



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 112 192**

⑫ Número de solicitud: 9502359

⑬ Int. Cl.⁶: C09J 131/04

C09J 123/08

C09J 103/02

C09J 103/08

⑭

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑮ Fecha de presentación: **29.11.95**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **16.03.98**

⑰ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
16.03.98

⑱ Solicitante/s: **Universidad del Pais Vasco -
Euskal Herriko Unibertsitatea
Campus de Leioa
48940 Leioa, Vizcaya, ES**

⑲ Inventor/es:
**Santamaria Ibarburu, Pedro Antonio;
Muñoz Bergareche, María Eugenia y
Jauregui Beloqui, Belén**

⑳ Agente: **Carpintero López, Francisco**

㉑ Título: **Mezclas de almidón y copolímero de etileno y acetato de vinilo y adhesivos termofusibles que las contienen.**

㉒ Resumen:

Mezclas de almidón y copolímero de etileno y acetato de vinilo y adhesivos termofusibles que las contienen.

Las mezclas de almidón y copolímero de etileno y acetato de vinilo (copolímero EVA), comprenden almidón, natural y/o modificado, en una proporción comprendida entre el 1% y el 90% en volumen y copolímero EVA en una proporción, en volumen, comprendida entre el 99% y el 10%. Estas mezclas tienen unas propiedades mecánicas y de adhesión típicas de los sistemas poliméricos cargados, por lo que son útiles para fabricar adhesivos termofusibles. Los nuevos adhesivos respetan al medio ambiente, son económicos, biodegradables y una elevada rigidez de unión al sustrato. Estos adhesivos son útiles para pegar numerosos materiales (papel, textil, poliolefinas), sellar grietas y fisuras y reparar moldes.

ES 2 112 192 A1

DESCRIPCION

Mezclas de almidón y copolímero de etileno y acetato de vinilo y adhesivos termofusibles que las contienen.

Campo de la invención

Esta invención se refiere a unas mezclas de almidón, natural o modificado, y un copolímero de etileno y acetato de vinilo (en adelante, copolímero EVA) que tienen las propiedades mecánicas y de adhesión típicas de los sistemas poliméricos cargados y resultan adecuadas para la elaboración de nuevos adhesivos termofusibles.

Antecedentes de la invención

Bajo la denominación de adhesivos termofusibles o "hot-melt" se incluye a un grupo de adhesivos que se aplican fácilmente con ayuda de un aplicador, tal como una pistola eléctrica, que funde por calor el material adherente previamente introducido. El adhesivo fundido sale por el extremo del aplicador, se enfría en contacto con el ambiente, y se endurece rápidamente.

En general, los adhesivos termofusibles que se encuentran actualmente en el mercado son sistemas poliméricos cargados que constan de dos partes bien diferenciadas:

- 1) un polímero base, normalmente de alto peso molecular, que puede ser un homopolímero, un copolímero o una mezcla (blend); y
- 2) unos aditivos, cuya misión principal es la de disminuir la viscosidad del fundido y por tanto aumentar la mojabilidad, e incrementar las propiedades adhesivas. Existe una amplia gama de aditivos, entre los que se encuentran, ceras parafínicas, plastificantes, mordientes, estabilizadores, antioxidantes, cargas que aumentan la rigidez y pigmentos para diferenciar entre los tipos existentes en el mercado o para dar un cierto carácter decorativo.

Dentro de los adhesivos termofusibles se encuentran:

- a) los adhesivos termofusibles de altas prestaciones, que están constituidos principalmente por termoplásticos de tipo poliamida y poliéster, y
- b) los adhesivos termofusibles de prestaciones medias, donde se encuentra el copolímero EVA, poli-olefinas, tales como polietileno y polipropileno amorfo, acetato de polivinilo, polibuteno y elastómeros termoplásticos, entre otros.

Los adhesivos termofusibles son útiles para pegar multitud de materiales, incluyendo superficies inertes del tipo de poliolefinas. Algunas de las aplicaciones más comunes de estos adhesivos se encuentran en el embalaje, etiquetado, pegado de tejidos sin tejer, libros, revistas, pañales y similares, en automoción, muebles, marcas en la carretera, textiles, construcción y calzado. Además, estos adhesivos termofusibles son extremadamente útiles para el sellado de todo tipo de grietas y fisuras.

