(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 655 937**

(51) Int. CI.:

C08K 5/053 (2006.01)
C08K 5/09 (2006.01)
C08K 5/092 (2006.01)
C09J 103/04 (2006.01)
C09J 103/08 (2006.01)
C08L 3/04 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.01.2015 PCT/EP2015/050770**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **23.07.2015 WO15107149**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.01.2015 E 15701718 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.11.2017 EP 3094678**

(54) Título: **Adhesivo líquido a base de almidón**

(30) Prioridad:

16.01.2014 EP 14151439

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.02.2018

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

SCHRIEFERS, MATHIAS;
MAIER, WOLFGANG;
ZICKUHR, IVONNE y
HELLWIG, NILS

(74) Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

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 líquido a base de almidón

La presente invención se refiere a un adhesivo líquido a base de agua y a su uso para la unión por adherencia de materiales de plásticos, metales y materiales de poro abierto y/o absorbentes, por ejemplo de madera, papel, lana sintética, algodón, fieltro y/o corcho. El adhesivo líquido contiene derivados de almidón así como un agente para la retención de agua seleccionado de mono-, di- y/o trisacáridos y/o alcoholes de azúcar, presentando el adhesivo líquido un valor de pH ácido.

Con respecto a la adhesión de los más diversos materiales con un adhesivo que puede usarse universalmente para el uso cotidiano existe un estado de la técnica extenso. Los desarrollos más recientes tienen como objetivo a este respecto ofrecer formulaciones de adhesivo líquidas, que fraguan físicamente, que no emiten compuestos dañinos para la salud al aire ambiente y están esencialmente libres de disolventes. Bajo el punto de vista de un uso de materias primas que cuida los recursos y con ello económico por un lado y de la demanda en aumento de los usuarios de productos a ser posible respetuosos con el clima, o sea idealmente neutros en CO_2, por otro lado existe una necesidad de formulaciones de adhesivo para el uso cotidiano, que puedan formularse esencialmente a base de materias primas renovables. Con respecto a esto divulga el documento DE 100 03 642 A1 un adhesivo, que se compone de compuestos inocuos para la salud y con ello es muy adecuado para su uso también por niños. El adhesivo descrito allí contiene esencialmente derivados de almidón, azúcares y agua. De acuerdo con el documento DE 100 03 642 A1 se prefiere dextrina como producto de degradación del almidón, catalizado por ácido. Para la solubilidad en agua mejorada de las partes constituyentes sólidas contiene el adhesivo una cantidad de hidróxido de sodio.

El objetivo de la presente invención consiste en formular un adhesivo que está constituido esencialmente por materias primas renovables, a base de agua y almidón, que sea líquido a 20 ºC y que pueda unir por adherencia de materiales los más diversos sustratos. Inmediatamente tras la primera unión de dos sustratos debe poder despegarse de nuevo la unión por adherencia de materiales establecida por medio del adhesivo, de modo que sea muy posible una corrección de la posición relativa de los sustratos que van a unirse. En particular es deseable que el adhesivo sea adecuado para unir materiales absorbentes tales como papel, cartón, madera, fieltro, algodón, fibras de material textil sintéticas o corcho con la adherencia de materiales suficiente para el uso cotidiano. Además debe tender el adhesivo sólo en baja medida a la degradación biológica (enzimática) y química, por ejemplo al pardeamiento no enzimático. Una degradación de este tipo puede condicionar un empeoramiento paulatino de las propiedades adhesivas mediante almacenamiento. Además acompaña a la degradación una modificación del color del adhesivo líquido, que se encuentra por parte del consumidor sólo con poca aceptación, dado que supone inevitablemente una modificación del producto desventajosa. Adicionalmente es deseable que el adhesivo presente una buena capacidad de separación por lavado con agentes de limpieza a base de agua, en particular de materiales textiles, a bajas temperaturas.

Sorprendentemente se ha mostrado que mediante el ajuste de un valor de pH ácido de la formulación de adhesivo pueden proporcionarse adhesivos líquidos a base de agua y almidón, que no tienden a la degradación ni química ni biológica y por tanto conservan sus buenas propiedades adhesivas durante un espacio de tiempo largo. Además, la formulación ajustada de manera ácida de adhesivos líquidos a base de agua y de almidón puede separarse por lavado de manera excelente de materiales textiles tras el fraguado.

Por tanto, el objetivo en cuestión se soluciona por medio de la facilitación de un adhesivo líquido a base de agua con un valor de pH por encima de 3 y por debajo de 6 que contiene

a) al menos el 15 % en peso de uno o varios derivados de almidón seleccionados de éteres de almidón;
b) uno o varios mono-, di- o trisacáridos o alcoholes de azúcar con una proporción total no superior al 30 % en peso, y
c) al menos un ácido con un valor de pK_{S1} para la primera etapa de desprotonación en el intervalo de 2,5 a 6,0, que se selecciona de ácidos carboxílicos orgánicos polivalentes.

