

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 532 716**

51 Int. Cl.:

C09J 103/08 (2006.01)

C09J 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.02.2012 E 12705831 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.12.2014 EP 2675858**

54 Título: **Pegamento en barra a base de éteres mixtos de almidón**

30 Prioridad:

17.02.2011 DE 102011004340

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

31.03.2015

73 Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:

**HOFFMANN, HEINZ-PETER;
HRZIBEK, MARTIN;
MÜLLER, WOLF-RÜDIGER;
NEUHAUSEN, ULRICH;
MAIER, WOLFGANG y
SCHRIEFERS, MATHIAS**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 532 716 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

Pegamento en barra a base de éteres mixtos de almidón.

- 5 La invención se basa en el campo de los adhesivos, en particular de los pegamentos en barra, y se refiere a un pegamento en barra a base de éteres mixtos de almidón especiales, a su producción y uso.

10 Los pegamentos en barra (adhesivos en forma de barra que están montados de manera deslizable en una envuelta que puede cerrarse y que dejan atrás una película pegajosa cuando al frotarse sobre una superficie de sustrato) son objetos comúnmente usados de la vida cotidiana. Estos contienen, por ejemplo, polímeros sintéticos solubles en agua o dispersables en agua, de un carácter de adhesivo, en particular polivinilpirrolidona (PVP), disueltos en una fase líquida acuosa-orgánica, junto con una sustancia estructural que confiere forma. Como sustancia estructural se usan en particular sales alcalinas o de amonio de ácidos carboxílicos alifáticos, en particular en el intervalo de número de carbono de 12 a 22. Si las preparaciones acuosas en sí altamente adhesivas de las sustancias de 15 polímero con carácter de adhesivo junto con pequeñas cantidades de la sustancia estructural a base de jabones de ácido graso, se calientan hasta temperaturas más altas, en particular por encima de 50°C, y se deja enfriar esta disolución en reposo, la mezcla de sustancias solidifica dando un gel de jabón más o menos rígido, en el cual la estructura micelar que confiere forma y comparativamente rígida de dichos geles de jabón es al principio predominantemente evidente. Esto hace posible la formación y el manejo conocidos de tales masas en forma de 20 lápiz en envueltas que pueden cerrarse. Al frotarse, la estructura micelar se destruye y la masa rígida se convierte por lo tanto al estado pastoso, en el que gana importancia el carácter de adhesivo de la mezcla de sustancias.

25 En lugar de los polímeros sintéticos solubles en agua o dispersables en agua con carácter de adhesivo se utilizan como componente adhesivo también polímeros a base de materias primas naturales.

30 De este modo, el documento WO 93/03109 A1 da a conocer pegamentos en barra a base de derivados de almidón de viscosidad reducida. Se utilizan preferentemente éteres de almidón no iónicos, que se obtienen mediante reacción de almidón nativo con óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y/o glicidol. Se describen como especialmente adecuados hidroxialquilalmidones, pudiendo usarse también de manera satisfactoria productos de eterificación mixta. En los ejemplos se usan predominantemente hidroxietilalmidones e hidroxipropilalmidones, pero el uso de almidón hidroxietil-hidroxipropil-almidón también se desprende de los ejemplos.

35 En el documento WO 99/51699 A1 se describen pegamentos en barra que se basan así mismo en derivados de almidón de viscosidad reducida. Estos corresponden a los derivados conocidos por el documento WO 93/03109 A1. El pegamento en barra presenta como componente adhesivo una preparación acuosa que, además de los éteres de almidón mencionados, contiene también sacarosa, así como, como sustancia estructural un gel de jabón.

40 Los pegamentos en barra conocidos tienen un nivel de rendimiento satisfactorio para la mayoría de las aplicaciones. No obstante, desde el punto de vista de la técnica de producción es por regla general necesario añadir sustancias auxiliares a los pegamentos en barra. De este modo se incorporan como sustancias auxiliares en particular éteres de celulosa para la estabilización de la viscosidad de la masa. Esto es de especial importancia para el proceso de llenado, dado que una masa demasiado poco viscosa se saldría de la envuelta ya preparada. Al mismo tiempo, los éteres de celulosa tienen inconvenientes en términos de las propiedades de frotación de la barra, ya que pequeñas partículas se desprenden durante el uso y la barra se ensucia. Propiedades de uso importantes, perceptibles por el usuario, tales como la resistencia y frotación de estos adhesivos en barra, por lo tanto son susceptibles de mejora. 45

Existe por lo tanto la necesidad de pegamentos en barra que no presenten las desventajas expuestas anteriormente y tengan propiedades de procesamiento y de aplicación optimizadas.

50 Por lo tanto, es objetivo de la presente invención proporcionar un pegamento en barra que muestre por un lado una buena resistencia en combinación con propiedades de frotación excelentes así como una buena fuerza adhesiva y estabilidad en almacenamiento. Por otro lado, la mezcla en la que se basa la barra en las condiciones que reinan durante la producción, es decir, en particular a temperaturas por encima de 50°C, presentan una viscosidad adecuada para la introducción sin problemas de la masa adhesiva en la envuelta de barra, sin que sea necesario el uso de derivados de celulosa para la estabilización de la viscosidad. 55

La solución del objetivo se desprende de la idea fundamental de la invención de añadir a las formulaciones de los pegamentos en barra éteres mixtos de almidón especiales.

