio, persulfato de amonio, ácido peracético, permanganato de potasio, o bien también combinaciones de estos, así como por oxidación alcalina como, por ejemplo, con hipoclorito o peróxido de hidrógeno.

ES 2 327 879 T3

Para la degradación enzimática que lleva normalmente a maltodextrinas, se usan preferiblemente α -amilasas. La temperatura de reacción está entre 30°C y 100°C y la degradación puede durar hasta 24 horas. La finalización de la degradación enzimática se realiza mediante desnaturalización térmica o química del enzima.

5 El almidón de amilopectina de patata degradado soluble en agua fría se puede preparar con o sin pre-gelatinización mediante secado en tambor, secado por pulverización y similares. Para el desarrollo óptimo de las propiedades de almidones o derivados de almidón solubles en agua fría es de gran importancia el grado de descomposición. El almidón de amilopectina de patata o sus derivados no muestran en la descomposición y el subsiguiente uso formación de grumos, generación de polvo y tendencia a deshacerse la mezcla y por tanto se pueden procesar de forma óptima tras la agitación en agua con el uso en la práctica de un producto seco adecuado basado en engrudo.

15 Es característico para los almidones de amilopectina de patata degradados que muestren la propiedad, incluso en concentraciones de sólido altas (hasta el 70% de almidón de amilopectina de patata con una viscosidad Brookfield de 400 a 30.000 mPas a 25°C) una estabilidad de viscosidad extraordinaria.

20 Los engrudos de almidón de amilopectina de patata muestran en comparación reológica directa con los almidones usados hasta ahora preferiblemente en el campo de los adhesivos como, por ejemplo, almidón de maíz ceroso, almidón de maíz, almidón de patata etc., ángulos de desplazamiento de fase claramente inferiores. Estos ángulos de desplazamiento de fase bajos son característicos de adhesividad inmediata y poca tendencia a pulverizar, es decir, muestran el comportamiento de pulverización favorable de los adhesivos ensayados, lo que es necesario y de gran relevancia en la aplicación a máquina para el pegado, por ejemplo, de papel. Sobre todo en lo relativo al pegado de cigarrillos son relevantes estas propiedades ventajosas del almidón de amilopectina de patata.

25 Los almidones degradados se pueden modificar químicamente al igual que el almidón de amilopectina nativo de distinta forma. A este respecto por lo general el grado de sustitución (grado de derivatización DS) puede alcanzar, según cada uso, entre 0,00001 y 3, preferiblemente entre 0,001 y 2, prefiriéndose el intervalo de 0,005 a 1.

30 De la bibliografía se conoce una pluralidad de derivados cuya preparación se resume bien, entre otros, en el trabajo ya citado "Starch: Chemistry and Technology", R.L. Whistler, capítulos X y XVII, 1984, y en "Modified Starches: Properties and Uses", publicado por O.B Wurzburg, capítulos 2 a 6, y 9 a 11, CRC Press, 1986.

Debido a la diversidad de posibilidades de aplicación técnica del almidón de amilopectina de patata en el sector de los adhesivos se pueden usar los derivados más diversos para estos fines.

35 Son de gran importancia los ésteres y éteres de almidón de amilopectina de patata. Se diferencia entre ésteres de almidón simples y ésteres de almidón mixtos, pudiendo ser de distinto tipo el/los sustituyente(s) del éster: en el resto éster RCOO⁻ el resto R puede ser un resto alquilo, arilo, alqueno, alcarilo o aralquilo con 1 a 17 átomos de carbono, preferiblemente con hasta 6 átomos de carbono, de forma particular con uno o dos átomos de carbono. Estos productos incluyen los derivados acetato (preparado a partir de acetato de vinilo o acetanhidruro), propionato, butirato, estearato, ftalato, succinato, oleato, maleinato, fumarato y benzoato.

45 Las esterificaciones se realizan en gran parte mediante reacción con óxidos de alqueno que contienen de 2 a 6 átomos de carbono, preferiblemente 2 a 4 átomos de carbono, de forma particular mediante uso de óxido de etileno y óxido de propileno. Sin embargo se pueden preparar y usar también metiléter, carboximetiléter, cianoetiléter y carbamoiléter. Otros productos comprenden los derivados de alquilhidroxialquilo, alquilcarboxialquilo, hidroxialquilcarboximetilo y alquilhidroxialquilcarboximetilo.

50 Además de estos se pueden preparar también compuestos catiónicos y aniónicos que contienen grupos amino, imino, amonio, sulfonio o fosfonio o también, por ejemplo, el grupo fosfato o sulfato.

55 Además de los ésteres y éteres se puede reticular también el almidón de amilopectina de patata nativo o degradado en distinta medida. La reticulación se realiza preferiblemente mediante reacción con epiclorhidrina, dado el caso, en mezcla con (poli)aminas, además con oxiclورو de fósforo, trimetafosfato de sodio, di- o poliepoóxidos, anhídridos mixtos de ácidos carboxílicos con ácidos di- o tribásicos como, por ejemplo, un anhídrido mixto de acetanhidruro con ácido adípico, aldehídos o reactivos que liberan aldehídos como, por ejemplo, N,N'-dimetilol-N,N'-etilenurea.

60 Aún no se ha descrito hasta ahora almidón de amilopectina de patata reticulado. Los engrudos de este almidón reticulado muestran con baja reticulación una viscosidad muy rápidamente creciente, que sin embargo cae de nuevo con fuerte reticulación. Sin embargo la retrodegradación es en ambos casos muy baja, ya que este almidón de amilopectina de patata reticulado es adecuado como material ventajoso para los más diversos campos de uso industriales. Es por tanto igualmente objeto de la presente invención el almidón de amilopectina de patata que está reticulado con epiclorhidrina, ácido adípico, aldehídos o con un fosfato.

65 Además son materiales de almidón ventajosos también almidones de amilopectina de patata reticulados y adicionalmente carboximetilados, cianoetilados, carbamoilados e hidroxibutilados, que son nuevos y objeto de la presente invención. Su preparación se realiza de forma ventajosa de modo que el almidón de amilopectina de patata se reticula en primer lugar y a continuación se eterifica.

ES 2 327 879 T3

Finalmente el almidón de amilopectina de patata puede presentarse también como polímero de injerto o como copolímero de injerto como, por ejemplo, con productos del grupo de poli(alcoholes vinílicos), acrilamidas o monómeros o polímeros partiendo de hidrocarburos de petróleo. A este respecto se puede presentar el (co)-polimerizado de injerto de almidón de amilopectina de patata preferiblemente como polimerizado de emulsión.

En los adhesivos o precursores de adhesivo de acuerdo con la invención se pueden usar mezclas físicas de los derivados de almidón citados al igual que productos de almidón, en los que al menos se realizaron dos de las reacciones de derivatización citadas.

En la preparación de derivados de almidón la alta estabilidad de grano de la amilopectina provoca una simplificación de la tecnología de preparación. Las reacciones en la suspensión se pueden llevar a cabo de forma más eficiente y con mayor conversión.

La amilopectina es menos sensible a álcalis y a temperaturas que la amilosa, se pueden intensificar reacciones de derivatización como, por ejemplo, reacciones de eterificación o esterificación, así como muchas otras reacciones, que se usan preferiblemente para la derivatización de almidón, con tiempos de reacción más cortos y se puede recortar claramente el uso de sales de protección frente a pregelatinización. El ahorro en tiempo de reacción y la reducción clara de productos químicos usados no sólo se manifiesta económicamente en costes de fabricación reducidos, sino que también desde el punto de vista ecológico. De este modo se reducen considerablemente, por ejemplo, el transporte de sales y la carga de CSB de los residuos de reacción.

El almidón de amilopectina de patata se puede derivatizar también mediante acción de radiación UHF (frecuencia ultra-alta) en presencia de modificadores que pueden reaccionar (véase el documento EP-A 10046347). La frecuencia UHF se encuentra en el intervalo de 300 a 300.000 Mhz, preferiblemente en las frecuencias 915, 2450, 5800 y 22.155 MHz. Básicamente es posible cualquier tipo de derivatización con este sistema, se prefieren sin embargo la esterificación, eterificación, hidrólisis, reticulación, oxidación o dextrinación así como la preparación de copolímeros. La reacción no dura más de 5 minutos, en la mayoría de los casos incluso sólo de 1 a 2 minutos o aún menos. En base a las temperaturas elevadas que se dan a este respecto se llega también simultáneamente a la pre-gelatinización del almidón.

Un aspecto importante que es de importancia en la preparación y uso de adhesivos basados en almidón, es el color y el brillo de los engrudos. A este respecto de nuevo el almidón de amilopectina de patata muestra en su forma de engrudo o en mezcla en estado soluble en agua fría un comportamiento típico y muy ventajoso, que es mejor que el que se conoce de almidones cerosos usuales.