En general, los adhesivos termofusibles tienen un tiempo de pegado realmente corto, normalmente, del orden de unos cuantos segundos, pueden ser reciclados debido a su carácter

termoplástico, tienen un buen comportamiento frente a los impactos y pueden ser atacados por medio de disolventes específicos.

Los adhesivos termofusibles pueden encontrarse en el mercado en numerosas formas de presentación, siempre en estado sólido, tales como pastillas, bolitas, lonchas, escamas, granza, films, siendo las barritas la forma de presentación más común.

Actualmente se pueden encontrar en el mercado tanto diferentes tipos de aplicadores, que dependen de su uso particular, bien para aplicaciones industriales a gran escala o bien para aplicaciones de bricolaje a pequeña escala, como distintas clases de barras de adhesivos termofusibles, dependiendo del sustrato a unir, por ejemplo, barras transparentes para materiales flexibles, blancas para materiales rígidos y de cerámica, amarillas para madera, etc.. En general, no se trata de diferentes materiales termoadhesivos sino de resinas a base de un polímero o copolímero, tal como copolímero EVA, al que se le han adicionado diferentes cargas inorgánicas que proporcionan la coloración deseada.

Los adhesivos termofusibles han ido desplazando en sus aplicaciones a las colas convencionales debido a que éstas presentan, entre otros inconvenientes, problemas ecológicos puesto que requieren el uso de disolventes químicos que, en general, son productos tóxicos. Por otra parte, los adhesivos termofusibles, en comparación con los pegamentos convencionales, son más cómodos de usar, tienen un menor tiempo de secado y eliminan el problema de inhalación de disolventes químicos por parte del usuario. Adicionalmente, con los adhesivos termofusibles es posible, incluso, encolar piezas en posiciones de difícil acceso.

A pesar de todo ello, los adhesivos termofusibles disponibles actualmente en el mercado presentan una serie de inconvenientes, entre los que se encuentran su elevado coste, debido al empleo de polímeros sintéticos caros y al consumo de las reservas petroquímicas, problemas de biodegradabilidad debido a que no todos los polímeros utilizados en la elaboración de estos adhesivos son completamente biodegradables y problemas ecológicos debido al empleo de numerosos productos químicos para elaborar tales adhesivos, algunos de los cuales son perjudiciales para el medio ambiente. Por consiguiente, sigue existiendo la necesidad de disponer de adhesivos que, teniendo las propiedades de los adhesivos termofusibles convencionales, superen sus inconvenientes previamente señalados.

Por otra parte, se sabe que el almidón es un polímero natural que puede ser utilizado, entre otras aplicaciones industriales, como adhesivo para encolar papel y tela. El almidón es un polisídeo resultante de la condensación de numerosas unidades de glucosa y constituye la reserva glucídica esencial del mundo vegetal. En general, el almidón está constituido por dos sustancias diferentes, la amilosa, en una proporción del 15 al 30% en peso y la amilopectina o iso-amilosa en una proporción del 70 al 85% en peso. El almidón se puede extraer hoy en día de muy diferentes plantas, aunque tan sólo unas pocas plantas lo contienen en cantidad suficiente como para que

su extracción sea comercialmente rentable, tales como maíz, tapioca, patata, sagú, trigo, sorgo y arroz.

Ahora se ha encontrado que, sorprendentemente, unas mezclas de almidón, natural o modificado, con copolímero EVA, dan lugar a unos materiales dotados de unas propiedades mecánicas y de adhesión típicas de los sistemas poliméricos cargados que no sólo tienen las ventajas de los adhesivos termofusibles convencionales sino que además superan sus inconvenientes previamente mencionados relativos al coste, biodegradabilidad y problemas ecológicos. No se conocen antecedentes relativos al empleo de mezclas de almidón con copolímero EVA para la elaboración de adhesivos termofusibles.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 muestra los resultados de los ensayos de tracción efectuados con unas mezclas de hidroxietil éter de almidón y copolímero EVA que contienen distintas cantidades de ambos componentes. En abscisas se representa la concentración de hidroxietil éter de almidón [% en volumen] (a), mientras que en ordenadas se representan los resultados de rigidez (E) en MPa (b).

Descripción detallada de la invención

Esta invención se refiere a unas mezclas de almidón, natural o modificado, y un copolímero EVA que tienen las propiedades mecánicas y de adhesión típicas de los adhesivos termofusibles. La invención también se refiere a un procedimiento para la elaboración de dichas mezclas de almidón y copolímero EVA así como al empleo de tales mezclas para elaborar nuevos adhesivos termofusibles. Los nuevos adhesivos termofusibles que comprenden alguna de dichas mezclas de almidón y copolímero EVA constituyen un objeto adicional de esta invención.