60 Por lo tanto, es objeto de la invención un pegamento en barra, que contienen una preparación acuosa de al menos un hidroxialquilcarboximetilalmidón con una viscosidad menor que 2.000.000 mPas, determinada como disolución acuosa al 40 % en peso por medio de un viscosímetro Brookfield RVT a 20°C, husillo 7, 20 rpm, y jabón.

65 Sorprendentemente, el uso de hidroxialquilcarboximetilalmidones lleva tanto a propiedades de estabilización durante la producción, como a propiedades de frotación mejoradas con resultados adhesivos al menos constantes de los pegamentos en barra resultantes. La fuerza adhesiva inicial de los pegamentos en barra habituales en el comercio a

base de hidroxialquilalmidones de viscosidad reducida puede conseguirse sin problemas e incluso superarse fácilmente. La fuerza adhesiva inicial de los pegamentos en barra habituales en el comercio a base de polivinilpirrolidona se supera claramente. A este respecto puede prescindirse de la adición de sustancias habituales para la estabilización de la viscosidad, en particular éteres de celulosa.

5 Un pegamento en barra de acuerdo con la invención se caracteriza por una resistencia mejorada y una frotación más uniforme con respecto a los pegamentos en barra conocidos con propiedades adhesivas y de almacenamiento excelentes. Las pegaduras mantienen también durante tiempos de almacenamiento más largos su color blanco y no amarillean. A temperaturas alrededor de 80°C, la mezcla adhesiva en la que se basa la barra muestra además una viscosidad tal que puede introducirse por un lado fácilmente en las envueltas de barra, por otro lado tampoco sale por puntos no estancos en la zona de ataque del espárrago de nuevo de la envuelta.

10 Con los pegamentos en barra de acuerdo con la invención pueden realizarse pegaduras duraderas de sustratos. Pueden utilizarse en particular para la unión superficial permanente de sustratos, en particular de papel, cartón, madera y/o plástico entre sí.

15 Los pegamentos en barra de acuerdo con la invención contienen como componente adhesivo una preparación acuosa de al menos un hidroxialquilcarboximetilalmidón con una viscosidad menor que 2.000.000 mPas, determinada como disolución acuosa al 40 % en peso por medio de un viscosímetro Brookfield RVT a 20°C, husillo 7, 20 rpm.

20 Los hidroxialquilcarboximetilalmidones pertenecen al grupo de los éteres de almidón y pueden denominarse también éteres mixtos de almidón. Siempre que en lo sucesivo se hable de éteres mixtos de almidón, se entienden por ellos hidroxialquilcarboximetilalmidones.

25 De acuerdo con Ullmann, Encyklopädie der technischen Chemie, 4ª edición, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße (1974) los éteres de almidón son formalmente productos de la condensación entre los grupos hidroxilo de las unidades de anhidroglucosa (AGE) de moléculas de almidón y grupos hidroxilo alcohólicos de otros compuestos. Sólo algunos solubles en agua de estos tipos de éter de almidón se producen a gran escala y se utilizan industrialmente. A estos pertenecen determinados hidroxialquilalmidones, en especial hidroxietil- y hidroxipropilalmidón, así como carboximetilalmidón. Pero también se encuentra comercialmente disponible una serie de distintos hidroxialquilcarboximetilalmidones.

30 Preferentemente, se utilizan de acuerdo con la invención se prefieren como hidroxialquilcarboximetilalmidones hidroxialquil C₁-C₁₀-carboximetilalmidones, de manera especialmente preferente hidroxialquil C₂-C₆-carboximetilalmidones. De manera muy especialmente preferente el hidroxialquilcarboximetilalmidón se selecciona de hidroxietil-carboximetilalmidones, hidroxipropilcarboximetilalmidones y/o hidroxietilhidroxipropilcarboximetilalmidones, prefiriéndose a su vez los hidroxipropilcarboximetilalmidones.

35 Los hidroxipropilcarboximetilalmidones utilizados de manera especialmente preferente se obtienen mediante reacción de un almidón con ácido monocloroacético y/o monocloroacetato y óxido de propileno, utilizándose ácido monocloroacético y/o monocloroacetato por un lado y óxido de propileno por otro lado en una relación molar de 10 : 1 a 1 : 100, preferentemente de 5 : 1 a 1 : 50, de manera especialmente preferente de 5 : 1 a 1 : 10. Por regla general, la reacción tiene lugar a este respecto en dos etapas, haciéndose reaccionar el almidón en una primera etapa con ácido monocloroacético y/o monocloroacetato, y el derivado de almidón generado en una segunda etapa entonces con óxido de propileno. En la primera etapa se introducen a este respecto grupos carboximetilo en la molécula de almidón. Mediante reacción con el óxido de propileno se enlazan a estos grupos carboximetilo y/o grupos hidroxilo libres aún presentes de las unidades de anhidroglucosa (AGE) de las moléculas de almidón grupos hidroxipropilo o cadenas de poli(óxido de propileno) terminadas con hidroxilo. La relación molar de grupos carboximetilo y grupos hidroxipropilo en la molécula de almidón se determina por la relación molar correspondiente de los eductos utilizados. Si se construyen cadenas de poli(óxido de propileno) terminadas en hidroxilo, entonces por el contenido molar de grupos hidroxipropilo en la molécula de almidón se entiende la suma del contenido molar de grupos hidroxipropilo terminales y del contenido molar de unidades de óxido de propileno en la cadena de poli(óxido de propileno). Un mol de un grupo -CH₂CH(CH₃)-O-CH₂CH(CH₃)-OH corresponde por lo tanto por ejemplo a dos moles de grupos hidroxipropilo en la molécula de almidón.