Tanto como almidones nativos o en forma derivatizada y/o degradada como también en forma de dextrinas las soluciones tienen un aspecto claro sorprendente. Para la caracterización clara de este efecto se llevaron a cabo en un espectrofotómetro convencional medidas de transparencia de engrudos al 4%. Las medidas se realizaron en el rango del luz visible de 400 a 800 nm, especialmente a 600 nm, y una longitud de cubeta de 1 cm. El almidón convencional, como almidón de maíz, muestra como engrudo al 4% una transparencia inferior al 10%, mientras que esta se encuentra en el almidón de maíz ceroso ya ajustado por debajo del 30%. El engrudo de almidón de patata al 4% tiene por el contrario una transmisión superior al 81%. Los engrudos de almidón de amilopectina de patata presentan frente a los almidones convencionales citados anteriormente una transparencia esencialmente mejor, que se encuentra por encima del 88%. Debido a que además del almidón de amilopectina de patata presenta, por ejemplo, frente al almidón de patata habitual una estabilidad de viscosidad a largo plazo mejor, los engrudos tienen también después de 48 horas la misma transparencia y transmisión, mientras que los engrudos de almidón de patata habituales ya no transmiten luz a más del 60%.

Si se compara productos dextrinados basados en almidón de amilopectina de patata con sus almidones convencionales, se observa una mejora similar, alcanzando las transparencias medidas de los engrudos de almidón de amilopectina de patata dextrinada hasta el 95%.

Esta transparencia destacable es sobre todo importante para la preparación de sellos, pero también de sobres y bandas adhesivas ya que se obtienen adhesivos re-humedecibles incoloros no personalizados.

Si se mezcla el almidón de amilopectina de patata soluble en agua fría como engrudo en agua, este muestra frente a un almidón de patata rico en amilosa comportamiento de mezcla claramente mejor e inmediata así como una estabilidad de viscosidad más prolongada. En el ensayo a largo plazo durante 60 días los engrudos de almidón de amilopectina de patata mostraron en comparación con los almidones convencionales, como almidón de maíz (ceroso) o almidón de patata, una estabilidad al almacenamiento extraordinaria. La viscosidad aumentó el 10% como máximo. Adicionalmente los engrudos tienen para el mismo periodo de tiempo también una estabilidad de color excelente.

Un criterio adicional muy importante para adhesivos, en especial para adhesivos re-humedecibles, es el tiempo de pegado. El parámetro para el tiempo de pegado es el "Open Time". Con "Open Time" se entiende aquel tiempo que necesita un usuario para manipular el adhesivo también con trabajos lentos. Estas propiedades se cumplen con el uso de almidón de amilopectina de patata a completa satisfacción. Mediante aditivos adecuados como polímeros no solubles en agua basados en acrilamida o ácido maleico, plastificantes (nitrato de sodio etc.) y estabilizadores, se pue-

ES 2 327 879 T3

den mejorar más los requerimientos exigidos. Mediante composiciones adecuadas es posible evitar un enrollamiento indeseado del papel pegado.

Además se ha evidenciado que los engrudos basados en almidón de amilopectina de patata tienen de forma sorprendente también una capacidad de retención de agua claramente mayor en comparación con la de almidones convencionales. En la parte experimental siguiente se dan los resultados de medidas con almidón de amilopectina de patata carboximetilada en comparación con los derivados correspondientes de almidón de maíz, patata y cera. La capacidad de retención de agua elevada permite la consecución de un mejor pegado.

En el documento EP 0799837 se describen composiciones acuosas basadas en almidón de amilopectina de patata dispersadas molecularmente y emulsionantes tensioactivos, que sirven principalmente como base para alimentos y facilitan una estructura de gel lisa. A este respecto se hace referencia expresa a la formación de complejos (productos de interacción), que se forman entre el almidón de amilopectina de patata y los emulsionantes. Las indicaciones sobre el uso de estas composiciones se hacen extensivas a cosmética, farmacia, piensos para animales pero también adhesivos.

En estudios propios se detectó sin embargo que mediante el uso de emulsionantes tensioactivos como, por ejemplo, de monoglicéridos, aparece una reducción drástica del poder adhesivo. Esto se puede aclarar porque mediante la adición de emulsionantes que forman complejos se llega a una solidificación de gel que actúa contra el poder adhesivo. Por el contrario se pudo comprobar que con la adición de estabilizadores espesantes como, por ejemplo, de celulosas o poli(alcohol vinílico), se consigue mantener invariable el poder adhesivo. Mediante el uso de estos estabilizadores no se provoca sólo una estabilización del engrudo propiamente, sino que mediante la actividad tensioactiva deficitaria se mejora adicionalmente también la adhesividad y el tiempo de pegado. Este efecto se observa especialmente en la aplicación con el almidón de amilopectina de patata. Una caracterización detallada de estas propiedades se resume con indicación de datos técnicos en la parte experimental.

Según la presente invención se formula el almidón de amilopectina de patata en medio acuoso y se realiza el pegado o adhesión del adhesivo mediante evaporación o vaporización del agua. Se excluyen sin embargo aquellos procesos de pegado donde la unión transcurre mediante una reacción química o el pegado transcurre sin disolvente.

Adhesivos especiales con uso de almidón de amilopectina de patata

El almidón de amilopectina de patata presenta debido a sus ventajas posibilidades óptimas en lo referente a la fabricación industrial de distintos adhesivos.

Adhesivos para cigarrillos

Un sector de importancia de la industria de los adhesivos es la industria de los cigarrillos, donde se pegan a máquina hasta 12.000 cigarrillos por minuto. En el pegado de cigarrillos se diferencia el pegado de la costura longitudinal y el pegado de la boquilla. Se describe el uso de almidón para este adhesivo. Así se indica, entre otros, en las solicitudes de patente WO 95/05401 (American Maize), WO 95/02646 (American Maize) y WO 96/16135 (Henkel) el uso de almidones hidrolizados o enzimáticamente degradados, en parte con contenido en amilopectina alto, para el pegado a máquina de cigarrillos. El almidón se usa a este respecto tanto no modificado como también en forma de derivado. De forma particular se describen productos reticulados para este fin que se obtienen mediante reacción con un anhídrido mixto de ácido adípico y acetanhidruro. En la técnica se usan entonces los engrudos con alto contenido en sólidos (hasta el 60%) y al mismo tiempo viscosidad relativamente baja (de 500 a 15.000 mPa). Con esto se debe asegurar que el adhesivo también presenta una alta tasa de penetración.

Se demostró que el almidón de amilopectina de patata no usado hasta ahora para este fin dio una mejora clara en lo referente a anchura de costura uniforme y menos deposiciones en la boquilla que lo observado hasta ahora en almidones cerosos. La transparencia del engrudo de almidón de amilopectina de patata es mejor y más duradera que con todos los demás almidones. El comportamiento de penetración en el papel es destacable. Adicionalmente los valores reológicos (adhesividad, reducido comportamiento de pulverización con uso a máquina) condicionan una aplicabilidad extraordinaria del almidón de amilopectina de patata en dispositivos de funcionamiento rápido.

Adhesivos que se pueden activar con agua (adhesivos para sellos, adhesivos para etiquetas)

En el campo del pegado de etiquetas o etiquetado sobre superficie, es decir, para adhesivos que se pueden activar con agua o re-humedecibles, se piden productos de almidón, que a pesar de su alta concentración de sólido están presentes en una viscosidad baja y además de una estabilidad de viscosidad alta presentan también falta de colorido y un brillo excelente. Adicionalmente se requiere también que las etiquetas que se van a pegar sobre el vidrio no presenten sólo un buen y rápido poder adhesivo, muchas veces debe darse también una resistencia en medio acuoso, por ejemplo en habitáculos fríos con agua de condensación ("transpiración"), mientras que en presencia de álcalis acuosos se debe perder este poder adhesivo cuando con la limpieza de las superficies mojadas se deba retirar las etiquetas viejas para re-etiquetado.

A este respecto son de citar, entre otros, las referencias bibliográficas EP-A 10319692 (Fuller) y US-PS 3.939.108 (Nacional Starch), en las que se proponen composiciones de almidón-resina para el pegado de etiquetas.

ES 2 327 879 T3

En la solicitud PCT WO 93/09145 (American Maize) se describe el uso de dextrinas blancas basadas en almidón de maíz ceroso para la preparación de adhesivos, especialmente para sellos, sobres etc. Aquí juegan un papel esencial sobre todo la transparencia y estabilidad de los productos de almidón.

5 Igualmente el documento EP-A 10041842 (Smith & McLaurin) se ocupa de la preparación de adhesivos re-humidificables para papel y sellos, donde el almidón tratado químicamente y/o con poco contenido en amilosa se usa con una emulsión polimérica. El almidón usado es almidón de maíz ceroso o almidón de patata convencional, cuyo contenido en amilosa se reduce por medios químico-físicos.