Un adhesivo líquido se encuentra en el sentido de la presente invención cuando la masa adhesiva es dimensionalmente inestable a 20 ºC o bien presenta una viscosidad dinámica inferior a 35.000 mPas a 30 ºC, preferentemente inferior a 20.000 mPas a 30 ºC.

La primera etapa de desprotonación del ácido designa de acuerdo con la invención la reacción de protólisis de un ácido libre con disociación sólo de un protón. Como valor de pK_{S1} de acuerdo con la invención para esta reacción de protólisis vale el valor determinado en condiciones estándares “SATP” (p = 1,013 bar, T = 25 ºC, c° = 1 mol dm^{-3}).

El valor de pH del adhesivo líquido corresponde a su logaritmo decimal negativo de la actividad de los iones hidronio determinado potenciométricamente por medio de electrodo de vidrio selectivo de iones a una temperatura del adhesivo líquido de 25 ºC.

Los derivados de almidón de acuerdo con la presente invención son todos los polisacáridos obtenidos del grano de almidón nativo directamente mediante disgregación física o que pueden obtenerse indirectamente a través de disgregación química y derivatización. Una disgregación química provoca a este respecto una degradación de cadena y proporciona por tanto polisacáridos con masa molar más baja. Una disgregación de este tipo puede realizarse por ejemplo de manera oxidativa con ayuda de peróxido de hidrógeno. El almidón nativo disgregado químicamente presenta en comparación con el almidón disgregado físicamente una solubilidad en agua mejorada y se prefiere por tanto en un adhesivo líquido a base de agua de acuerdo con la invención.

Se tienen en cuenta para la obtención de los derivados de almidón en principio todos los tipos de granos de almidón nativos, o sea por ejemplo almidones de cereales, almidones de tubérculos o bien de raíces y almidones de leguminosas. Debido a su alto contenido en almidón son arroz, patata, mandioca, cebada, sorgo, triticale, trigo, centeno, batata, maíz o guisante fuentes vegetales preferentes de los derivados de almidón de acuerdo con la presente invención.

Para una buena estabilidad frente a la degradación química, alta solubilidad en agua y buena fuerza adhesiva del adhesivo líquido de acuerdo con la invención está previsto de acuerdo con la invención el uso de almidones al menos parcialmente eterificados, que se designan a continuación como éteres de almidón.

Los éteres de almidón presentan de acuerdo con la presente invención las unidades químicamente estructurales de productos de condensación entre los grupos hidroxi de las unidades de anhidroglucosa de moléculas de almidón y grupos hidroxilo de alcoholes y ácidos carboxílicos. Los representantes preferentes de estos derivados de almidón en un adhesivo líquido de acuerdo con la invención son hidroxialquilalmidones, carboximetilalmidones o hidroxialquilcarboximetilalmidones como éteres mixtos. Además es preferente que estos éteres de almidón presenten en el grupo éter alifático no más de 10 átomos de carbono, dado que de lo contrario se reduce claramente su solubilidad en agua y está limitada la proporción disuelta de tales derivados de almidón en el adhesivo líquido de acuerdo con la invención, de modo que se pierde o bien fuerza adhesiva o translucencia. Por tanto se usan preferentemente algunos tipos de éteres de almidón solubles en agua. A esto pertenecen hidroxietilalmidón e hidroxipropilalmidón, así como carboximetilalmidón y hidroxi-alquil(C2-C6)-carboximetilalmidones, en particular hidroxietilcarboximetilalmidones, hidroxipropilcarboximetilalmidones y/o hidroxietilhidroxipropilcarboximetilalmidones.

Los hidroxipropilcarboximetilalmidones usados de manera especialmente preferente se obtienen mediante reacción de un almidón con ácido monocloroacético y/o monocloroacetato y óxido de propileno, usándose ácido monocloroacético y/o monocloroacetato por un lado y óxido de propileno por otro lado en una proporción 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 se realiza la conversión a este respecto en dos etapas, en la que se hace reaccionar el almidón en una primera etapa con ácido monocloroacético y/o monocloroacetato, y se hace reaccionar el derivado de almidón producido 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 en estos grupos carboximetilo y/o grupos hidroxi libres aún existentes de las unidades de anhidroglucosa de la molécula de almidón grupos hidroxipropilo o bien cadenas de poli(óxido de propileno) con hidroxi terminal. La proporción molar de grupos carboximetilo y grupos hidroxipropilo en la molécula de almidón se determina por la correspondiente proporción molar de los productos de partida usados. Si se construyen cadenas de poli(óxido de propileno) con hidroxi terminal, entonces se entiende por el contenido molar de grupos hidroxipropilo en la molécula de almidón 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 $-CH_2CH(CH_3)-O-CH_2CH(CH_3)-OH$ corresponde por tanto por ejemplo a dos mol de grupos hidroxipropilo en la molécula de almidón.