40 Para la producción de los éteres mixtos de almidón que pueden utilizarse de acuerdo con la invención pueden utilizarse en principio todos los almidones nativos. Los almidones adecuados pueden desprenderse del mencionado Ullmann, volumen 22 en los subapartados 6.2 a 6.4 del capítulo "Stärke". Además de los almidones de cereales tal como almidón de maíz, de trigo o de arroz así como almidones de tubérculos o raíces tal como almidón de patata, de mandioca o de tapioca son adecuados también almidones de leguminosas tal como almidón de guisante o de judía. Preferentemente los éteres mixtos de almidón que pueden utilizarse de acuerdo con la invención se basan sin embargo en almidones de tubérculos o de raíces, de manera especialmente preferente se basan en almidón de patata.

65

Las preparaciones acuosas de éteres mixtos de almidón de viscosidad reducida se producen preferentemente por que se mezcla el éter mixto de almidón con agua y se degradan las superestructuras de los éteres mixtos de almidón mediante acción física, en particular mecánica, en su mayor parte de manera irreversible, y/o se degradan químicamente los éteres mixtos de almidón, por ejemplo se oxidan, se degradan con catálisis ácida, de manera 5 enzimática o de manera térmica. También es posible una combinación de las acciones. A este respecto se prefieren sistemas concentrados con un contenido en éter de almidón de aproximadamente el 20 al 70 % en peso, dado que se ha probado que estos intervalos de concentración la manipulación técnica es la más sencilla. A continuación pueden reunirse las preparaciones acuosas con los constituyentes restantes de la manera descrita. En caso deseado, pueden diluirse las preparaciones de derivado de almidón antes de mezclarse con los otros constituyentes, 10 preferentemente hasta un contenido en éter mixto de almidón del 30 al 60 % en peso.

La degradación mecánica de las estructuras de sistemas acuosos de este tipo puede tener lugar en dispositivos mecánicos conocidos por el experto. Como tales dispositivos son adecuados por ejemplo amasadoras, prensas 15 extrusoras, máquinas de estator/rotor y/o agitadores. El grado de la degradación mecánica de las superestructuras de los sistemas acuosos de derivado de almidón depende de la concentración, la temperatura, el tiempo de permanencia y la cizalladura. El grado de degradación de las superestructuras de almidón se encontrará de manera ventajosa próximo al valor límite alcanzable. El grado de degradación puede determinarse mediante la determinación de las viscosidades en disolución. Sin desventajas puede tener lugar la degradación de las superestructuras de almidón durante la producción de las masas de pegamento en barra en dispositivo de uso, en 20 los que puede conseguirse un grado de degradación suficiente de las superestructuras de almidón.

La degradación mecánica de las superestructuras de almidón o de éter de almidón puede completarse o sustituirse por una degradación química de las moléculas de almidón hasta el nivel de viscosidad de acuerdo con la invención. La degradación química (parcial) de las moléculas de almidón o de éter de almidón puede llevarse a cabo tanto 25 antes como después de la degradación mecánica de las superestructuras de almidón. Así mismo, ambos procesos puede llevarse a cabo también solos independientemente uno de otro. La reducción de la viscosidad de la disolución de éter mixto de almidón puede tener lugar también exclusivamente mediante una degradación química hasta el nivel de viscosidad de acuerdo con la invención. La degradación de las moléculas de almidón puede tener lugar de acuerdo con procedimientos conocidos por el experto mediante degradación oxidativa, con hidrólisis ácida, 30 enzimática o térmica.

En "Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie", 4ª edición, Verlag Chemie, Weinheim (1974) se describen en detalle los procedimientos habituales para la degradación de almidones. Agentes de oxidación preferidos para la 35 degradación oxidativa son ácido crómico, permanganato, peróxido de hidrógeno, dióxido de nitrógeno, hipoclorito, peryodato y perácidos tal como por ejemplo ácido peracético. Como ácidos para la degradación con hidrólisis ácida se utilizan preferentemente ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácido fosfórico, pero también es posible el uso de otros ácidos tal como por ejemplo ácido acético, ácido oxálico, ácido sulfuroso, ácido perclórico o ácido tricloroacético. Como enzimas de degradación de almidón pueden utilizarse α - y β -amilasas así como las glucoamilasas y enzimas desramificantes. 40

Un grado de degradación suficiente en el sentido de la invención se consigue convenientemente, cuando una disolución acuosa al 40 % en peso del éter mixto de almidón usado a 20 °C presenta una viscosidad según Brookfield menor que 2.000.000 mPas, por ejemplo de 100 a 1.000.000 mPas, preferentemente de 2.000 a 100.000 45 mPas, en particular de 10.000 a 80.000 mPas.