Las mezclas de almidón y copolímero EVA de esta invención están constituidas por almidón, en una proporción comprendida entre el 1% y el 90% en volumen, preferentemente entre el 15% y el 70%, y por copolímero EVA en una proporción, en volumen, comprendida entre el 99% y el 10%, preferentemente entre el 85% y el 30%.

En el sentido utilizado en esta descripción, el término "almidón" incluye no sólo al almidón natural sino también al almidón modificado. El término "almidón natural" se refiere al almidón extraído de cualquier planta, sin tratamientos posteriores que den lugar a otros derivados de almidón. Por otra parte, bajo la denominación "almidón modificado" se incluyen unos derivados de almidón que contienen grupos hidroxialquil éter, donde el grupo alquilo es un radical de un hidrocarburo de cadena lineal o ramificada que puede estar, opcionalmente, sustituido con grupos hidroxilo y con átomos de halógeno, y, además, opcionalmente, puede contener un grupo carboxilo opcionalmente esterificado y uno o más grupos carbonilo tanto en posición terminal como en posición intermedia, es decir, entre dos átomos de carbono de la cadena del radical alquilo.

Las mezclas de almidón y copolímero EVA de la presente invención pueden ser tanto mezclas binarias constituidas bien por almidón natural y

copolímero EVA o bien por almidón modificado y copolímero EVA, como mezclas ternarias constituidas por almidón natural, almidón modificado y copolímero EVA. En las mezclas ternarias, la proporción total de almidón natural y almidón modificado está comprendida entre el 1% y el 90% en volumen, y la del copolímero EVA entre el 99% y el 10% en volumen, al igual que en las mezclas binarias. La relación almidón natural/ almidón modificado presente en las mezclas ternarias puede ser cualquiera, siempre y cuando existan ambos componentes en la mezcla.

En una realización particular, para la elaboración de las mezclas de esta invención puede utilizarse cualquier tipo de almidón natural, preferiblemente el almidón extraído del maíz, tapioca, sagú, trigo, sorgo, arroz, y más preferiblemente, el almidón extraído de la patata. En otra realización particular, puede utilizarse un almidón modificado constituido por un hidroxialquil éter de almidón, tal como hidroxietil éter de almidón o hidroxipropil éter de almidón, preferentemente hidroxietil éter de almidón, con un grado de sustitución comprendido entre 0,001 y 0,999 mol/mol, preferiblemente entre 0,01 y 0,50 mol/mol, y más preferiblemente, entre 0,06 y 0,08 mol/mol. El hidroxietil éter de almidón es un producto conocido y comercialmente disponible que normalmente se presenta como un polvo muy fino.

El copolímero sintético EVA, constituido por etileno y acetato de vinilo, puede tener una composición que comprende desde un 10% hasta un 80% en peso de acetato de vinilo, y desde un 90% hasta un 20% en peso de etileno. Preferiblemente, la composición del copolímero EVA contiene de un 15% a un 50%, y más preferiblemente de un 30% a un 35% en peso de acetato de vinilo. El copolímero EVA puede tener un peso molecular promedio en número (Mn) comprendido entre 5.000 y 20.000 y un peso molecular promedio en peso (Mw) comprendido entre 10.000 y 700.000.

El copolímero EVA es un producto conocido y comercialmente disponible que se puede encontrar bajo diferentes formas, tales como pastillas, granza, escamas, polvo y, en general, en cualquier forma geométrica, siendo preferible su empleo en forma de granza de cara al procedimiento de producción del adhesivo termofusible de la invención.