Para la existencia de buenas propiedades adhesivas por un lado y un tiempo de fraguado por otro lado, que si bien permite una corrección de la posición relativa de los sustratos unidos con un adhesivo líquido de acuerdo con la invención inmediatamente tras la primera puesta en contacto mutua sin embargo permite también un establecimiento suficientemente rápido de la unión por adherencia de materiales, es necesario cuando la proporción de los derivados de almidón de acuerdo con el componente a) en el adhesivo líquido asciende a al menos el 15 % en peso, sin embargo preferentemente a no más del 50 % en peso, de manera especialmente preferente a no más del 40 % en peso.

Para las propiedades adhesivas del adhesivo líquido de acuerdo con la invención es ventajoso además cuando los derivados de almidón de acuerdo con el componente a) no se encuentran muy fuertemente disgregados química o enzimáticamente y con ello no se encuentran degradados en polímeros de cadena corta. Con formulaciones, cuya proporción de derivados de almidón se ha ajustado a bajo peso molecular, no siempre es suficiente la adhesión para muchos sustratos. Por tanto, en una forma de realización preferente del adhesivo líquido, tiene el 50 % de las partes constituyentes orgánicas del adhesivo líquido una masa molar por encima de 10.000 g/mol, preferentemente por encima de 50.000 g/mol, en cada caso como porcentaje de superficie pico derivado de la curva de distribución de masas molares determinada experimentalmente por medio de cromatografía de exclusión por tamaño con detector dependiente de la concentración y calibrada frente a patrones de pululano, teniendo la proporción de las partes constituyentes orgánicas con una masa molar por encima de 10.000 g/mol preferentemente una masa molar promediada en número de al menos 40.000 g/mol, de manera especialmente preferente de al menos 60.000 g/mol,

sin embargo preferentemente no superior a 300.000 g/mol. La metodología de medición experimental para la determinación de la curva de distribución de peso molecular de adhesivos líquidos de acuerdo con la invención por medio de cromatografía de exclusión por tamaño está indicada detalladamente en la parte de ejemplos. Es en total sorprendente que las partes constituyentes de peso molecular superior preferentes en forma de los derivados de almidón en el adhesivo líquido de acuerdo con la invención, ajustado de manera ácida no se degradan químicamente y con ello no se forma durante un espacio de tiempo más largo ninguna proporción de bajo peso molecular significativa de derivados de almidón.

Además, decisivo tanto para el comportamiento de fraguado como también la estabilidad de los adhesivos líquidos en al aire, que debe consistir en no fraguar en el tiempo más corto mediante pérdida de agua y transformarse así para dar una masa adhesiva dimensionalmente estable, es la presencia de compuestos del componente b). Así proporcionan estos compuestos una retención de agua suficiente y garantizan que el adhesivo líquido conserve su propiedad de ser adhesivo líquido durante un espacio de tiempo más largo en el aire, en tanto que éste no se haya aplicado como película delgada, de pocos micrómetros de espesor sobre un sustrato que va a adherirse. A la inversa, el componente b) no impide que una película del adhesivo líquido delgada, aplicada sobre un sustrato que va a adherirse pueda fraguarse sin dificultad. Esto se aplica en particular para sustratos que van a adherirse, que están constituidos por un material absorbente tal como celulosa, para los que el adhesivo líquido de acuerdo con la invención permite sólo pocas posibilidades de corrección tras la primera puesta en contacto de los sustratos que van a adherirse, sin que la acción adhesiva se pierda tras la puesta en contacto reiterada o los sustratos pegados no pueden separarse de nuevo sin su deterioro. Para este perfil de propiedades equilibrado del adhesivo líquido está previsto de acuerdo con la invención que la proporción total de los compuestos seleccionados de mono-, di- o trisacáridos y alcoholes de azúcar de acuerdo con el componente b) ascienda en el adhesivo líquido a no más del 30 % en peso, preferentemente a no más del 25 % en peso, sin embargo preferentemente a al menos el 5 % en peso, de manera especialmente preferente a al menos 10 % en peso. Si se encuentra la proporción de los compuestos de acuerdo con el componente b) por debajo del 5 % en peso, entontes no es suficiente la retención de agua y el adhesivo líquido tiende a producir una ondulación del sustrato plano en la aplicación sobre materiales absorbentes como papel. A la inversa no son de acuerdo con la invención proporciones por encima del 30 % en peso, dado que el adhesivo líquido forma entonces durante el fraguado con frecuencia fases cristalinas, de modo que se reduzca la cohesión de sustratos pegados. Además, para un perfil de propiedades equilibrado de comportamiento de fraguado y fuerza adhesiva se prefiere cuando la relación de las proporciones en masa de mono-, di- o trisacáridos y de los alcoholes de azúcar de acuerdo con el componente b) con respecto a derivados de almidón de acuerdo con el componente a) se encuentra en el intervalo de 1 : 2 a 1 : 1.