10 El almidón de amilopectina de patata muestra aquí en comparación con almidones convencionales directamente comportamiento ideal, ya que los engrudos preparados con él son de especial transparencia y estabilidad. Este se usa en la aplicación de adhesivos para etiquetas bien en forma nativa o modificada o dextrinada. A este respecto se usan básicamente todos los derivados conocidos, de forma particular también productos cianoetilados y degradados. Además se puede usar el almidón también como copolimerizado de injerto. Adicionalmente se pueden añadir también
15 aditivos como polímeros (por ejemplo, resina ácida) o caseína así como bórax, agentes espesantes inorgánicos, agentes conservantes y bases fuertes. Las mezclas de adhesivos se pre-gelatinizan a temperaturas de 70 a 98°C, preferiblemente de 90 a 95°C.

Tras la preparación de distintas mezclas de adhesivo para el pegado de etiquetas se evaluó la calidad del producto
20 mediante el procedimiento conocido de ensayo bajo hielo ("Ice-Proof-Test") o ensayo de eliminación con álcalis ("Alkali Removability Test").

Con el ensayo "Ice-Proof-Test" se pegan las etiquetas con el adhesivo de ensayo sobre las botellas. Las botellas se secan en primer lugar 24 horas a temperatura ambiente, luego se sumergen otras 48 horas en un baño de agua enfriado a 4°C. La valoración se realizó en función de diez botellas tratadas de igual forma en relación a si el pegado era duradero o si las etiquetas se desprendía total o parcialmente.
25

Los resultados mostraron que con el uso de almidón de amilopectina de patata la resistencia al agua de las etiquetas pegadas era esencialmente mejor que con uso de almidones cerosos usuales, en los que se daban según las circunstancias en las esquinas de las etiquetas evidencias de desprendimiento.
30

En el ensayo "Alkali Removability Test" se sumergen las botellas etiquetadas a aproximadamente 50°C en un baño de lejía al 4%. En este ensayo se puede comprobar sobre todo la limpieza rápida industrial de las botellas etiquetadas. De nuevo se trataron para la evaluación respectivamente diez botellas de igual forma, debiendo separarse para la evaluación positiva del ensayo las etiquetas de las diez botellas sin problemas en el periodo de tiempo requerido. También aquí confirman los pegados de etiquetas que se basan en almidón de amilopectina de patata su superioridad. Las etiquetas se pudieron lavar más fácil y rápidamente que aquellas que se pegaron con adhesivos basadas en almidones cerosos convencionales, de modo que se contempla el adhesivo de acuerdo con la invención como realmente eficiente.
35
40

Pegado por toda la superficie y pegado por solapamiento

En la solicitud de patente PCT WO 97/00298 (Henkel) se describe el uso de adhesivos preparados basados en almidón en el etiquetado por toda la superficie de recipientes plásticos. Para estos fines de aplicación se requiere un adhesivo de arrastre y un adhesivo de solapamiento, en donde el adhesivo de arrastre sólo pega en estado húmedo sobre la superficie del cuerpo que se va a pegar y el adhesivo de solapamiento pega los bordes de la etiqueta.
45

Los recipientes que se etiquetan de este modo pueden estar constituidos por vidrio, aluminio etc. Es esencial que las etiquetas se puedan retirar antes de la reutilización de los recipientes lo más rápido y limpiamente posible.
50

Debido al poder adhesivo en húmedo extraordinario del almidón de amilopectina de patata la aplicación a máquina de las etiquetas se realiza sin problemas y de forma antideslizante, siendo debida la buena procesabilidad a las buenas propiedades reológicas (sin formación de hebras). En el estadio final del secado el adhesivo basado en almidón de amilopectina de patata no muestra prácticamente adherencia alguna en el recipiente de plástico, con lo que se asegura una retirada fácil posterior de la etiqueta. El almidón de amilopectina de patata o sus derivados deben estar presentes en la forma soluble en agua, estos se mezclan con agitación hasta el 50%. Para la mejora de la manipulación del adhesivo se pueden añadir aditivos adecuados como antiespumantes, agentes conservantes, resinas de bálsamo y/o resina de talol.
55
60

Adhesivos para papeles pintados y adhesivos para carteles

Otro gran campo para adhesivos que contienen almidón son los adhesivos para papeles pintados y adhesivos para recubrimientos de soportes tipo pared. En las solicitudes PCT WO 88/10273 (Staley) y EP-A 20311873 (Henkel) se describen adhesivos para este fin, que se forman preferiblemente a partir de almidones solubles en agua fría o que se hinchan en agua fría, derivatizados y ricos en amilopectina. Para la consecución del necesario pegado en húmedo y buena resistencia al deslizamiento se añaden aditivos como celulosa, metacrilatos o acrilamidas.
65

ES 2 327 879 T3

Los adhesivos para papeles pintados deben conseguir un rápido primer pegado al mismo tiempo que poder de unión a las paredes destacable. En el procesamiento la formación de grumos, generación de polvo y tendencia a la disgregación deben ser lo menores posible.

5 El uso de almidón de amilopectina de patata se propone especialmente en la preparación de engrudos para papel pintado o como adhesivos para adhesión de papel pintado y carteles, ya que los derivados esterificados, eterificados, en especial los reticulados y/o hidroxipropilados y/o carboximetilados y/o oxipropilsulfonilados pueden producirse al menos 90%, pero preferiblemente hasta 99% solubles en agua fría y presentan un primer pegado rápido con poder de unión destacable al mismo tiempo en las paredes. Además se pueden mezclar los derivados de almidón de amilopectina
10 de patata solubles en agua fría o hinchables en agua fría especialmente bien y en cualquier relación con derivados de éter de celulosa como, por ejemplo, MC, MEC, MHPC o CMC.

Adhesivos para cartón ondulado

15 Uno de los mayores campos de aplicación de adhesivos de almidón es el de la industria del cartón ondulado. Desde que en el año 1936 mediante la compañía americana Stein y Hall se patentó un adhesivo de almidón para el cartón ondulado, un adhesivo, que se basa en un principio no habitual de una mezcla de sustancia que forma gel y sustancia que no forma gel, se desarrollaron en todo el mundo una serie de procedimientos a tal fin con tipos de almidón en parte de lo más diverso. Sin embargo desde el principio se demostró que en este campo el almidón de maíz supera al almidón
20 de patata. El uso de almidón de patata puro hacía que estos adhesivos presentasen una tixotropía esencialmente mayor, gelificasen más fácilmente, mostrasen menor resistencia al agua y produjesen mayores cantidades de sólido. Debido a estas propiedades el almidón de patata perdió relevancia en lo que respecta a su uso como adhesivo para papel ondulado mientras que se preferían otros almidones como almidón de maíz pero también almidones ricos en amilosa.

25 Por otro lado se muestra también que la preparación de cartones ondulados en varias capas con ayuda de almidones ricos en amilopectina da muy buenos resultados. Así se describe en la patente de Estados Unidos 3.912.531 (Anheuser-Busch) el uso de almidones cerosos modificados, degradados con ácido como almidones soporte. Hasta el momento de la solicitud de esta patente (1974) se encontraban disponibles como almidones cerosos exclusivamente almidón de maíz ceroso, almidón de arroz ceroso o almidón de cebada ceroso.

30 Se demostró que el almidón de amilopectina de patata al contrario que el almidón de patata habitual tenía aquellas propiedades que se valoraban especialmente en los adhesivos para cartón ondulado. De este modo tenían una tixotropía lo más baja posible, no gelificaban fácilmente y se podía reducir sensiblemente, como se muestra posteriormente, la concentración de sólidos en almidón primario y/o secundario.

35 Por lo general se puede preparar el adhesivo para papel ondulado de dos formas. La primera posibilidad es con el procedimiento conocido con los nombres Stein-Hall y puede realizarse de dos formas distintas. La primera variante comprende en primer lugar la pre-gelatinización del almidón primario mediante reacción en álcalis acuosos a temperaturas elevadas con mezcla subsiguiente de un almidón secundario, que puede ser nativo o también estar derivatizado o degradado, así como la adición de algunos aditivos. Estos aditivos pueden ser según necesidad y aplicación, entre
40 otros, poli(alcohol vínlico), bórax, celulosa, resina, cera, agentes conservantes, plastificantes, agentes peptizantes, cargas, espesantes y humectantes, que controlan la penetración del adhesivo en el cartón ondulado.

45 La otra variante de preparación de adhesivos de cartón ondulado comprende en primer lugar la mezcla con agitación de un almidón soluble en agua fría o la pre-gelatinización, que se realiza térmicamente o mediante adición de álcalis, y a continuación la adición a una mezcla preparada previamente (premezcla con el almidón secundario). Esta premezcla puede contener todos los componentes como ya se citaron previamente.

50 El segundo procedimiento se designó como sin vehículo (patente de Estados Unidos 3.355.307, EP 386911). En este procedimiento se suspende un almidón en agua. A continuación se calienta la suspensión a pH > 8 de modo que se consiga una viscosidad Stein-Hall de aproximadamente 20 a 90 segundos. Con esto se pre-gelatiniza el almidón hasta un tamaño determinado. La reacción se detiene mediante la adición, por ejemplo, de ácido bórico. Como también en la otra variante de procedimiento se pueden mejorar de forma específica los adhesivos para cartón ondulado mediante aditivos diversos.