Adicional y opcionalmente, dichas mezclas de almidón y copolímero EVA pueden contener distintos aditivos o cargas al objeto de incrementar sus propiedades adhesivas. Ejemplos de tales cargas pueden ser, aunque sin limitarse exclusivamente a ellas:

- ceras parafínicas, que aumentan la mojabilidad, y pueden estar presentes en la composición en una proporción comprendida entre el 0,001% y el 80% en peso respecto al peso total de la mezcla de almidón y copolímero EVA, preferiblemente entre un 2% y un 45%;
- antioxidantes, tales como los constituidos por fenoles bloqueados, y pueden estar presentes en la composición en una proporción comprendida entre el 0,001% y el 80% en peso respecto al peso total de la mezcla de almidón y copolímero EVA, preferiblemente

entre un 0,01% y un 15%;

- plastificantes, tales como phtalatos, aceite mineral, glicolatos y similares, que aumentan la mojabilidad así como la flexibilidad, y pueden estar presentes en la composición en una proporción comprendida entre el 0,001% y el 80% en peso respecto al peso total de la mezcla de almidón y copolímero EVA, preferiblemente entre un 2% y un 75%;
- mordientes, que aumentan las propiedades adhesivas, tales como la colofonia y sus derivados, los terpenos y sus derivados, los hidrocarburos y los hidrocarburos clorados, y pueden estar presentes en la composición en una proporción comprendida entre el 0,001% y el 80% en peso respecto al peso total de la mezcla de almidón y copolímero EVA, preferiblemente entre un 10% y un 75%;
- cargas de origen mineral, naturales o modificadas, que aumentan la rigidez, tales como el talco, la arcilla y la barita, y pueden estar presentes en la composición en una proporción comprendida entre el 0,001% y el 80% en peso respecto al peso total de la mezcla de almidón y copolímero EVA, preferiblemente entre un 15% y un 70%;
- pigmentos o colorantes, tanto de origen orgánico (compuestos con múltiples insaturaciones) como de origen inorgánico (óxidos metálicos), para diferenciar entre los tipos existentes en el mercado o para dar un carácter decorativo, que pueden estar presentes en la composición en una proporción comprendida entre el 0,001% y el 80% en volumen respecto al volumen total de la mezcla de almidón y copolímero EVA, preferiblemente entre un 2% y un 60%;
- resinas sintéticas, para aumentar la adherencia del adhesivo o añadir propiedades específicas, como la de aumentar la resistencia al fuego mediante la adición de resinas fenólicas, que pueden estar presentes en la composición en una proporción comprendida entre el 0,001% y el 80% en peso respecto al peso total de la mezcla de almidón y copolímero EVA, preferiblemente entre un 5% y un 40%; y
- cargas de origen vegetal, naturales o modificadas, como la celulosa o sus derivados, que pueden abaratar los costes de producción o modificar algunas propiedades, que pueden estar presentes en la composición en una proporción comprendida entre el 0,001% y el 80% en peso respecto al peso total de la mezcla de almidón y copolímero EVA, preferiblemente entre un 15% y un 70%.

Aunque estas cargas, pueden encontrarse ya mezcladas con el copolímero EVA en el mercado, en ocasiones puede ser interesante añadir pequeñas proporciones en la mezcla final.

Las mezclas de almidón y copolímero EVA de esta invención pueden prepararse mediante un

procedimiento que comprende mezclar los distintos componentes en las cantidades adecuadas en un mezclador apropiado. A nivel industrial pueden utilizarse, por ejemplo, volteadores, mezcladores de cuchillas, mezcladores cónicos de tornillo, turbomezcladores, mezcladores de lecho fluidizado, mezcladores basados en extrusores y similares.

Cuando se utilice el hidroxietil éter de almidón, debido a que es un producto altamente higroscópico, se debe tener la precaución de eliminar la humedad bien previamente o bien durante el procesado, al objeto de eliminar las burbujas en el producto final. Esto puede hacerse bien secando a 120°C durante 24 horas, o bien combinando diversos parámetros de tiempo y temperatura. También puede utilizarse una extrusora, durante el proceso de producción industrial, con una línea de vacío (devolatización o desgasificación) para la extracción de gases.

Para facilitar la mezcla de ambos sólidos, el copolímero EVA puede ser molido por cualquier medio mecánico, tal como un molino Retsch, aunque ésto no es indispensable.

La fabricación de las mezclas de esta invención que incorporan distintas cargas puede realizarse de forma similar a la descrita previamente, pero, en caso de que las cargas a incorporar no estuvieran ya mezcladas con el copolímero EVA, añadiendo las cargas deseadas, en las cantidades adecuadas, bien durante la elaboración de la mezcla, o bien después de que dichas mezclas se hubieran preparado.

Para la elaboración del producto final en forma de barritas se puede utilizar una amplia gama de extrusores, tales como un monotornillo Maillefer, Barr-Chuc, Buss Ko-Kneader, o un multitornillo de émbolo, vertical, Engel y similares.