Los hidroxialquilcarboximetilalmidones contenidos en los pegamentos en barra presentan por lo tanto preferentemente una viscosidad de 100 a 1.000.000 mPas, preferentemente de 2.000 a 100.000 mPas, de manera especialmente preferente de 10.000 a 80.000, en cada caso determinada como disolución acuosa al 40 % en peso 50 por medio de viscosímetro Brookfield RVT a 20°C, husillo 7, 20 rpm.

Los pegamentos en barra contienen el hidroxialquilcarboximetilalmidón preferentemente en una cantidad total del 5 al 50, de manera especialmente preferente del 10 al 40 % en peso, con respecto a la masa total del pegamento en barra. Si se utilizan mezclas de varios hidroxialquilcarboximetilalmidones, entonces ha de entenderse por la cantidad total naturalmente la suma de las cantidades de cada hidroxialquilcarboximetilalmidón utilizado. 55

Han resultado ser especialmente adecuados pegamentos en barra que contienen del 5 al 10 % en peso de éter mixto de almidón con una viscosidad de 1.000.000 a 50.000 mPas o del 10 al 30 % en peso con una viscosidad de 100.000 a 2.000 mPas o del 30 al 50 % en peso con una viscosidad de 30.000 a 100 mPas. Los % en peso se refieren al peso total del pegamento en barra. 60

Preferentemente se utilizan hidroxialquilcarboximetilalmidones, cuyo grado de sustitución (DS) asciende a de 0,1 a 2,0, preferentemente de 0,2 a 1,0.

El pegamento en barra de acuerdo con la invención puede contener al menos dos hidroxialquilcarboximetilalmidones distintos. Preferentemente, el pegamento en barra de acuerdo con la invención contiene al menos dos hidroxipropilcarboximetilalmidones distintos, de manera especialmente preferente al menos dos 65

5 hidroxipropilcarboximetilalmidones distintos, que se diferencian entre sí por la relación molar de grupos hidroxipropilo con respecto a grupos carboximetilo. Preferentemente se utiliza a este respecto como primer hidroxipropilcarboximetilalmidón un hidroxipropilcarboximetilalmidón que se obtiene mediante reacción de un almidón con ácido monocloroacético y/o monocloroacetato y óxido de propileno, utilizándose ácido monocloroacético y/o monocloroacetato por un lado y óxido de propileno por otro lado en una relación molar de 1 : 2 a 1 : 100, preferentemente de 1 : 2 a 1 : 50, de manera especialmente preferente de 1 : 2 a 1 : 5. Como segundo hidroxipropilcarboximetilalmidón se utiliza preferentemente un hidroxipropilcarboximetilalmidón, que se obtiene mediante reacción de un almidón con ácido monocloroacético y/o monocloroacetato y óxido de propileno, utilizándose ácido monocloroacético y/o monocloroacetato por un lado y óxido de propileno por otro lado en una relación molar de 10 : 1 a 1 : 1, preferentemente de 8 : 1 a 2 : 1, de manera especialmente preferente de 5 : 1 a 3 : 1. En otras palabras, una vez los grupos hidroxialquilo y en el otro caso los grupos carboximetilo se encuentran en exceso molar. El primer y el segundo hidroxipropilcarboximetilalmidón se utilizan a este respecto preferentemente en cantidades tales que la relación en peso de primer con respecto a segundo hidroxipropilcarboximetilalmidón se encuentra en de 100: 1 a 1 : 1, preferentemente en de 50 : 1 a 2 : 1, de manera especialmente preferente en de 25 : 1 a 5 : 1.

20 Los éteres mixtos de almidón utilizados de acuerdo con la invención pueden encontrarse no reticulados o reticulados. Los éteres mixtos de almidón reticulados presentan adicionalmente propiedades retardadoras del agua, mediante lo cual se aumenta la viscosidad de la masa de la barra. Sorprendentemente, aparecen aún sin embargo efectos positivos adicionales. Se consiguen mejores resistencias y propiedades de frotación. El pegamento en barra se aplica de manera muy uniforme, es decir, dejando sólo muy pocos trozos, sin perder demasiada masa.

25 Un pegamento en barra de acuerdo con la invención contiene una preparación acuosa de al menos un hidroxialquilcarboximetilalmidón. Además del hidroxialquilcarboximetilalmidón puede estar prevista también al menos una sustancia macromolecular adicional. La sustancia macromolecular adicional puede seleccionarse por ejemplo de derivados de almidón distintos de hidroxialquilcarboximetilalmidón, polivinilacetales, poliácridatos, poliuretanos, polivinilpirrolidona, alcoholes, celulosas, proteínas y/o mezclas de los mismos.

30 Sustancias macromoleculares preferidas adicionales se seleccionan de éteres de almidón de viscosidad reducida, polivinilpirrolidona, poliuretanos, poli(alcoholes vinílicos) y/o mezclas de los mismos. De manera especialmente preferente las sustancias macromoleculares adicionales se seleccionan de éteres de almidón de viscosidad reducida y poliuretanos. Por éteres de almidón "de viscosidad reducida" se entienden éteres de almidón que no se eterificaron sólo principalmente de manera análoga a polímero, sino además también aún se desestructuraron química o físicamente de modo que su viscosidad es menor que aproximadamente 2.000.000 mPas (disolución al 40 %, 20 °C, Brookfield).