Los representantes especialmente adecuados de los compuestos de acuerdo con el componente b) del adhesivo líquido de acuerdo con la invención son disacáridos, que a su vez en una forma de realización preferente se seleccionan de sacarosa, lactosa, maltosa, celobiosa, melibiosa, gentiobiosa y/o trehalosa.

Con respecto al valor de pH del adhesivo líquido de acuerdo con la invención pudo determinarse que valores de pH por debajo de 3,0 conducen a una degradación química de los derivados de almidón independientemente del tipo del ácido usado para el ajuste del valor de pH, de modo que con formulaciones de adhesivo de este tipo ni pueden conseguirse propiedades adhesivas estables ni pueden garantizarse una estabilidad de color necesaria para la aceptación de los consumidores. En una forma de realización preferente presenta el adhesivo líquido por tanto un valor de pH no por debajo de 3,5. Para una buena resistencia frente a la degradación biológica es necesario además que las formulaciones estén ajustadas de manera ácida. En total, por tanto para la facilitación de adhesivos líquidos que sean estables frente a la degradación química y biológica está previsto de acuerdo con la invención que el adhesivo líquido presente un valor de pH por debajo de 6, preferentemente por debajo de 5, de manera especialmente preferente por debajo de 4,5. En los intervalos de pH de acuerdo con la invención y preferentes de acuerdo con la invención se garantiza además una excelente capacidad de separación por lavado de residuos adheridos del adhesivo líquido de materiales textiles también a bajas temperaturas.

El uso de los ácidos especiales de acuerdo con el componente c) en el adhesivo líquido de acuerdo con la invención ha resultado esencial de la invención, dado que estos pueden impedir casi completamente la tendencia de los derivados de almidón a degradarse químicamente. Por tanto, el ácido de acuerdo con el componente c) se selecciona de acuerdo con la invención de ácidos carboxílicos orgánicos polivalentes. En una forma de realización preferente del adhesivo líquido de acuerdo con la invención se seleccionan los ácidos carboxílicos orgánicos polivalentes del componente c) de ácidos carboxílicos con dos a cinco grupos carboxilo, de manera especialmente preferente de ácidos sacáridos, ácido glutárico, ácido tartárico o ácido cítrico, en particular preferentemente de ácido cítrico, que impide adicionalmente que con altos contenidos en compuestos del componente b) se produzca una cristalización durante el fraguado del adhesivo líquido.

Ha resultado que la proporción de ácidos de acuerdo con el componente c) así como sus sales solubles en agua asciende en el adhesivo líquido de acuerdo con la invención preferentemente a al menos el 1 % en peso, de manera especialmente preferente a al menos el 2 % en peso, sin embargo un supera preferentemente el 10 % en peso, de manera especialmente preferente el 6 % en peso. Según esto se prefiere además cuando la relación de las proporciones en masa de ácidos de acuerdo con el componente c) así como sus sales solubles en agua con respecto a derivados de almidón de acuerdo con el componente a) se encuentra en el intervalo de 1 : 6 a 1 : 10.

Para garantizar la propiedad del adhesivo de la presente invención de ser líquido, es ventajoso cuando la proporción de agua en el adhesivo líquido asciende a al menos el 15 % en peso, preferentemente a al menos el 30 % en peso.

Además se caracteriza la formulación del adhesivo líquido de acuerdo con la invención por que ni para la puesta en contacto de los componentes a) y b) ni para la facilitación de una fase líquida se requiere otro disolvente distinto de agua. Por tanto, la proporción de disolventes orgánicos con un punto de ebullición inferior a 150 ºC en condiciones estándares en el adhesivo líquido de acuerdo con la invención es preferentemente no mayor del 10 % en peso, de manera especialmente preferente no mayor del 5 % en peso, en particular preferentemente no mayor del 1 % en peso.

En el adhesivo líquido de acuerdo con la invención pueden añadirse, dependiendo de la aplicación, otros coadyuvantes, que se seleccionan por ejemplo de conservantes, agentes espesantes, sustancias aromáticas, cargas y/o pigmentos, cuya proporción en el adhesivo líquido no supere preferentemente el 10 % en peso, de manera especialmente preferente el 5 % en peso, en particular preferentemente el 2 % en peso, en particular para satisfacer esencialmente la reivindicación de facilitar una formulación a base de materias primas renovables y además para no alterar la transparencia del adhesivo líquido. Los agentes espesantes son compuestos orgánicos o inorgánicos que están disueltos de manera homogénea en el adhesivo líquido y como tales no contraen ninguna reacción química con otros componentes del adhesivo líquido, sin embargo causan un aumento de la viscosidad. A modo de ejemplo se mencionan en el presente documento bórax, jabones, tensioactivos, glicerol y/o propilenglicol como agentes espesantes típicos. Por el contrario, las cargas se diferencian de agentes espesantes debido a que éstas se encuentran dispersadas en el adhesivo líquido. Los pigmentos se diferencian a su vez de cargas debido a que éstos pueden proporcionar al adhesivo líquido una impresión de color o pueden producir efectos ópticos visibles mediante reflexión de la luz, fosforescencia o fluorescencia.