Las mezclas de almidón y copolímero EVA de esta invención presentan propiedades mecánicas y de adhesión típicas de los sistemas poliméricos cargados. En particular, estas mezclas presentan una buena resistencia a la rotura, tienen una elevada rigidez de unión al sustrato y son eficaces a una temperatura de servicio comprendida entre -34°C y 80°C.

Las mezclas de almidón y copolímero EVA de esta invención están constituidas por parte de un material termoadhesivo convencional (el copolímero EVA) y por parte de un producto polimérico de origen natural (almidón y sus derivados). Por tanto, con estas mezclas se introduce la posibilidad, muy deseable hoy en día, de crear un adhesivo biodegradable, lo que aumenta el respeto por el medio ambiente. Por otra parte, al usar el almidón y sus derivados, se puede abaratar el coste del producto final, como consecuencia del menor coste del producto de origen natural. Por consiguiente, la presencia del almidón introduce no sólo un factor de biodegradabilidad del adhesivo sino que además colabora en la reducción del coste de este adhesivo debido al bajo coste de este polímero natural. Adicionalmente, dichas mezclas son más ecológicas que los adhesivos termofusibles actualmente existentes en el mercado ya que se usan menos productos químicos sintéticos para su elaboración.

Ha resultado sorprendente comprobar que, a pesar de la incorporación de almidón, natural o modificado, en el copolímero EVA (adhesivo termofusible), las mezclas resultantes tienen unas prestaciones similares a las de los adhesivos termofusibles constituidos por copolímero EVA 100%, pero a un coste mucho más reducido. En concreto, se ha podido comprobar que las propiedades de adherencia del copolímero EVA no se ven apenas afectadas, aún incluyendo altos porcentajes del producto natural, tal como se aprecia en el Ejemplo 1 (Tabla 1). Por el contrario, se puede obtener un adhesivo con un mayor Módulo de Elasticidad o Módulo de Young (véase la Figura 1), lo que va a dar origen a uniones más rígidas, es decir, con menos deformaciones, lo que es muy interesante en multitud de aplicaciones. Como consecuencia de esta última propiedad, estas mezclas se pueden usar no sólo para pegar multitud de materiales, incluyendo superficies inertes del tipo de poliolefinas, tal como se cita en el apartado relativo a los Antecedentes de la Invención, sino además, para sellar todo tipo de grietas y fisuras y para reparar moldes fabricados en materiales compuestos, tales como poliéster y fibra de vidrio, que no tengan que estar sometidos a altas temperaturas (menores de 80°C).

A la vista de los resultados obtenidos, se deduce que las mezclas de almidón y copolímero EVA proporcionadas por esta invención son adecuadas para la elaboración de adhesivos termofusibles.

La invención también proporciona nuevos adhesivos termofusibles que comprenden alguna de las mezclas de almidón y copolímero EVA previamente descritas junto con, opcionalmente, unas cargas o aditivos con el fin de disminuir la viscosidad del adhesivo fundido, aumentar su mojabilidad e incrementar sus propiedades adhesivas.

Los siguientes Ejemplos sirven para ilustrar la presente invención y no deben ser considerados como limitativos del alcance de la misma.

Ejemplo 1

Preparación de mezclas binarias de almidón y copolímero EVA

Se prepararon las mezclas binarias de almidón y copolímero EVA que se citan a continuación, a partir de hidroxietil éter de almidón, con un grado de sustitución de 0,06 - 0,08 mol/mol, y un copolímero EVA constituido por un 33% en peso de acetato de vinilo y un 67% en peso de etileno, con un peso molecular promedio en número (Mn) de 14.000 y un peso molecular promedio en peso (Mw) de 58.000.

Mezclas binarias de almidón y copolímero EVA [% en volumen]

Hidroxietil éter de almidón	Copolímero EVA
0	100
15	85
30	70
40	60
50	50
60	40

Para la preparación de dichas mezclas se añe-

dieron las cantidades adecuadas en cada caso de hidroxietil éter de almidón y de copolímero EVA, que se había molido previamente en un molino Retsch, a un mezclador estático Kenics (con cinco elementos helicoidales) adaptado a un reómetro de extrusión capilar Sieglaff-McKelvey y un mezclador CS-183 MMX Mini-Max, con un mezclado previo en molino. La temperatura usada a lo largo de todo el proceso de mezcla fue de 180°C al objeto de eliminar la humedad. Las barritas finales conteniendo las mezclas preparadas se obtuvieron utilizando un extrusor convencional.