40 Éteres de almidón de viscosidad reducida preferidos son a este respecto éteres de almidón no iónicos, que pueden obtenerse mediante reacción de almidón nativo con óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y/o glicidol. A este respecto la reacción puede tener lugar con una de las sustancias mencionadas solo, con mezclas de las sustancias o secuencialmente con varias de las sustancias, por ejemplo en primer lugar con óxido de etileno y después con óxido de propileno. Para ello se une un bloque de óxido de etileno, al que le sigue un bloque de óxido de propileno. En particular derivados de almidón con mayores grados de sustitución, preferentemente éteres de almidón no ionogénicos, pueden ajustarse de manera ventajosa en el caso de tratamiento mecánico en sistemas acuosos mediante la degradación de estructuras cristalinas y/o mediante degradación oxidativa, con hidrólisis ácida, enzimática y térmica a un nivel de viscosidad relativamente bajo y son adecuados por lo tanto en especial medida. A este respecto se prefieren especialmente los hidroxialquilalmidones. Preferentemente el grado de sustitución (DS) ascenderá a de 0,1 a 2,0, en particular de 0,2 a 1,0. El ajuste de la viscosidad deseada puede tener lugar de acuerdo con los procedimientos que se describieron ya anteriormente en el caso de la producción de los hidroxialquilcarboximetilalmidones utilizados de acuerdo con la invención.

50 El pegamento en barra de acuerdo con la invención contiene además de al menos un hidroxialquilcarboximetilalmidón también al menos una sustancia macromolecular adicional, de modo que la cantidad total de sustancias macromoleculares, es decir, de hidroxialquilcarboximetilalmidón y sustancias macromoleculares adicionales se encuentra preferentemente en del 5 al 50 % en peso, de manera especialmente preferente en del 10 al 40 % en peso, en cada caso con respecto a la masa total de la barra.

60 La adición de sustancias macromoleculares adicionales no es necesaria sin embargo de acuerdo con la invención. En particular, puede prescindirse de la adición de polivinilpirrolidonas y derivados de celulosa, en una forma de realización especial, el pegamento en barra de acuerdo con la invención está libre de carboximetilcelulosas. Un pegamento en barra de este tipo se caracteriza en particular por una aplicación más económica con una potencia adhesiva constante y una estabilidad a largo plazo aún mejorado de la pegadura. Preferentemente, el pegamento en barra de acuerdo con la invención está libre de polivinilpirrolidonas y cualquiera de los derivados de celulosa. Libre de ha de entenderse literalmente este respecto como el 0 % en peso. De manera muy especialmente preferente el pegamento en barra de acuerdo con la invención contiene como sustancias macromoleculares exclusivamente los éteres mixtos de almidón que van a utilizarse de acuerdo con la invención.

Un pegamento en barra de acuerdo con la invención contiene además jabón.

Preferentemente el jabón es la sal de sodio de ácidos grasos C₁₂ a C₂₂, en particular de ácidos grasos C₁₄ a C₁₈, de origen natural o sintético. El jabón o el gel de jabón sirve sobre todo como sustancia estructural que imparte forma.

5 Las sales de sodio de los ácidos grasos son más duras que por ejemplo las sales de potasio correspondientes y por lo tanto son adecuadas como formador de estructura.

10 El jabón está contenido preferentemente en cantidades del 3 al 20 % en peso, de manera especialmente preferente del 4 al 10 % en peso, con respecto a la masa total del pegamento en barra. En estos porcentajes el gel de jabón puede formar de manera óptima la estructura de esqueleto deseada, que forma la base para la resistencia excelente del pegamento en barra de acuerdo con la invención. Por otro lado la estructura de esqueleto al frotarse sobre la superficie que va a pegarse puede destruirse también de manera suficientemente fácil, de modo que entonces, tal como se desea, gana importancia el carácter de adhesivo de la preparación.

15 Un pegamento en barra de acuerdo con la invención puede contener adicionalmente gelatinas. La cantidad de gelatina asciende preferentemente a del 0 al 10 % en peso y en particular del 1,5 al 5 % en peso, con respecto a la masa total del pegamento en barra. Puede utilizarse a este respecto cualquier calidad de gelatina.

20 Además, en un pegamento en barra de acuerdo con la invención puede utilizarse una combinación de material de relleno mineral, en particular sulfato de bario, y gelatina. Puede producirse a este respecto una mejora sinérgica de las propiedades de las propiedades de adhesión mediante la combinación de material de relleno mineral, en particular sulfato de bario, y gelatina.

25 El pegamento en barra puede contener además sacarosa. La sacarosa como sustancia económica y además completamente inocua es adecuada de manera excelente como material de relleno para un pegamento en barra de acuerdo con la invención. En una forma de realización preferida del pegamento en barra de acuerdo con la invención éste contiene por lo tanto sacarosa, ascendiendo el contenido en sacarosa, con respecto a la masa total del pegamento en barra, preferentemente a del 15 al 25, de manera especialmente preferente del 17 al 22 % en peso.