En una forma de realización especialmente preferente, el adhesivo líquido de acuerdo con la presente invención está compuesto de

a) del 15-50 % en peso, preferentemente del 20-40 % en peso, de derivados de almidón;
b) del 5-30 % en peso, preferentemente del 10-25 % en peso, de mono-, di- y trisacáridos así como alcoholes de azúcar;
c) del 1-10 % en peso, preferentemente del 2-6 % en peso, de ácidos carboxílicos orgánicos polivalentes así como sus sales solubles en agua;
d) al menos el 15 % en peso, preferentemente al menos el 30 % en peso de agua
e) no más del 10 % en peso, preferentemente no más del 5 % en peso, de manera especialmente preferente no más del 2 % en peso de coadyuvantes seleccionados de conservantes, agentes espesantes, sustancias aromáticas, cargas y/o pigmentos;
f) no más del 5 % en peso, preferentemente no más del 1 % en peso, de disolventes orgánicos con un punto de ebullición inferior a 150 ºC en condiciones estándares,
g) no más del 10 % en peso, preferentemente no más del 5 % en peso, de manera especialmente preferente no más del 1 % en peso de otras sustancias distintas de las mencionadas en a)-f),

en el que el adhesivo líquido presenta un valor de pH ácido por encima de 3,0.

El adhesivo líquido de acuerdo con la invención es adecuado para la unión por adherencia de materiales (adhesión) de una pluralidad de distintos materiales, por ejemplo de madera, papel, lana sintética, algodón, fieltro, corcho, plásticos tales como Styropor y/o metales, preferentemente de materiales de poro abierto y/o absorbentes, de manera especialmente preferente de materiales absorbentes. Los materiales de poro abierto presentan con una porosidad de al menos 0,2, definida como proporción de volumen de cavidades con respecto al volumen total, una densidad de número de poros de al menos 10 poros por centímetro cuadrado de su superficie que va a adherirse, ascendiendo la cuerda más larga posible de las aberturas de poro en cada caso a al menos 10 μm. La densidad numérica y la dimensión más larga de los poros puede determinarse por medio de microscopía de luz incidente-campo claro, en la que los poros como puntos oscuros se vuelven visibles y como tales pueden contarse y medirse. Los materiales absorbentes son materiales, que presentan a 20 ºC en el estado seco una capacidad de absorción de agua de al menos un quinto de su volumen propio. El estado seco de un material se consigue tras su retirada durante 24 h a 80 ºC a vacío de una bomba de chorro de agua ($p < 30$ mbar).

La presente invención comprende por tanto también el uso de un adhesivo líquido de acuerdo con la invención para la unión por adherencia de materiales (adhesión) de plásticos, metales o de materiales de poro abierto o absorbentes, preferentemente de poliestireno, cloropreno, caucho natural, acrilonitrilo-butadieno-estireno, poli(met)acrilato, poli(cloruro de vinilo) o etileno-acetato de vinilo o de madera, papel, lana sintética, algodón, fieltro o corcho, de manera especialmente preferente de madera, papel, lana sintética, algodón, fieltro o corcho, realizándose la adhesión preferentemente o bien con materiales del mismo tipo o con distintos de estos materiales.

Otro objeto de la presente invención consiste en el uso de un adhesivo líquido a base de agua para la unión por adherencia de materiales de dos sustratos, en el que el adhesivo líquido contiene los éteres de almidón preferentes divulgados en relación con el adhesivo líquido de acuerdo con la invención. De acuerdo con esto comprende la

presente invención el uso de un adhesivo líquido a base de agua que contiene al menos un 15 % en peso de éteres de almidón seleccionados de hidroxialquilalmidones, carboximetilalmidones o hidroxialquilcarboximetilalmidones para la unión por adherencia de materiales de dos sustratos, en el que al menos un sustrato se selecciona preferentemente de un plástico, de manera especialmente preferente de poliestireno, cloropreno, caucho natural, acrilonitrilo-butadieno-estireno, poli(met)acrilato, poli(cloruro de vinilo) o etileno-acetato de vinilo, en el que al menos el 50 % de las partes constituyentes orgánicas del adhesivo presenta una masa molar por encima de 10.000 g/mol, en el que la proporción de las partes constituyentes orgánicas con una masa molar por encima de 10.000 g/mol tiene una masa molar promediada en número de al menos 40.000 g/mol. El uso de un adhesivo líquido de este tipo se caracteriza en particular por que pueden adherirse bien los más diversos sustratos y especialmente sustratos de plástico.