55 En base a estos dos procedimientos distintos hay una multiplicidad de variantes para poder preparar un adhesivo para cartón ondulado de determinada viscosidad. Una de estas posibilidades es el denominado procedimiento de Minocar, donde a diferencia del procedimiento sin vehículo se detiene la pre-gelatinización mediante adición de almidón nativo en presencia de aditivos como, por ejemplo, bórax.

60 El almidón de amilopectina de patata presenta como almidón primario una resistencia de unión bruta destacable ("Green Bond"). El "Green Bond" es aquella resistencia en bruto que mantiene unida las piezas de cartón ondulado antes de que tenga lugar el propio pegado mediante calor. Este almidón soporte es de importancia para todo el adhesivo ya que no sólo controla la resistencia de unión sino también la velocidad de unión del adhesivo. Entonces
65 cuanto mayor sea el "Green-Bond" y más rápido se realice el pegado, tanto más rápido se puede trabajar a máquina. Los estudios muestran que el almidón de amilopectina de patata presenta frente a los almidones convencionales un mejor comportamiento de pegado, también si el almidón secundario no es almidón rico en amilopectina. Las medidas relativas a esto se describen posteriormente en la siguiente parte experimental.

ES 2 327 879 T3

Los adhesivos para cartones ondulados contienen preferiblemente como almidón primario el almidón de amilopectina de patata que puede ser nativo pero también estar derivatizado y/o degradado o dextrinado. Por el contrario el almidón secundario puede ser un almidón nativo convencional, desde rico en amilasa hasta rico en amilopectina, incluyendo el almidón de amilopectina de patata. También se puede usar estos en correspondencia a los requerimientos, en forma nativa, pero también derivatizado y/o degradado o dextrinado.

Un punto de vista importante adicional en lo que respecta al uso de almidón de amilopectina de patata como adhesivo para cartón ondulado es la resistencia al agua. Esta se lleva a cabo según la norma TAPPI UM 802 para la determinación de la "wet-pin adhesion". A este respecto se seca el papel de cartón ondulado pegado en primer lugar durante 24 horas con una humedad ambiental de 50%, a continuación se sumerge otras 24 horas en un agua fría a 22°C y luego se determina su poder adhesivo, de forma similar que en el analizador de textura, mediante desgarro por separado del papel. A tal fin se encuentran resultados concretos en la parte experimental.

Este procedimiento es muy importante en el estudio de papeles de cartón ondulado que están expuestos a humedades ambientales elevadas o elementos mojados. Para asegurar que el poder adhesivo se mantiene en presencia de agua se deseable, como ya se ha citado anteriormente, la adición de resinas o también productos de látex, sin embargo no necesariamente de forma incondicional. Las resinas usadas se basan en su mayor parte en condensados de formaldehído. Esto demostró debido a los resultados de este procedimiento de ensayo que las mezclas con almidón de amilopectina de patata presentan como almidón soporte un comportamiento especialmente ideal.

Adhesivo para encuadernado de libros

El documento EP-A 20727469 (National Starch) describe el uso de almidón dextrinado en la encuadernación de libros. Los adhesivos usados se componen a este respecto de un látex de polímero emulsionado con dextrina basado en copolímero de etileno-acetato de vinilo con bórax y otras cargas.

Los adhesivos para encuadernado de libros deben ser lo más resistentes posible contra infestación enzimática y/o bacteriana, debiendo ser compatibles con agentes conservantes conocidos.

El almidón de amilopectina de patata se usa preferiblemente en su forma degradada, particularmente como dextrina. En una polimerización por emulsión subsiguiente se transforma el almidón de amilopectina de patata dextrinado con acetato de (etilen)-vinilo para la preparación de un adhesivo de látex. Mediante aditivos adecuados como bórax, plastificantes y cargas se pueden mejorar más las propiedades. El adhesivo para encuadernado de libros basado en almidón de amilopectina de patata se caracteriza frente al uso de almidón convencional en que en lo referente a su transparencia de engrudo así como a su poder adhesivo rápido y excelente también supera a los adhesivos de origen animal o sintético.

Adhesivos para bolsas

Para este campo de aplicación industrial se requieren adhesivos de adhesividad inmediata, rápidos y muy adhesivos. Los adhesivos de almidón de este tipo se encuentran, preferiblemente, en forma disuelta en agua fría.

Mediante el poder adhesivo especialmente bueno y la adhesividad inmediata destacable, los almidones de amilopectina de patata carboximetilados que se pueden reticular, por ejemplo, con epiclorhidrina, presentan aquellas propiedades que se requieren para este sector industrial. Fundamentalmente se pueden usar también todos los derivados conocidos como éteres, ésteres, alquilos. La adhesividad inmediata se mide mediante reómetro, mientras que la determinación del poder adhesivo se llevó a cabo en el ensayo de desgarro. Este mostró un pegado más rápido y limpio con ayuda del almidón de amilopectina de patata frente a almidones convencionales.

Adhesivos en el laminado de papel y cartón

La unión de una banda de papel y una banda de plástico preparada o lámina metálica se designa como laminado. Para este campo de aplicación se requieren adhesivos con poca penetración, mayor poder adhesivo y buen "open time".

El uso de almidón de amilopectina de patata en el pegado de materiales multicapa, como es el caso del laminado, se puede recomendar debido a sus propiedades comparativamente remarcadas con los almidones convencionales. El almidón de amilopectina de patata, que se usa en su forma degradada, de forma particular como dextrina, muestra de forma ventajosa una baja penetración del adhesivo, gran poder adhesivo y un óptimo "open time". Adicionalmente es característico su poder adhesivo final. Además puede estar presente el almidón de amilopectina de patata también derivatizado de forma habitual, por ejemplo, también cationizado. Para la mejora de los usos específicos se pueden añadir también resinas, poli(alcoholes vinílicos) o cargas.

Adhesivos para enrollado de tubos en espiral

El enrollamiento de tubos en espiral se puede realizar de dos formas, bien mediante aplicación del adhesivo con calor a aproximadamente 50°C según el denominado "tipo espiral" o bien mediante pegado en frío según el "tipo convoltura". Se encuentran usos en la preparación de tubos en espiral, boquillas, rodillos o conos constituidos por papel.

ES 2 327 879 T3

Se evidenció que el almidón de amilopectina de patata, preferiblemente en forma dextrinada, debido al poder adhesivo de primera calidad ya conocido así como las propiedades reológicas destacables en el procesamiento a máquina para el enrollado de tubos en espiral supera los almidones convencionales, especialmente también los almidones cerosos. Como aditivos se considera el uso de resinas pero también bórax o álcalis.

5

Parte experimental

Viscosidad, reología

10 En la tabla siguiente se resumen a título aclaratorio de las propiedades reológicas oportunas algunos valores de medida que se midieron en un reómetro CS de Bohlin.

TABLA 1

15

Almidón	Concentración	Viscosidad Brookfield [mPas]	Ángulo de desplazamiento de fases [°]		
			20° C, 100 rpm	1 rad/s	10 rad/s
cm-KS	20%	6080	67	58	51
cm-WMS	20%	4720	53	56	54
oxab-hp-KS	30%	5440	58	56	49
oxab-hp-WMS	30%	4310	32	34	29
dex.KS	30%	3990	83	78	72
dex. WMS	30%	3740	46	41	49
sab WMS	30%	4260	70	60	56
cm-AP-KS	20%	3120	6	10	8
oxab-hp-AP-KS	30%	4130	11	8	10
sap AP-KS	30%	4780	5	7	7
dex. AP-KS	30%	5300	14	12	15
AP-KS almidón de amilopectina de patata cm carboximetilado KS almidón de patata hp hidroxipropilado WMS almidón de maíz ceroso dex dextrinado oxab degradado por oxidación con NaOCl sab desgradado con ácidos					

50

A partir de esta tabla se evidencia que del 20% al 30% de los engrudos de derivados de almidón de amilopectina de patata muestran frente a los almidones comparativos convencionales claramente menor ángulo de desplazamiento de fases de 4° a 15° como máximo. Estos ángulos de desplazamiento de fases bajos indican la poca adhesividad inmediata y baja tendencia a pulverizar del engrudo basado en almidón de amilopectina de patata. Con estas propiedades los engrudos son especialmente adecuados para el uso en dispositivos de alta velocidad como se describe, por ejemplo, en la fabricación de cigarrillos.

55

Estabilidad de viscosidad

60

En el ensayo a largo plazo durante 30 días los engrudos de almidón de amilopectina de patata mostraron en comparación con los almidones convencionales, como almidón de maíz (ceroso) o almidón de patata, una estabilidad al almacenamiento especialmente buena. La viscosidad aumentó sólo 10% como máximo. Adicionalmente los engrudos tienen para el mismo periodo de tiempo también una estabilidad de color excelente.