30 Los pegamentos en barra pueden contener además superabsorbentes. Por superabsorbentes se entienden en el contexto de la presente invención partículas de materiales sintéticos o al menos parcialmente sintéticos, que pueden absorber al menos 4 veces, preferentemente al menos 10 veces y de manera especialmente preferente al menos 100 veces su masa de agua. A todos los superabsorbentes es común a pesar de diferencias en la estructura química, que pueden, también bajo una carga de presión moderada, absorber y retener el múltiplo expuesto

35 anteriormente de su masa de líquidos acuosos. Los superabsorbentes, tal como pueden utilizarse en el contexto de la presente invención, son conocidos hasta el momento en particular por su aplicación en pañales para bebés y productos de higiene especiales.

40 El superabsorbente puede estar contenido por ejemplo en forma de partículas con un tamaño de grano de 1 a 1000 µm. En este intervalo de tamaño de grano son marcadamente ventajas la permeabilidad y por lo tanto las propiedades de absorción de los superabsorbentes. Preferentemente se utilizan superabsorbentes que presentan un diámetro de partícula medio de como máximo 150 µm, preferentemente de 100 µm y de manera especialmente preferente de 70 µm. Un pegamento en barra que contiene superabsorbente de este tipo se caracteriza en particular por una aplicación más económica con una potencia adhesiva constante y una estabilidad en almacenamiento aún

45 mejorada de la pegadura.

50 El pegamento en barra puede contener el superabsorbente por ejemplo en una cantidad del 0,2 al 3 % en peso, con respecto a la masa total del pegamento en barra. Dentro de este margen se consigue una relación especialmente equilibrada de resistencia excelente de la masa de la barra solidificada y una alta estabilidad en almacenamiento. De manera especialmente preferente, el superabsorbente está contenido en una cantidad del 0,3 al 2 % en peso, con respecto a la masa total del pegamento en barra. En particular, el porcentaje del superabsorbente asciende a del 0,4 al 1,2 % en peso, con respecto a la masa total del pegamento en barra. Dentro de este margen de fluctuación se obtienen valores de resistencia óptimos con una estabilidad en almacenamiento constantemente adecuada.

55 Además de los componentes expuestos hasta el momento pueden usarse conjuntamente agentes auxiliares habituales adicionales, por ejemplo sustancias que promueven la frotación fácil y suave. Las sustancias de este tipo son por ejemplo ácidos aminocarboxílicos y/o sus lactamas. Los ácidos aminocarboxílicos adecuados o sus lactamas contendrán hasta 12 átomos de C, en particular de 4 a 8 átomos de C. El representante preferido para el uso práctico es épsilon-caprolactama o el ácido 7-aminocaproico derivado de la misma. La cantidad de las lactamas que van a usarse o de los ácidos aminocarboxílicos correspondientes habitualmente no asciende a más del 15 % en peso, por ejemplo del 0,5 % en peso al 5 % en peso, con respecto a la masa de barra total.

60

65 Como sustancias auxiliares adicionales, los pegamentos en barra de acuerdo con la invención pueden contener pigmentos (adicionales), colorantes, sustancias aromáticas, agentes conservantes y similares. Las cantidades de estas sustancias son subordinadas tal como habitualmente. Aditivos posibles adicionales son por ejemplo materiales de relleno adicionales, blanqueantes ópticos, dextrinas y derivados de almidón no desestructurados. Así mismo,

pueden estar contenidos mananos, en particular galactomananos en los pegamentos en barra de acuerdo con la invención. Son adecuados en particular los galactomananos de los frutos del algarrobo y de goma guar. Los éteres de almidón desestructurados pueden sustituirse también en un porcentaje subordinado por mananos desestructurados.

5 Como sustancias auxiliares adecuadas pueden mencionarse además por ejemplo plastificantes y/o las sustancias reguladoras de la humedad, por ejemplo disolventes solubles en agua orgánicos, que se usan habitualmente en pegamentos en barra. Los disolventes orgánicos no volátiles se utilizarán a este respecto como máximo en cantidades hasta el 50 % en peso, con respecto al contenido en agua de las barras. Pueden utilizarse conjuntamente además alcoholes polihidroxilados (polifuncionales) tal como propilenglicol, glicerol, poligliceroles, trimetilolpropano, polieterglicoles así como sorbitol y/o hidrolizados de almidón de bajo peso molecular, que se hacen reaccionar mediante reducción de hidrógeno en los polioles correspondientes. Puede usarse conjuntamente por ejemplo una mezcla de glicerol y polietilenglicol. Preferentemente el contenido en glicerol y propilenglicol, en especial propilenglicol, asciende a del 0 al 15, en particular del 5 al 10 % en peso, con respecto al pegamento en barra total.

Las cantidades indicadas anteriormente de las sustancias contenidas individuales dan como resultado junto con el agua presente adicionalmente en cada caso en total el 100 % en peso.

20 En una forma de realización preferida el pegamento en barra de acuerdo con la invención se compone de

- del 5 al 50 % en peso de sustancia macromolecular, que contiene al menos un hidroxialquil-carboximetilalmidón,
- del 3 al 20 % en peso de jabón,
- del 0 al 30 % en peso de sacarosa,
- 25 - del 0 al 25 % en peso de sustancias auxiliares adicionales, y
- del 25 al 92 % en peso de agua, dando como resultado la cantidad total de las sustancias contenidas el 100 % en peso.