Ejemplos de realización:

En la tabla 1 están enumeradas distintas formulaciones de adhesivo acuosas que contienen un derivado disgregado del almidón de patata, sacarosa y un ácido, para las que se determinaron las propiedades adhesivas, la degradación y el comportamiento de fraguado. El valor de pH de las formulaciones de la tabla 1 se encontraba en cada caso en $4{,}0 \pm 0{,}2$.

En las formulaciones E1 y E2 de la tabla 1 estaban contenidos almidones de patata S1 y S2 disgregados de manera distinta y químicamente modificados. En el caso del derivado de almidón de E1 se trataba de almidón de patata disgregado de manera alcalina y propoxilado. Por el contrario, estaba disgregado el almidón de patata S2 de manera enzimática y se encontraba proporcionalmente más fuertemente disgregado que el derivado de almidón S1.

Así tenían el 98 % de las partes constituyentes poliméricas de la formulación E1, determinada como porcentaje de superficie de la curva de distribución dwt%/dLogM, una masa molar por encima de 10.000 g/mol y el 91 % de las partes constituyentes poliméricas de la formulación E1, determinada como porcentaje de superficie de la curva de distribución dwt%/dLogM, una masa molar por encima de 50.000 g/mol, encontrándose para las proporciones por encima de 10.000 g/mol una masa molar promediada en número de las partes constituyentes poliméricas de la formulación E1 de 179000 g/mol. Por el contrario presentaban el 90 % de las partes constituyentes poliméricas de la formulación E2, determinada como porcentaje de superficie de la curva de distribución dwt%/dLogM, una masa molar por encima de 10.000 g/mol y el 42 % de las partes constituyentes poliméricas de la formulación E2, determinada como porcentaje de superficie de la curva de distribución dwt%/dLogM, una masa molar por encima de 50.000 g/mol, encontrándose para las proporciones por encima de 10.000 g/mol una masa molar promediada en número de las partes constituyentes poliméricas de la formulación E2 de 36600 g/mol.

Las masas molares y proporciones de masas molares de las formulaciones E1 y E2 se calcularon por medio de curvas de distribución de masas molares determinadas por medio de cromatografía de permeación en gel (CPG). Las curvas de distribución se calibraron en primer lugar frente a patrones de pululano con respecto a pesos moleculares. Para el cálculo se creó en cada caso una curva de calibración, que se ajustó con un polinomio de 4º grado. La curva de calibración creada para pululano tenía más de 6 puntos de calibración a base de pululanos con masa molares en el máximo de pico en el intervalo de 9600 - 708000 g/mol y polidispersidades de en cada caso menos de 1,27. Las formulaciones E1 y E2 se añadieron entonces sobre el material de columna y se eluyeron con una solución acuosa compuesta de cloruro de sodio 0,2 M, solución de hidróxido de sodio 0,02 M y 1 ml de amoníaco por litro con una velocidad de flujo de material eluido de 1,0 ml/min. Como unidad de columna se usaron tres columnas conectadas en serie (empresa Toso Haas: TSK-Gel G6000 PWXL, TSK Gel G5000 PWXL y TSK Gel G 1000 PW). La separación cromatográfica se realizó a 20 ºC. La curva de distribución se registró entonces por medio de un detector RI dependiente de la concentración (empresa Waters), que determina de manera continua el índice de refracción en el material eluido a una temperatura de 35 ºC.

De los ejemplos resulta ahora que para el uso cotidiano se encuentran por regla general propiedades adhesivas muy buenas para las formulaciones de acuerdo con la invención que contienen el almidón de patata S1, mientras que en el caso de la unión por adherencia de materiales de los diversos sustratos sometidos a ensayo con ayuda de la formulación E2 que contiene el almidón de patata S2 fuertemente degradado se registraron para la mayoría de las combinaciones de sustrato valores de cohesión claramente reducidos.

En cuanto a los ácidos usados en las formulaciones puede mantenerse en primer lugar que en las formulaciones C1 y C2 no de acuerdo con la invención que contienen el ácido fuerte ácido clorhídrico o bien el ácido medio ácido fosfórico tras breve tiempo se produce una degradación de los derivados de almidón contenidos, que se identifica visualmente mediante la coloración marrón de la formulación y además conduce a una viscosidad dinámica reducida en comparación con la formulación E1 en el factor 5-8. Estas formulaciones no son adecuadas para el uso comercial, debido a la degradación continua de los derivados de almidón contenidos.
A diferencia de esto, las formulaciones de acuerdo con la invención (E1, E3 y E4) que contienen los ácidos débiles son estables durante un espacio de tiempo largo. Una degradación que puede distinguirse en una coloración marrón de estas formulaciones no puede detectarse visualmente. Sin embargo, se muestra que las formulaciones E3 y E4 que contienen ácido ascórbico o bien ácido láctico durante el fraguado durante un espacio de tiempo largo siguen siendo fluidas y en el estado fraguado pueden formar entonces zonas cristalinas. La capacidad de flujo dada durante