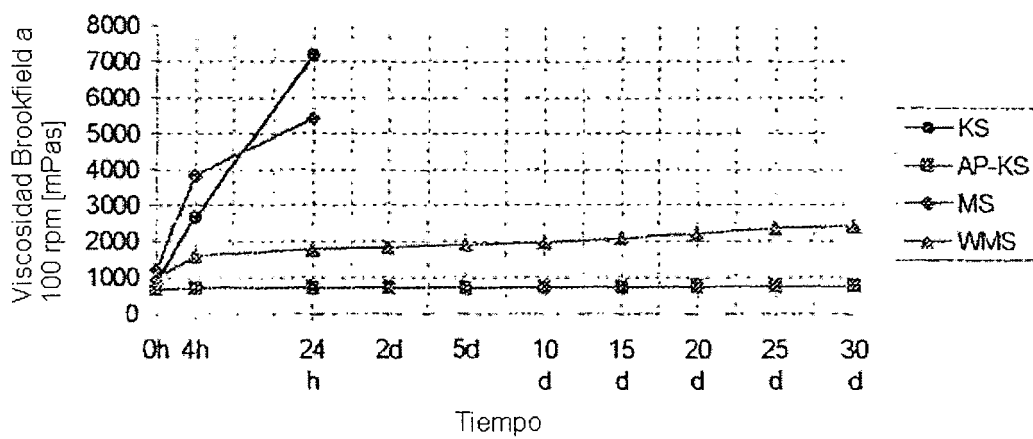
65

Los distintos almidones se degradaron respectivamente de igual forma con ácido clorhídrico y a continuación se hidroxipropilaron. Los engrudos preparados tenían un contenido sólido del 30%. La viscosidad Brookfield se midió a 23°C y se da en mPas.

El siguiente diagrama 1 muestra para distintos engrudos de almidón la viscosidad de Brookfield medida a 100 rpm en función del tiempo.

Diagrama 1:

Estabilidades de viscosidad a largo plazo



KS	Almidón de patata	AP-KS	Almidón de amilopectina de patata
MS	Almidón de maíz	WMS	Almidón de maíz ceroso

La evolución de las curvas muestra claramente que el almidón de patata y maíz habitual no presentan la estabilidad de viscosidad de los almidones ricos en amilopectina. Sin embargo en comparación con el almidón de maíz ceroso el almidón de amilopectina de patata se prefiere debido a la mejor estabilidad de viscosidad a largo plazo.

Poder adhesivo

La determinación del poder adhesivo se realizó en función del tiempo mediante analizador de textura de la siguiente forma:

Se aplicaron 0,1 g de adhesivo (viscosidad Brookfield a 30°C/20 rpm 1.000 a 20.000 mPas) con una pincel de pelo natural de 3/4 pulgadas sobre un papel ondulado por un lado de 30 x 70 mm de tamaño. Sobre este se dispuso una segunda pieza de papel y el laminado pegado conjunto pesó 2,5 kg. En correspondencia a las indicaciones temporales se dobló el papel en los extremos, se tensó en el analizador de textura y se desgarró uno de otro con fuerza constante. Se ajustaron los siguientes parámetros de medida en el analizador de textura:

- Modo: fuerza de medida en tensión
- Opción: retorno hasta inicio
- Unidades de fuerza: gramos
- Formato de distancia: mm
- Velocidad pre-ensayo: 2,0 mm/s
- Velocidad del ensayo: 10,0 mm/s
- Velocidad post-ensayo: 10,0 mm/s
- Distancia: 120,0 mm

Se realizaron las medidas del poder adhesivo de 15 tiras pegadas una tras otra a intervalos de 1 minuto. Se realizó visualmente la evaluación de los puntos pegados separados o del papel desgarrado. Como característica de calidad sirve a este respecto el momento del desgarrar de fibras en el papel. Cuanto más rápido se pegan las dos tiras de papel, tanto más pronto se desgarran las fibras del papel.

ES 2 327 879 T3

La siguiente tabla 2 da, además de los valores de viscosidad y ángulo de desplazamiento de fases, también los valores del poder adhesivo.

5

TABLA 2

Datos de medida de engrudo al 15%

	Almidón	Carboximetilo	Epireticulado	Viscosidad Brookfield 20° C, 100 rpm [mPas]	Ángulo de desplazamiento de fases [°]			Poder adhesivo Tiempo de desgarro [min]
					1 rad/s	10 rad/s	50 rad/s	
	KS	x		4140	71	61	54	8
	KS		x	2710	22	15	18	> 15
	KS	x	x	6400	16	13	16	> 15
	MS	x		8400	32	38	39	9
	MS		x	3740	12	9	12	> 15
	MS	x	x	2740	11	9	13	> 15
	WMS	x		1790	74	67	61	10
	WMS		x	2860	59	50	49	10
	WMS	x	x	3080	59	51	48	8
	AP-KS	x		2200	11	8	9	2
	AP-KS		x	3300	13	7	10	5
	AP-KS	x	x	3610	6	7	7	4
	KS Almidón de patata PA-KS almidón de amilopectina de patata							
	MS Almidón de maíz WMS Almidón de maíz ceroso							

50

Con los resultados del ensayo de desgarro se pudo comprobar que los derivados preparados en base a almidón de amilopectina de patata presentan frente a derivados de almidón convencionales un poder adhesivo mejorado. Mientras que el almidón de patata habitual y el almidón de maíz ceroso presentan un tiempo de desgarro medido de 8 a > 15, los valores de almidón de amilopectina de patata se encuentran claramente por debajo.

55

Influencia de aditivos sobre el poder adhesivo

60

Se estudió y comparó el efecto de emulsionantes tensioactivos y de estabilizadores en el sentido de la presente invención sobre el poder adhesivo y la viscosidad. A tal fin se ensayó un emulsionante tensioactivo, un emulsionante de combinación que se adquirió en el mercado basado en estearato de monoglicerina, así como un estabilizador de poli (alcohol vinílico). Además se estudiaron a título comparativo mezclas análogas sin adición de emulsionante o estabilizador. Para los estudios se mezclaron almidones pregelatinizados derivatizados de forma distinta al 15%, añadiéndose emulsionantes o estabilizador al 1% (referido al almidón seco). A continuación se determinó el poder adhesivo en función del tiempo mediante analizador de textura y se midió la viscosidad mediante Brookfield a 100 rpm y 20°C.

65

ES 2 327 879 T3

TABLA 3

Datos de medida de engrudo al 15% con adición de un emulsionante o estabilizador

Almidón	Emulsionante/estabilizador	Viscosidad Brookfield	Viscosidad Brookfield	Poder adhesivo
	Almidón seco al 1%/Kg	[Pas]	Después de 24 h [mPas]	Tiempo de desgarro [min]
cm AP-KS	Estearato de glicerina	2000	13250	7
cm AP-KS	Poli(alcohol vinílico)	2100	2440	2
cm AP-KS	-	2200	2280	2
eip AP-KS	Estearato de glicerina	3220	12190	13
eip AP-KS	Poli(alcohol vinílico)	3170	3370	5
eip AP-KS	-	3300	3410	5
cm KS	Estearato de glicerina	4740	7260	> 15
cm KS	Poli(alcohol vinílico)	4630	4980	8
cm KS	-	4740	5120	8
eip KS	Estearato de glicerina	2940	6300	> 15
eip KS	Poli(alcohol vinílico)	2840	2920	12
eip KS	-	3480	3220	> 15
AP-KS almidón de amilopectina de patata cm carboximetilado				
KS almidón de patata eip epireticulado				

Los resultados de los estudios ponen de manifiesto que emulsionantes tensioactivos como, por ejemplo, el emulsionante de glicérido usado, provocan una reducción clara del poder adhesivo. Adicionalmente tales mezclas no mostraron estabilidad de viscosidad a largo plazo. Es de remarcar especialmente que ya con adición de pequeñas cantidades (< 1%) de emulsionantes tensioactivos se llega a un empeoramiento en la calidad del adhesivo.

Por el contrario se pudo comprobar de forma sorprendente que los estabilizadores, que no tienen propiedades tensioactivas como, por ejemplo, poli(alcohol vinílico), presentan con almidón directamente un comportamiento ideal en lo relativo al poder adhesivo y viscosidad. Esto se observa sobre todo con uso conjunto de almidón de amilopectina de patata. El poder adhesivo de mezclas con almidones convencionales cambia poco, mientras que con el almidón de amilopectina de patata usado de acuerdo con la invención se pudo conseguir incluso una mejora respecto a la adhesividad, pero también en lo relativo al "open time". En comparación con el almidón de patata convencional el almidón de amilopectina de patata muestra también una estabilidad de viscosidad a largo plazo más prolongada.

Transparencia

Un factor esencial para el uso preferido de almidón de amilopectina de patata en el pegado de cigarrillos o como adhesivo re-humedificable es la transparencia de engrudo extraordinaria, con lo que se asegura un pegado sin defectos.