30 Con respecto a sustancias contenidas preferidas y cantidades preferidas de los constituyentes individuales es válido lo ya dicho anteriormente.

Un objeto adicional de la presente invención es un procedimiento para la producción de un pegamento en barra de acuerdo con la invención, que se caracteriza por que se mezcla la preparación acuosa de al menos un hidroxialquilcarboximetilalmidón con el jabón o los constituyentes que forman el jabón y opcionalmente los materiales de relleno y/o sustancias auxiliares, opcionalmente con calentamiento, hasta que se ha generado una mezcla uniforme, y la mezcla se deja reposar o se enfría sin influencia mecánica. Se prefiere, cargar la mezcla uniforme después del calentamiento hasta temperaturas de al menos 50°C, preferentemente hasta 80°C, directamente en envueltas de barra o envases similares y dejarla solidificar sin influencia mecánica para dar geles deseados. Este procedimiento es ventajoso porque las mezclas pueden colarse fácilmente en el intervalo de temperatura mencionado. Los pegamentos en barra de acuerdo con la invención se caracterizan por viscosidades optimizadas de nuevo con respecto al estado de la técnica a temperaturas alrededor de 80°C y pueden procesarse por lo tanto de manera especialmente adecuada.

45 Un pegamento en barra de acuerdo con la invención presenta una resistencia a la presión excelente. Al mismo tiempo dispone de propiedades de frotación optimizadas. Entre ellos ha de entenderse que la barra, por un lado, aplica de manera uniforme y, por otro lado, aplica tanta masa que se consigue una buena pegadura de los sustratos, pero se desprende a penas adhesivo en exceso, es decir, la barra a penas pierde grumos, se minimiza la formación de excesos de adhesivo localizados e irregularidades sobre la superficie de sustrato. Adicionalmente, la frotación optimizada se pronuncia en una aplicación más agradable para el usuario, la barra se desliza mejor sobre la superficie que va a pegarse. Las propiedades adhesivas de un pegamento en barra de acuerdo con la invención son así mismo excelentes. Además, la estabilidad en almacenamiento es elevada, las pegaduras mantienen también durante tiempo de almacenamiento más largos su color blanco y no amarillean.

50 Un objeto adicional de la presente invención es el uso de un pegamento en barra de acuerdo con la invención para la unión superficial, en particular para pegar sustratos, en particular para unir papel, cartón, madera y/o plástico entre sí.

55 A continuación se explica en detalle la invención por medio de ejemplos de realización. Siempre que no se invite lo contrario, los datos de porcentaje y las relaciones de cantidades se refieren al peso.

60 Ejemplos

I Materiales de partida

- éter mixto de almidón A: hidroxipropilcarboximetilalmidón a base de almidón de patata; relación molar hidroxipropilo de con respecto a carboximetilo > 1; viscosidad determinada como disolución acuosa al 40 % en peso por medio de viscosímetro Brookfield RVT a 20°C, husillo 7, 20 rpm: aproximadamente 70.000 mPas;
- 5 - éter mixto de almidón B: hidroxipropilcarboximetilalmidón a base de una mezcla de almidón de patata y de tapioca; relación molar de hidroxipropilo con respecto a carboximetilo > 1; viscosidad determinada como disolución acuosa al 40 % en peso por medio de viscosímetro Brookfield RVT a 20°C, husillo 7, 20 rpm: aproximadamente 80.000 mPas;
- éter mixto de almidón C: hidroxipropilcarboximetilalmidón a base de almidón de patata; relación molar de hidroxipropilo con respecto a carboximetilo < 1; viscosidad determinada como disolución acuosa al 10 % en peso por medio de viscosímetro Brookfield RVT a 20°C, husillo 4 o 5, 20 rpm: aproximadamente 5.000 mPas;
- 10 - ácidos grasos: ácidos grasos comercialmente disponibles con 14-18 átomos de C.

II Producción de los pegamentos en barra

15 Los componentes de acuerdo con la tabla I se mezclaron a aproximadamente 80 °C y se procesan de acuerdo con la descripción para dar pegamentos en barra. Las composiciones respectivas se indican en partes en peso.

III Propiedades de los pegamentos en barra

20 a) Resistencia a la presión

Por el término resistencia a la presión se entiende la carga máxima medida al quebrarse el molde de barra bajo carga de presión en paralelo al eje longitudinal.

25 Para la medición de la resistencia a la presión sirve el aparato de ensayo Modell 464L, cabeza de medición 709, de la empresa Erichsen.

30 El adhesivo cortado justo por encima del pistón con una longitud mínima de 30 mm se inserta entre dos piezas de soporte; en este sentido se trata de discos de PVC duro, cuyo grosor asciende aproximadamente a 10 mm y que presentan una cavidad circular adaptada al diámetro de barra respectivo de 3 mm. La barra dotada con las piezas de soporte se ajusta en el centro sobre la mesa de ensayo del aparato de ensayo de resistencia a la presión. La altura del instrumento de medición de fuerza por encima de la mesa de ensayo se adapta a la altura de la pieza de ensayo. Entonces se desplaza la cabeza de medición con una velocidad de avance de aproximadamente 70 mm por minuto hacia la barra que va a someterse a ensayo. Tras alcanzar la mayor fuerza de presión se lee el valor en Newton en el visualizador digital.