un espacio de tiempo más largo de estas formulaciones puede conducir en el caso de la unión por adherencia de materiales a una relativa modificación de la posición de los dos sustratos que van a unirse, lo que puede ser desventajoso. Adicionalmente es desventajosa la formación de zonas cristalinas eventualmente para una adhesión permanentemente buena. Con esto, la formulación E1 a base del derivado de almidón S1 que contiene adicionalmente ácido cítrico tiene en comparación las mejores propiedades adhesivas y estabilidad.

Tabla 1 Formulaciones de adhesivo líquidas a base de agua que contienen almidón de patata y sacarosa

	E1	E2	E3	E4	C1	C2
derivado de almidón / % en peso	27 (S1)	27 (S2)	27 (S1)	27 (S1)	27 (S1)	27 (S1)
sacarosa / % en peso	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
ácido cítrico / % en peso	4,0	4,0	-	-	-	-
ácido ascórbico / % en peso	-	-	11,0	-	-	-
ácido láctico / % en peso	-	-	-	6,3	-	-
ácido clorhídrico / % en peso	-	-	-	-	1,7	
ácido fosfórico / % en peso	-	-	-	-	-	1,5
agua / % en peso	49	49	42	46,7	51,3	51,5
flujo frío [1]	no	no	poco	poco	-	-
cristalización [2]	no	no	poco	poco	no	no
coloración marrón [3]	no	no	no	no	fuerte	distinguible
puntos de fuerza adhesiva [4] Σ	**18,5**	**8,4**	**19,6**	**18,0**	**n.d.**	**n.d.**
BM /BM[5]	4,7	2,3	3,7	5,0	n.d.	n.d.
BSP /BSP [5]	5,6	2,4	6,9	5,6	n.d.	n.d.
BSP /PS [5]	3,1	0,0	3,2	1,5	n.d.	n.d.
BSP /ABS [5]	1,4	0,8	1,7	1,7	n.d.	n.d.
BSP / PVC[5]	1,1	1,0	0,9	1,0	n.d.	n.d.
BSP /PMMA [5]	0,9	0,2	0,9	1,2	n.d.	n.d.
BSP /Alu [5]	1,7	1,1	2,3	2,0	n.d.	n.d.

S1: almidón de patata propoxilado disgregado de manera alcalina
S2: almidón de patata disgregado enzimáticamente
[1]: propiedad de una película de 1 mm de espesor de la formulación de adhesivo tras 72 h en el aire sobre vidrio con inclinación de 45 º de la superficie de sustrato de ser fluida; no: ningún flujo tras 4 h; poco: flujo tras 2 h; sí: flujo en el intervalo de 2 h
[2]: propiedad de una película de 1 mm de espesor de la formulación de adhesivo tras 7 d en el aire a TA sobre vidrio de cristalizar; no: ninguna cristalización distinguible; poco: enturbiamiento distinguible; sí: zonas de cristalización claramente distinguibles (en cada caso a simple vista)
[3] evaluación visual 1 h tras formular la formulación
[4]: suma de las fuerzas de cizallamiento por tracción en N/mm^2
[5]: fuerzas de cizallamiento por tracción en N/mm^2 con la rotura o rasgado de sustrato de los sustratos pegados entre sí con un espesor de 2 mm tras un secado a 20 ºC y 60 % de humedad del aire relativa durante 5 días; la adhesión se realiza a este respecto con un solapamiento de 20 x 20 mm
BM: haya maciza; BSP: contrachapado de haya; PS: poliestireno; ABS: acrilo-butadieno-estireno; PVC: poli(cloruro de vinilo); PMMA: polimetacrilato; Alu: aluminio

REIVINDICACIONES

1. Adhesivo líquido a base de agua con un valor de pH por encima de 3 y por debajo de 6 que contiene

a) al menos el 15 % en peso de uno o varios derivados de almidón seleccionados de éteres de almidón;
b) uno o varios mono-, di- o trisacáridos o alcoholes de azúcar con una proporción total no superior al 30 % en peso, y
c) al menos un ácido con un valor de pK_{S1} para la primera etapa de desprotonación en el intervalo de 2,5 a 6,0, que se selecciona de ácidos carboxílicos orgánicos polivalentes.

2. Adhesivo de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que los derivados de almidón del componente a) se seleccionan de hidroxialquilalmidones, carboximetilalmidones o hidroxialquilcarboximetilalmidones.

3. Adhesivo de acuerdo con una o las dos reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el componente b) se selecciona de disacáridos, preferentemente de sacarosa, lactosa, maltosa, celobiosa, melibiosa, gentiobiosa o trehalosa.