A continuación, las distintas mezclas preparadas se ensayaron para medir sus propiedades de adherencia sobre distintos sustratos (cuero, tela y aluminio), mediante la realización del ensayo de resistencia al pelaje en "T", según la norma NF T54-122, consistente en determinar la fuerza de ruptura por tracción, a velocidad constante, de una probeta constituida por dos hojas, soldadas o pegadas perpendicularmente a su longitud con las mezclas binarias adhesivas preparadas previamente. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1, donde puede apreciarse que, a pesar de la incorporación de hidroxietil éter de almidón las propiedades de adherencia del copolímero EVA no se ven apenas afectadas, aún incluyendo elevados porcentajes (hasta un 60% en volumen) de dicho éter de almidón.

TABLA 1

Resistencia al pelaje en "T"
[T - Peel Strength (KN/m)]
 Ensayo según la norma NF T54-122)

% en volumen de hidroxietil éter de almidón	Cuero	Tela	Aluminio
0	3,4	1,6	0,4
15	3,4	1,3	0,5
30	3,3	0,9	0,3
40	2,5	0,8	0,3
50	2,6	0,6	0,3
60	2,4	0,6	0,3

Posteriormente, las distintas mezclas preparadas se sometieron a un ensayo de tracción, según la norma ASTM D 638, tipo V, en una máquina Instron 4301, con una velocidad del ensayo de 50 mm/min y una distancia de mordazas de 25,4 mm, al objeto de determinar el Módulo de Elasticidad (Módulo de Young) y medir la rigidez de la unión al sustrato que se puede obtener en cada caso. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 1, donde puede apreciarse que al aumentar el contenido en hidroxietil éter de almidón en la mezcla se obtiene un adhesivo con un mayor Módulo de Elasticidad, lo que da lugar a uniones más rígidas, es decir, con menos deformaciones, lo que es muy interesante en multitud de aplicaciones y permite que dichos adhesivos puedan ser utilizados no sólo para pegar multitud de materiales, sino, además, para sellar grietas y fisuras y para reparar moldes fabricados en materiales compuestos, tales como poliéster y fibra de vidrio, que no tengan que estar sometidos a altas temperaturas (menores de 80°C).

REIVINDICACIONES

1. Mezclas de almidón y copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA), que comprenden almidón en una proporción comprendida entre el 1% y el 90% en volumen y copolímero EVA en una proporción, en volumen, comprendida entre el 99% y el 10%.

2. Mezclas según la reivindicación 1, en las que el almidón está presente en una proporción comprendida entre el 15% y el 70% en volumen, y el copolímero EVA en una proporción comprendida entre el 85% y el 30%.

3. Mezclas según la reivindicación 1, en las que el almidón es un almidón natural.

4. Mezclas según la reivindicación 3, en las que el almidón es almidón de patata.

5. Mezclas según la reivindicación 1, en las que el almidón es un almidón modificado constituido por un derivado de almidón que contiene grupos hidroxialquil éter, donde el grupo alquilo es un radical de un hidrocarburo de cadena lineal o ramificada que puede estar, opcionalmente, sustituido con grupos hidroxilo y con átomos de halógeno, y, además, opcionalmente, puede contener un grupo carboxilo opcionalmente esterificado y uno o más grupos carbonilo tanto en posición terminal como en posición intermedia, entre dos átomos de carbono, de la cadena del radical alquilo.

6. Mezclas según la reivindicación 5, en las que el almidón es hidroxietil éter de almidón o hidroxipropil éter de almidón.

7. Mezclas según la reivindicación 6, en las que el almidón es hidroxietil éter de almidón con un grado de sustitución comprendido entre 0,001 y 0,999 mol/mol.

8. Mezclas según la reivindicación 6, en las que el almidón es hidroxietil éter de almidón con un grado de sustitución comprendido entre 0,01 y 0,50 mol/mol.

9. Mezclas según la reivindicación 1, en las que el almidón es una mezcla de almidón natural y almidón modificado.

10. Mezclas según la reivindicación 1, en las que el copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA) comprende de un 10% hasta un 80% en peso de acetato de vinilo y de un 90% hasta un 20% en peso de etileno.

11. Mezclas según la reivindicación 10, en las que el copolímero EVA comprende de un 15% hasta un 50% en peso de acetato de vinilo y de un 85% hasta un 50% en peso de etileno.