35 d) Comportamiento de aplicación (grumos)

40 El ensayo de grumos mencionado describe el desprendimiento (indeseado) de grupos más pequeños y más grandes durante la aplicación del pegamento en barra sobre el papel a diferencia de una película adhesiva continua. Las barras se desplazan a este respecto bajo carga con un peso de ensayo definido en varias trayectorias sobre una hoja DIN A4. El comportamiento de deslizamiento se valora de manera cualitativa. La uniformidad de la película adhesiva y la formación de grumos se valoran visualmente.

45 IV Resultados

Los resultados están resumidos en la tabla II.

Tabla I: Composiciones (indicadas en % en peso)

Componente	Ejemplo	
	1	2
Éter mixto de almidón A (preparación acuosa al 44 %)	-	54,0
Éter mixto de almidón B (preparación acuosa al 44 %)	53,0	-
Éter mixto de almidón C (sólido)	-	2,4
Hidróxido de sodio (10%)	1,4	-
Ácidos grasos	5,7	5,7
Sacarosa	20,0	20,3
Caprolactama	1,0	1,0
Sustancias auxiliares	2,7	0,3
Agua desmineralizada	hasta 100	hasta 100

50

Tabla II: Resultados de ensayo con las barras producidas a partir de composiciones de acuerdo con la tabla I

Propiedad	Ejemplo	
	1	2
Resistencia a la presión (20g) [N]	86	92

Propiedad	Ejemplo	
Aplicación (grumos, de manera óptica)	Aglutinación mínima; Manchado mínimo; Buen comportamiento de deslizamiento	Aglutinación mínima; Manchado mínimo; Muy buen comportamiento de deslizamiento

Los resultados representados en la tabla II muestran que los pegamentos en barra de acuerdo con la invención presentan una resistencia a presión y un comportamiento de aplicación excelente. Mediante el uso de una mezcla de dos éteres mixtos de almidón a base de almidón de patata puro, encontrándose una vez los grupos hidroxialquilo y una vez los grupos carboximetilo en exceso molar, pueden optimizarse de nuevo la resistencia a la presión y el comportamiento de deslizamiento. La fuerza adhesiva inicial alcanzada corresponde a la fuerza adhesiva inicial que puede conseguirse durante la aplicación de pegamentos en barra habituales en el comercio a base de hidroxialquilalmidones de viscosidad reducida, o la supera fácilmente. La fuerza adhesiva inicial de pegamentos en barra habituales en el comercio a base de polivinilpirrolidona se excede claramente.

5

10

REIVINDICACIONES

- 5 1. Pegamento en barra, que contiene una preparación acuosa de al menos un hidroxialquilcarboximetilalmidón con una viscosidad menor que 2.000.000 mPas, determinada como disolución acuosa al 40 % en peso por medio de viscosímetro Brookfield RVT a 20°C, husillo 7, 20 rpm, y jabón.
- 10 2. Pegamento en barra de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el hidroxialquilcarboximetilalmidón se selecciona de hidroxietilcarboximetilalmidones, hidroxipropilcarboximetilalmidones y/o hidroxietilhidroxipropilcarboximetilalmidones.
- 15 3. Pegamento en barra de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el hidroxialquilcarboximetilalmidón se selecciona de hidroxipropilcarboximetilalmidones.
4. Pegamento en barra de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado por que los hidroxipropilcarboximetilalmidones se obtienen mediante reacción de un almidón con ácido monocloroacético y/o monocloroacetato y óxido de propileno, utilizándose ácido monocloroacético y/o monocloroacetato por un lado y óxido de propileno por otro lado en una relación molar de 10 : 1 a 1 : 100.
- 20 5. Pegamento en barra de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el grado de sustitución (DS) del hidroxialquilcarboximetilalmidón asciende a de 0,1 a 2,0, preferentemente de 0,2 a 1,0.
- 25 6. Pegamento en barra de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que hidroxialquilcarboximetilalmidón está contenido en una cantidad total del 5 al 50, preferentemente del 10 al 40 % en peso, con respecto a la masa total del pegamento en barra.
- 30 7. Pegamento en barra de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el hidroxialquilcarboximetilalmidón presenta una viscosidad de 100 a 1.000.000 mPas, preferentemente de 2.000 a 100.000 mPas, de manera especialmente preferente de 10.000 a 80.000, en cada caso determinada como disolución acuosa al 40 % en peso por medio de viscosímetro Brookfield RVT a 20°C, husillo 7, 20 rpm.
- 35 8. Pegamento en barra de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el hidroxialquilcarboximetilalmidón es un derivado correspondiente del almidón de patata.
9. Pegamento en barra de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que se compone de
- 40 - del 5 al 50 % en peso de sustancia macromolecular, que contiene al menos un hidroxialquilcarboximetilalmidón,
- del 3 al 20 % en peso de jabón,
- del 0 al 30 % en peso de sacarosa,
- del 0 al 25 % en peso de sustancias auxiliares adicionales, y
- del 25 al 92 % en peso de agua, dando como resultado la cantidad total de las sustancias contenidas el 100 % en peso.
- 45 10. Uso de un pegamento en barra de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9 para la unión superficial de sustratos, en particular para unir papel, cartón, madera y/o plástico entre sí.