Esta transparencia del engrudo es especialmente llamativa ya que en comparación con los almidones convencionales se mantiene también durante un periodo de tiempo prolongado.

Para el estudio de la transparencia de engrudos se llevaron a ebullición almidones de 2% a 4% en un equipo Brabender según norma (tiempo de residencia 15 minutos a 95°C) y a continuación se enfrió hasta 50°C. Estos engrudos se sometieron a autoclave y tras enfriamiento hasta temperatura ambiente se determinó su transparencia a 600 nm en el espectrofotómetro Shimadzu UV-160.

ES 2 327 879 T3

TABLA 4A

Estudio de almidón al 2%

Tipo de almidón	Tras enfriamiento	Después de 24 h a temperatura ambiente	Y otras 24 horas a 4° C
KS	0,077	0,080	0,375
MS	1,528	1,644	2,166
WMS	0,304	0,317	0,367
AP-KS	0,052	0,052	0,065

TABLA 4B

Estudio de almidón al 4%

Tipo de almidón	Tras enfriamiento	Después de 24 h a temperatura ambiente	Y otras 24 horas a 4° C
KS	0,104	0,110	2,066
MS	2,075	2,276	2,485
WMS	0,514	0,569	0,729
AP-KS	0,057	0,057	0,217

Los resultados muestran claramente que el almidón de amilopectina de patata presenta gran ventaja frente a los almidones usuales. En lo que se refiere a la transparencia del engrudo el almidón de patata habitual pudo conseguir sólo resultados similarmente buenos, sin embargo este mostró debido a la mala estabilidad a largo plazo ya después de poco tiempo un claro empeoramiento en la transparencia de engrudo en comparación con el almidón de amilopectina de patata, y concretamente de aproximadamente 10 veces.

Capacidad de retención de agua

Un factor importante adicional en la valoración de un adhesivo es su capacidad de retención de agua. Los estudios de la capacidad de retención de agua se llevaron a cabo mediante un retenciónmetro de agua (VENEMA Automation). El principio de medida se basa en que el adhesivo (engrudo) se aplica sobre la superficie de los electrodos (T = 30°C) y a continuación el papel (revestimiento de ensayo) se coloca con el segundo electrodo. Se mide aquel tiempo que consume el agua del adhesivo para difundir por el papel, hasta que se alcance un flujo de corriente de 0,3 mA.

Para el estudio se prepararon cuatro modelos de almidón distintos, a saber, almidón de maíz, almidón de patata y almidón de maíz ceroso así como almidón de amilopectina de patata con un grado de carboximetilación de DS = 0,077.

ES 2 327 879 T3

En la tabla siguiente se resumen los resultados de medida de esta serie de ensayos:

TABLA 5

Almidón	Conc. [%]	Viscosidad BF en [mPas] 20 rpm	Capacidad de retención de agua			Valor medio [s]	Poder adhesivo Ensayo de desgarro
			[s]	[s]	[s]		
MS	12	3790	47	45	46	45	13 min
KS	15	4140	71	73	74	69	8 min
WMS	18	3920	74	70	73	72	8 min
AP-KS	20	3120	86	90	89	87	4 min

Se reconoce claramente que aquellos modelos que muestren un buen poder adhesivo tienen en correspondencia un tiempo de penetración mayor en el papel. El adhesivo basado en almidón de amilopectina de patata carboximetilado presenta frente a todos los otros derivados de almidón la capacidad de retención de agua mayor, lo que evidentemente está en relación directa con el excelente poder adhesivo. Por el contrario el almidón de maíz carboximetilado tiene la peor retención de agua lo que también influye en su poder adhesivo claramente peor.

A continuación se dan algunas prescripciones de preparación para la obtención de almidón de amilopectina de patata degradado, modificado o derivatizado, así como algunos ejemplos que demuestran la buena utilidad del almidón de amilopectina de patata en el sector de los adhesivos.

Prescripción 1

Hidrólisis ácida de almidón de amilopectina de patata

En un matraz redondo de tres bocas se agitó una suspensión al 40% de 1.000 g de almidón de amilopectina de patata y se adicionó 50 g de ácido clorhídrico concentrado/kg TS. Con una acidez real de 1,8 ml de NaOH 0,1 N/g en la suspensión se hidrolizó el almidón en correspondencia a las indicaciones durante algunas horas a 50°C. Para el procesamiento se neutralizó la suspensión, se lavó y se filtró.

La medida de las viscosidades de engrudos al 20% se realizó mediante viscosímetro Brookfield DV II+, a 30°C y 50 rpm. La viscosidad se da en mPas.

En la siguiente tabla se resumen algunos datos de medida en comparación con los almidones convencionales.

TABLA 6

Almidón	Temp./tiempo de retención	3 h	3 h 30 min	4 h	4 h 30 min	5 h	5 h 30 min	6 h
AP-KS	30° C	710	650	540	480	430	350	290
WMS	30° C	660	600	504	402	367	352	336
KS*	80° C	1600	1080	556	360	196	88	72

* La degradación ácida de KS nativo dio un producto que tiende a la retrodegradación al 20% ya por debajo de 80° C

AP-KS almidón de amilopectina de patata KS almidón de patata

WMS almidón de maíz ceroso

ES 2 327 879 T3

Prescripción 2

Almidón de amilopectina de patata degradada enzimáticamente

5 Se agitaron 1.000 g de almidón de amilopectina de patata como suspensión al 30% y se fijó con ácido clorhídrico al 10% a pH 6. A continuación se añadieron 0,07% de α -amilasa Optitherm (Solvay) al almidón seco y se calentó la mezcla de reacción con agitación constante hasta aproximadamente 100°C. A 60°C el almidón pre-gelatinizó, aumentando el número de revoluciones del agitador para la mejora de la entremezcla. Con la licuación de la mezcla de reacción o con el final de la pregelatinización se degradó el engrudo en correspondencia con las prescripciones temporales.

Para la finalización de la degradación enzimática se inhibió térmicamente el enzima durante aproximadamente 30 minutos a 120°C. Para el procesamiento se enfrió el engrudo y se llevó a condiciones neutras.

15 El secado del engrudo se realizó mediante secado por pulverización (compañía Anhydro) en aproximadamente 180°C.

La medida de las viscosidades del engrudo al 30% se realizó mediante viscosímetro Brookfield DV II, a 25°C y 100 rpm. La viscosidad se da en mPas.

En la siguiente tabla 7 se enumeran algunos datos analíticos para la degradación enzimática:

TABLA 7

Producto	Tiempo de retención [min]	Valor DE	Concentración [% de TS]	Viscosidad BF [mPas]
1	30	8	30	70
2	25	7	30	80
3	20	5	30	100
4	10	4	30	130
5	5	3,5	30	260
KS/1	20	8	30	700
KS/2	15	6	30	gelificado
KS Almidón de patata				

50 Los resultados muestran claramente que se pueden preparar el almidón de amilopectina de patata para una estabilidad dada frente al almidón de patata habitual con valores de DE esencialmente bajos.

Prescripción 3

Almidón de amilopectina de patata reticulado o carboximetilado

A continuación se describe la preparación de un almidón de amilopectina de patata epi-reticulado y/o carboximetilado.

60 a) *Reticulación del almidón con epíclorhidrina*

65 Las reacciones de reticulación se realizaron en un matraz redondo de tres bocas. A tal fin se preparó una suspensión al 40%, luego en correspondencia con las prescripciones se incorporan una sosa cáustica al 3% (NaOH al 1%/almidón seco) y la cantidad correspondiente de epíclorhidrina. La reacción de reticulación duró aproximadamente 24 horas a una temperatura de 40 a 50°C. Cuanto más fuerte se reticula tanto más alta se puede seleccionar la temperatura.

La suspensión obtenida se secó luego en tambor o bien se carboximetiló según requerimientos.

ES 2 327 879 T3

La preparación de almidones de amilopectina de patata reticulados basados en ácido adípico o basados en grupos fosfato se realizó de forma similar, lo que corresponde a las realizaciones que se describen en "Modified Starches: Properties and Uses" de O.B. Wurzburg.

5 b) *Reticulación con aldehídos*

La reticulación con acetal se realizó mediante uso de aldehídos, especialmente mediante reacción con formaldehído, acetaldehído, propionaldehído o acroleína o glioxal.

10 Para este fin se calentó la suspensión al 40% a 35°C y se ajustó con ácido clorhídrico a pH 3. En correspondencia al valor de DS predeterminado se añadió el aldehído como solución al 35%. La reticulación se realizó a pH 3 y 35°C y duró según el grado de reacción entre 1 y 24 horas. Para el procesamiento se neutralizó a pH 6 a 7, lavó y secó la mezcla de reacción.