12. Mezclas según la reivindicación 1, en las que el copolímero EVA tiene un peso molecular promedio en número (Mn) comprendido entre 5.000 y 20.000 y un peso molecular promedio en peso (Mw) comprendido entre 10.000 y 700.000.

13. Mezclas según la reivindicación 1, que comprenden además ceras parafínicas en una proporción comprendida entre el 0,001% y el 80% en peso respecto al peso total de la mezcla.

14. Mezclas según la reivindicación 13, en las que dichas ceras parafínicas están presentes en una proporción comprendida entre el 2% y el 45% en peso respecto al peso total de la mezcla.

15. Mezclas según la reivindicación 1, que comprenden además antioxidantes en una pro-

porción comprendida entre el 0,001% y el 80% en peso respecto al peso total de la mezcla.

16. Mezclas según la reivindicación 15, en las que dichos antioxidantes están presentes en una proporción comprendida entre el 0,01% y el 15% en peso respecto al peso total de la mezcla.

17. Mezclas según la reivindicación 1, que comprenden además plastificantes en una proporción comprendida entre el 0,001% y el 80% en peso respecto al peso total de la mezcla.

18. Mezclas según la reivindicación 17, en las que dichos plastificantes están presentes en una proporción comprendida entre el 2% y el 75% en peso respecto al peso total de la mezcla.

19. Mezclas según la reivindicación 1, que comprenden además mordientes en una proporción comprendida entre el 0,001% y el 80% en peso respecto al peso total de la mezcla.

20. Mezclas según la reivindicación 19, en las que dichos mordientes están presentes en una proporción comprendida entre el 10% y el 75% en peso respecto al peso total de la mezcla.

21. Mezclas según la reivindicación 1, que comprenden además cargas de origen mineral, naturales o modificadas, en una proporción comprendida entre el 0,001% y el 80% en peso respecto al peso total de la mezcla.

22. Mezclas según la reivindicación 21, en las que dichas cargas de origen mineral, naturales o modificadas, están presentes en una proporción comprendida entre el 15% y el 70% en peso respecto al peso total de la mezcla.

23. Mezclas según la reivindicación 1, que comprenden además pigmentos o colorantes en una proporción comprendida entre el 0,001% y el 80% en volumen respecto al volumen total de la mezcla.

24. Mezclas según la reivindicación 23, en las que dichos pigmentos o colorantes están presentes en una proporción comprendida entre el 2% y el 60% en volumen respecto al volumen total de la mezcla.

25. Mezclas según la reivindicación 1, que comprenden además resinas sintéticas en una proporción comprendida entre el 0,001% y el 80% en peso respecto al peso total de la mezcla.

26. Mezclas según la reivindicación 25, en las que dichas resinas sintéticas están presentes en una proporción comprendida entre el 5% y el 40% en peso respecto al peso total de la mezcla.

27. Mezclas según la reivindicación 1, que comprenden además cargas de origen vegetal, naturales o modificadas, en una proporción comprendida entre el 0,001% y el 80% en peso respecto al peso total de la mezcla.

28. Mezclas según la reivindicación 27, en las que dichas cargas de origen vegetal, naturales o modificadas, están presentes en una proporción comprendida entre el 15% y el 70% en peso respecto al peso total de la mezcla.

29. Un procedimiento para preparar una mezcla según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 28, que comprende mezclar almidón, natural y/o modificado, en una proporción comprendida entre el 1% y el 90% en volumen, con copolímero EVA en una proporción comprendida entre el 99% y el 10% en volumen y, opcionalmente, con una o varias cargas seleccionadas del grupo formado

por ceras parafínicas, antioxidantes, plastificantes, mordientes, cargas de origen mineral, naturales o modificadas, pigmentos o colorantes, resinas sintéticas y cargas de origen vegetal, naturales o modificadas.

30. Empleo de una mezcla de almidón y co-

polímero EVA según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 28 en la elaboración de un adhesivo termofusible.