4. Adhesivo de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la proporción de los derivados de almidón de acuerdo con el componente a) en el adhesivo asciende a no más del 50 % en peso, preferentemente a no más del 40 % en peso.

5. Adhesivo de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la proporción de los mono-, di- o trisacáridos y de los alcoholes de azúcar de acuerdo con el componente b) en el adhesivo asciende a al menos el 5 % en peso, preferentemente a al menos el 10 % en peso, sin embargo preferentemente a no más del 25 % en peso.

6. Adhesivo de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el adhesivo como componente c) contiene al menos un ácido carboxílico orgánico polivalente.

7. Adhesivo de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado por que el componente c) se selecciona de ácidos sacáridos, ácido glutárico, ácido tartárico o ácido cítrico, preferentemente de ácido cítrico.

8. Adhesivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 o 7, caracterizado por que la proporción de ácidos carboxílicos orgánicos polivalentes de acuerdo con el componente c) así como sus sales solubles en agua en el adhesivo asciende a al menos el 1 % en peso, preferentemente a al menos el 2 % en peso, sin embargo preferentemente a no más del 10 % en peso, de manera especialmente preferente a no más del 6 % en peso.

9. Adhesivo de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la proporción de agua en el adhesivo asciende a al menos el 15 % en peso, preferentemente a al menos el 30 % en peso.

10. Adhesivo de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la proporción de disolventes orgánicos con un punto de ebullición inferior a 150 ºC en condiciones estándares en el adhesivo asciende a no más del 10 % en peso, preferentemente a no más del 5 % en peso, de manera especialmente preferente a no más del 1 % en peso.

11. Adhesivo de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el valor de pH del adhesivo se encuentra por debajo de 5, preferentemente por debajo de 4,5, sin embargo preferentemente no por debajo de 3,5.

12. Adhesivo de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que al menos el 50 % de las partes constituyentes orgánicas del adhesivo presenta una masa molar por encima de 10.000 g/mol, preferentemente por encima de 50.000 g/mol, en el que la proporción de las partes constituyentes orgánicas con una masa molar por encima de 10.000 g/mol tiene preferentemente una masa molar promediada en número de al menos 40.000 g/mol, de manera especialmente preferente de al menos 60.000 g/mol, sin embargo preferentemente no superior a 300.000 g/mol.

13. Adhesivo de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores 8 a 12 compuesto de

a) del 15-50 % en peso, preferentemente del 20-40 % en peso, de derivados de almidón;
b) del 5-30 % en peso, preferentemente del 10-25 % en peso, de mono-, di- y trisacáridos así como alcoholes de azúcar;
c) del 1-10 % en peso, preferentemente del 2-6 % en peso, de ácidos carboxílicos orgánicos polivalentes así como sus sales solubles en agua;
d) al menos el 15 % en peso, preferentemente al menos el 30 % en peso de agua

e) no más del 10 % en peso, preferentemente no más del 5 % en peso, de manera especialmente preferente no más del 2 % en peso de coadyuvantes seleccionados de conservantes, agentes espesantes, sustancias aromáticas, cargas y/o pigmentos;
f) no más del 5 % en peso, preferentemente no más del 1 % en peso, de disolventes orgánicos con un punto de ebullición inferior a 150 ºC en condiciones estándares,
g) no más del 10 % en peso, preferentemente no más del 5 % en peso, de manera especialmente preferente no más del 1 % en peso de otras sustancias distintas de las mencionadas en a)-f).

14. Uso de un adhesivo líquido de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores para la unión por adherencia de materiales de plásticos, metales o de materiales de poro abierto o absorbentes, preferentemente de poliestireno, cloropreno, caucho natural, acrilonitrilo-butadieno-estireno, poli(met)acrilato, poli(cloruro de vinilo) o etileno-acetato de vinilo o de madera, papel, lana sintética, algodón, fieltro o corcho, de manera especialmente preferente de madera, papel, lana sintética, algodón, fieltro o corcho.

15. Uso de acuerdo con la reivindicación 14 para la unión por adherencia de materiales de dos sustratos, en el que al menos un sustrato se selecciona de un plástico, preferentemente de poliestireno, cloropreno, caucho natural, acrilonitrilo-butadieno-estireno, poli(met)acrilato, poli(cloruro de vinilo) o etileno-acetato de vinilo, caracterizado por que el adhesivo líquido a base de agua contiene éteres de almidón seleccionados de hidroxialquilalmidones, carboximetilalmidones o hidroxialquilcarboximetilalmidones y al menos el 50 % de las partes constituyentes orgánicas del adhesivo presenta una masa molar por encima de 10.000 g/mol, en el que la proporción de las partes constituyentes orgánicas con una masa molar por encima de 10.000 g/mol tiene una masa molar promediada en número de al menos 40.000 g/mol.