15 b) *Carboximetilación*

Se realizó la carboximetilación por lo general en un mezclador termoestático Lödige-Plugschar. A tal fin se dispuso una suspensión al 40% y en correspondencia al valor de DS se añadió el monocloroacetato de sodio en forma de polvo. A continuación se realizó la adición de sosa cáustica al 50% (en equivalentes de cantidad respecto al reactivo con aproximadamente 5% de exceso). El valor del pH fue de aproximadamente 11 a 12. La mezcla de reacción se hizo reaccionar a continuación dos horas a T = 70 a 80°C. A continuación se secó el engrudo obtenido en tambor.

20 El secado en tambor se realizó siempre a 500 kPa (5 bar) de hidrógeno y con uso de tres drenajes. Todos los productos secados en tambor se molieron a continuación con un molino Alpine.

25 La preparación de almidón de amilopectina de patata cianoetilado o carbamoilado se realizó de forma similar, en correspondencia a las realizaciones que se describen en "Modified Starches: Properties and Uses" de O.B. Wurzburg.

30 Prescripción 4

Preparación de un almidón de amilopectina de patata hidroxibutilado

35 La hidroxibutilación del almidón de amilopectina de patata se realizó mediante reacción de una suspensión al 40% en presencia de altas cantidades de álcalis con óxido de butileno. A una temperatura de reacción de 55°C máximo y un tiempo de reacción de hasta 24 horas se pudo preparar el producto según el grado de derivatización (DS) deseado. El procesamiento se realizó de nuevo mediante neutralización y a continuación lavado del almidón. Según cada requerimiento se secó el producto bien granularmente o se hizo soluble en agua fría mediante distintos procedimientos conocidos como, por ejemplo, secado en tambor.

40

Prescripción 5

Almidón de amilopectina de patata hidroxipropilado y degradado mecánicamente

45 En un minireactor se agitaron 2.500 g de almidón de amilopectina de patata como suspensión al 40% y se hicieron reaccionar en presencia de sulfato de sodio a pH 11,6 a 35°C con 540 ml de óxido de propileno (DS = 0,5). Para el procesamiento se neutralizó el derivado de almidón, se lavó de forma intensiva y se secó a 40°C.

50 Se recogieron por medio de una amasadora 1.500 g de almidón de amilopectina de patata hidroxipropilada en 600 ml de agua y se cizalló durante 2,5 horas a 80°C. A continuación se diluyó el engrudo con cizallamiento adicional hasta 30%, hasta que la mezcla obtenida tuviese una viscosidad Brookfield de 4.000 mPas.

55 Los ejemplos siguientes muestran formulaciones especiales para el uso en los respectivos campos de aplicación.

Ejemplo 1

Adhesivo para cigarrillos

60

Formulación 1 : hasta 60% de almidón de amilopectina de patata dextrinado
 hasta 60% de almidón de amilopectina de patata hidroxilado
 de 30 a 40% de agua
65 hasta 0,5% de agente conservante

ES 2 327 879 T3

Formulación 2 : hasta 60% de almidón de amilopectina de patata hidroxialquilado
hasta 60% de almidón de amilopectina de patata reticulado
de 30 a 40% de agua
hasta 3% de perborato de sodio
hasta 0,5% de agente conservante

Un adhesivo típico según formulación 1 contiene

300 g de almidón de amilopectina de patata dextrinada
400 g de almidón de amilopectina de patata hidrolizada
300 g de agua
0,3 g de bencisotiazolidina

El adhesivo preparado tenía a 23°C una viscosidad Brookfield de 3.420 mPas y mostró en el ensayo mediante analizador de textura poder adhesivo óptimo.

Un adhesivo típico según formulación 2 contiene:

245 g de almidón de amilopectina de patata hidroxipropilado
120 g de almidón de amilopectina de patata reticulado con acetanhidruro/ácido adípico
620 g de agua
15 g de perborato de sodio
0,5 g de bencisotiazolidina

El adhesivo preparado tenía a 23°C una viscosidad Brookfield de 1180 mPas y mostraba en los ensayos con analizador de textura poder adhesivo óptimo.

Ejemplo 2

Adhesivo para papeles pintados

Se procesó un adhesivo para papeles pintados con una formulación en el siguiente marco mediante secado en tambor hasta un producto acabado.

de 30 a 80% de agua

de 30 a 70% de almidón de amilopectina de patata derivatizado, en donde se prefieren productos ligeramente reticulados y/o carboximetilados u oxipropilsulfonados. El almidón de amilopectina de patata puede presentarse también como producto hidroxipropilado y carboximetilado reticulado.

de 2 a 40% de éter de celulosa, de forma particular CMC, HEC, MC, HPC.

de 2 a 40% de polímeros dispersables o solubles en agua, de forma particular poli(alcoholes vinílicos) o metacrilatos.

Según cada caso de aplicación se añaden otros aditivos diversos como cargas, agentes conservantes o similares.

Ejemplo 3

Adhesivo para cartón ondulado

Almidón primario: se secó el almidón de amilopectina de patata soluble en agua fría por una parte directamente como suspensión al 35% (S), por otra parte tras pre-gelatinización (K) de una suspensión al 35% en un mezclador de Plugschar, se secó en tambor.

ES 2 327 879 T3

Para la comparación se usó un almidón de maíz comercial, secado en tambor en la suspensión.

Almidón secundario: como almidón secundario se usó almidón de maíz nativo.

5

Aditivos

Se añadió al adhesivo para cartón ondulado una mezcla preparada (premezcla), constituida por los siguientes componentes, soda, bórax, cal y celulosa.

10

Se pueden añadir estos aditivos al adhesivo también individualmente y no como premezcla.

15

Preparación del adhesivo de cartón ondulado

Se dispusieron 450 g de agua a 35°C y se agitó la mezcla preparada previamente de almidón secundario al 70% y premezcla al 12%. A continuación se añadió el almidón primario y se sometió la mezcla a cizallamiento durante 30 minutos a 3.000 revoluciones/minuto. La viscosidad Stein-Hall de las mezclas preparadas estuvo entre 80 y 100 s. Para alcanzar esta prescripción nominal se varió la cantidad en almidón primario y secundario usado.

20

El poder adhesivo se llevó a cabo mediante un analizador de textura, dándose la variación de poder máximo en g en el desgarro del papel sujeto por el almidón primario.

25

Los parámetros de medida correspondían a los datos citados en la descripción del ensayo de poder adhesivo.

La evaluación se realizó de modo que por adhesivo se llevaron a cabo diez medidas en el analizador de textura y de los valores nominales se calculó el valor medio. La resistencia en bruto ("Green-Bond") es óptima si la desviación de poder > 5.000 g.

30

TABLA 8

35

40

45

50

55

60

65

Almidón primario	Cantidad usada	Viscosidad Stein-Hall	Viscosidad Brookfield	Brabender	Poder adhesivo Green-Bond	Adhesión wet pin	Valoración de Reología
	[%]	[%]	20 rpm [mPas]	Temperatura de pregelatinización [%]	[g]	[lbs/8 in ²]	
MS/S	100	94	2750	51	3676	11,6	+
KS/S	80	93	1280	48	4624	8,4	++
KS/K	85	87	920	45,3	4361	7,7	++
AP-KS/S	77	92	790	47,7	6282	18,3	+++
AP-KS/K	77	89	695	46,8	5950	19,4	++++
MS Almidón de maíz KS Almidón de patata AP-KS Almidón de amilopectina de patata K secado en tambor a partir del engrudo S secado en tambor a partir de la suspensión							

Como se evidencia de la tabla 8, ambas mezclas con el almidón de amilopectina de patata secado en tambor muestran claramente mayor resistencia en bruto que almidón primario. Pero también la resistencia en húmedo del

ES 2 327 879 T3

almidón de amilopectina de patata es especialmente ventajosa. Adicionalmente la reología del adhesivo de cartón ondulado en lo que respecta a la adhesividad inmediata y al poco comportamiento de pulverización (cuanto mejor sea el comportamiento reológico, tanto mayor la cantidad en +) claramente mejor. Además se puede reducir sensiblemente la cantidad usada en almidón de amilopectina de patata soluble en agua fría frente a almidones convencionales.

5

Ejemplo 4

Adhesivo para encuadernado de libros

10

Para este fin se puede dar la siguiente formulación:

de 20 a 80% de emulsión polímero-látex dextrinada

15

de 10 a 15% de la dextrina añadida adicionalmente

0,1% de bórax mínimo

20

hasta 10% de plastificante

hasta 30% de cargas

hasta 30% de agua

25

Otra formulación más típica es:

75 g de polímero-látex

30

70 g de almidón de amilopectina de patata dextrinado

0,5 g de bórax

35

20 g de creta

60 g de agua

El adhesivo preparado a este respecto mostró en el ensayo mediante analizador de textura óptimo pegado. El poder adhesivo determinado según el ensayo de desgarro se encontraba en aproximadamente 3 a 5 minutos, mientras que comparativamente los adhesivos que se basan en almidón de patata o en almidón de maíz ceroso habituales presentaban un tiempo de desgarro de 7 a 10 minutos.