5 31. Un adhesivo termofusible que comprende una mezcla de almidón y copolímero EVA según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 28.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

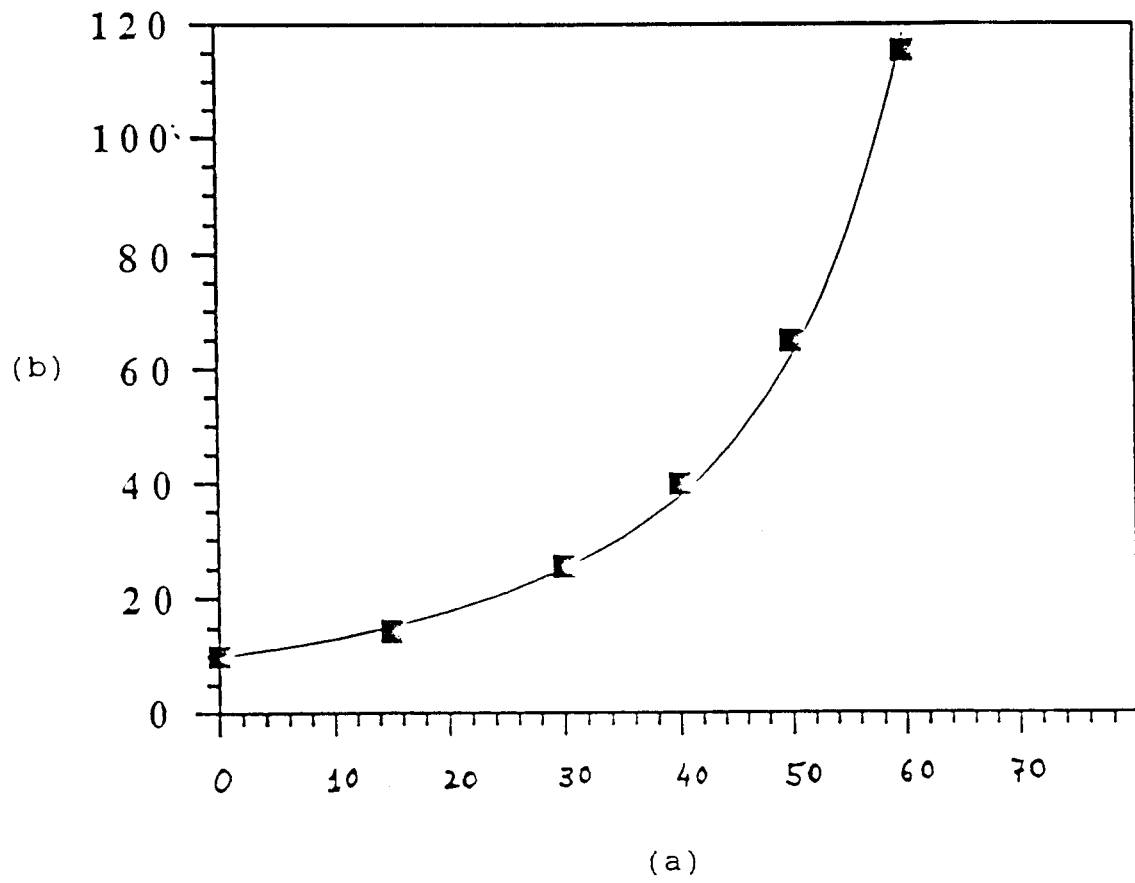


FIGURA 1



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

- ⑪ ES 2 112 192
⑫ N.º solicitud: 9502359
⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 21.11.95
⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑮ Int. Cl.⁶: C09J 131/04, 123/08, 103/02, 103/08

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	WO-9222606-A (A.E. STANLEY MANUFACTURING COMPANY) 23.12.92 * Página 30; página 16, líneas 26-33; página 7, líneas 1-25; reivindicaciones 12,26,29; página 37 *	1,2,3,13, 14,17,18, 22,23,25, 29,30,31
X	EP-0408503-A (WARNER-LAMBERT COMPANY) 16.01.91 * Página 11, líneas 15-45; página 12, líneas 35-40; reivindicaciones 14,27 *	1,2,3,4, 10,11,29
E	EP-0699727-A (NATIONAL STARCH AND CHEMICAL INVESTMENT HOLDING CORPORATION) 06.03.96 * Página 3, líneas 4-59 *	1,2,11, 15,16,27, 29
X	WO-9400514-A (PENFORD PRODUCTS COMPANY) 06.01.94 * Página 7, líneas 9-24; página 4, líneas 14-34; páginas 28,67,76,79 *	1,2,5,6, 9
A	US-4301017-A (KIGHTLINGER) 17.11.81 * Reivindicaciones 1,12,26 *	1,2,6,7, 8

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe
10.02.98

Examinador
M. Cornejo Muñoz

Página
1/1