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Precursor de adhesivo en polvo basado en almidón de amilopectina, dado el caso en combinación con uno o varios aditivos habituales, como mejoradores reológicos, agentes antiespumantes, estabilizadores, agentes conservantes y/o otros adhesivos o precursores de adhesivo dado el caso no basados en almidón, **caracterizado** porque el almidón de amilopectina es un almidón de amilopectina de patata con al menos 95% de amilopectina, degradado mediante procedimientos físicos, químicos o enzimáticos y está contenido como almidón pregelatinizado.
- 10 2. Precursor de adhesivo en polvo según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el almidón de amilopectina de patata se obtuvo de una patata, que con el fin de inhibir la amilosis se modificó mediante cultivo o procedimientos de biología molecular o de ingeniería genética.
- 15 3. Precursor de adhesivo en polvo según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque el almidón de amilopectina de patata se obtuvo de una patata que se inhibió en lo referente a la formación de amilosa mediante inhibición antisentido de un gen GBSS.
- 20 4. Precursor de adhesivo en polvo según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque el almidón de amilopectina de patata se obtuvo de una patata que se inhibió en lo referente a la formación de amilosa mediante co-supresión.
- 25 5. Precursor de adhesivo en polvo según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque el almidón de amilopectina de patata tiene un contenido de amilopectina de al menos el 98%.
- 30 6. Precursor de adhesivo en polvo según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque está libre de emulsionantes tensioactivos.
- 35 7. Precursor de adhesivo en polvo según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque el almidón de amilopectina de patata es soluble en agua a 25°C al menos en el 90%, preferiblemente en el 95%, de forma particular en más del 99%.
- 40 8. Precursor de adhesivo en polvo según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque el almidón de amilopectina de patata se degrada físicamente mediante procedimientos térmicos y/o mecánicos.
- 45 9. Precursor de adhesivo en polvo según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque el almidón de amilopectina de patata se degrada químicamente mediante procedimientos termoquímicos, oxidantes o ácidos.
- 50 10. Precursor de adhesivo en polvo según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** porque el almidón de amilopectina de patata está contenido en forma eterificada.
- 55 11. Precursor de adhesivo en polvo según la reivindicación 10, **caracterizado** porque el almidón de amilopectina de patata está contenido como metiléter, etiléter, hidroxietiléter, hidroxipropiléter, hidroxibutiléter, carboximetiléter, cianoetiléter o carbamoiléter.
- 60 12. Precursor de adhesivo en polvo según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** porque el almidón de amilopectina de patata está contenido en forma esterificada.
- 65 13. Precursor de adhesivo en polvo según la reivindicación 12, **caracterizado** porque en él está contenido un almidón de amilopectina de patata esterificado, en cuyo resto éster RCOO- el resto R es un resto alquilo, arilo, alqueno, alcarilo o aralquilo con 1 a 17 átomos de carbono, preferiblemente con 1 a 6 átomos de carbono, de forma particular con uno o dos átomos de carbono.
- 70 14. Precursor de adhesivo en polvo según la reivindicación 13, **caracterizado** porque el almidón de amilopectina de patata está contenido como éster de ácido acético, de ácido propiónico, de ácido butírico, de ácido esteárico, de ácido ftálico, de ácido succínico, de ácido oleico, de ácido maleico, de ácido fumárico o de ácido benzoico.
- 75 15. Precursor de adhesivo en polvo según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** porque el almidón de amilopectina de patata está contenido en forma reticulada.
- 80 16. Precursor de adhesivo en polvo según la reivindicación 15, **caracterizado** porque el almidón de amilopectina de patata está reticulado con epíclorhidrina, dado el caso en mezcla con (poli)aminas.
- 85 17. Precursor de adhesivo en polvo según la reivindicación 15, **caracterizado** porque el almidón de amilopectina de patata está reticulado mediante reacción con reactivos que liberan aldehídos como N,N'-dimetilol-N',N'-etilenurea, con oxicloruro de fósforo, trimetafosfato de sodio, di- o poliepóxidos, anhídridos mixtos de ácidos carboxílicos con ácidos di- o tribásicos, tales como ácido adípico/Ac₂O, con glioxal o aldehídos, tales como formaldehído, acetaldehído o propionaldehído.

ES 2 327 879 T3

18. Precursor de adhesivo en polvo según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** porque el almidón de amilopectina de patata está modificado mediante grupos catiónicos o aniónicos.

5 19. Precursor de adhesivo en polvo según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** porque el almidón de amilopectina de patata está presente como polimerizado por injerto de almidón o copolimerizado por injerto de almidón.

10 20. Precursor de adhesivo en polvo según la reivindicación 19, **caracterizado** porque el (co)-polimerizado por injerto de almidón de amilopectina de patata está presente como polimerizado por emulsión.

21. Precursor de adhesivo en polvo según una de las reivindicaciones 1 a 20, **caracterizado** porque el almidón de amilopectina de patata tiene un grado de derivatización de 0,00001 a 3, preferiblemente de 0,001 a 2, de forma particular de 0,005 a 1.

15 22. Precursor de adhesivo en polvo según una de las reivindicaciones 1 a 21, **caracterizado** porque el almidón de amilopectina de patata está contenido en forma de una mezcla de derivados citados en las reivindicaciones 7 a 21.

20 23. Precursor de adhesivo en polvo según una de las reivindicaciones 1 a 21, **caracterizado** porque el almidón de amilopectina de patata está contenido en forma de un almidón derivatizado, en el que están presentes al menos dos de las formas de derivatización citadas en las reivindicaciones 7 a 21, contiene al menos el 95% de amilopectina y está degradado mediante procedimientos físicos, químicos o enzimáticos.

25 24. Uso del almidón de amilopectina de patata citado en una de las reivindicaciones 7 a 23 para la preparación de un adhesivo para cigarrillos.

26 25. Uso del almidón de amilopectina de patata citado en una de las reivindicaciones 7 a 23 para la preparación de un adhesivo que se puede activar con agua, de forma particular para etiquetas o sellos.

30 26. Uso del almidón de amilopectina de patata citado en una de las reivindicaciones 7 a 23 para la preparación de un adhesivo para el pegado completo o pegado por solape.

27. Uso del almidón de amilopectina de patata citado en una de las reivindicaciones 7 a 23 para la preparación de un adhesivo para papel de pared o adhesivo para carteles.

35 28. Uso del almidón de amilopectina de patata citado en una de las reivindicaciones 7 a 23 para la preparación de un adhesivo para encuadernado.

40 29. Uso del almidón de amilopectina de patata citado en una de las reivindicaciones 7 a 23 para la preparación de un adhesivo para cartón ondulado.

30. Uso del almidón de amilopectina de patata citado en una de las reivindicaciones 7 a 23 para la preparación de un adhesivo para bolsas.

45 31. Uso del almidón de amilopectina de patata citado en una de las reivindicaciones 7 a 23 para la preparación de un adhesivo para laminado de papel y cartón.

32. Uso del almidón de amilopectina de patata citado en una de las reivindicaciones 7 a 23 para la preparación de un adhesivo para el enrollado de tubos en espiral.

50 33. Almidón pregelatinizado de amilopectina de patata en polvo carboximetilado y degradado, que está epi-reticulado, reticulado con adipato, reticulado con acetal y/o reticulado con fosfato, que contiene al menos el 95% de amilopectina y está degradado mediante procedimientos físicos, químicos o enzimáticos.

55 34. Almidón pregelatinizado de amilopectina de patata en polvo cianoetilado y degradado, que está epi-reticulado, reticulado con adipato, reticulado con acetal y/o reticulado con fosfato, que contiene al menos el 95% de amilopectina y está degradado mediante procedimientos físicos, químicos o enzimáticos.

60 35. Almidón pregelatinizado de amilopectina de patata en polvo carbamoilado y degradado, que está epi-reticulado, reticulado con adipato, reticulado con acetal y/o reticulado con fosfato, que contiene al menos el 95% de amilopectina y está degradado mediante procedimientos físicos, químicos o enzimáticos.

65 36. Almidón pregelatinizado de amilopectina de patata en polvo hidroxibutilado y degradado, que está epi-reticulado, reticulado con adipato, reticulado con acetal y/o reticulado con fosfato, que contiene al menos el 95% de amilopectina y está degradado mediante procedimientos físicos, químicos o enzimáticos.

37. Almidón pregelatinizado de amilopectina de patata en polvo degradado, que está reticulado con epi-clorhidrina, ácido adípico y/o aldehídos, que contiene al menos el 95% de amilopectina y está degradado mediante procedimientos físicos, químicos o enzimáticos.

ES 2 327 879 T3

38. Almidón pregelatinizado de amilopectina de patata en polvo, carboxilado, cianoetilado, carbamoilado o hidroxibutilado y/o reticulado y degradado, según una de las reivindicaciones 33 a 37 con un grado de derivatización de 0,00001 a 3, preferiblemente de 0,001 a 2, de forma particular de 0,005 a 1.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65