



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 25 741 T2 2005.12.15**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 109 873 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 25 741.7**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/NL99/00459**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 935 175.2**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/05319**

(86) PCT-Anmeldetag: **19.07.1999**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **03.02.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **27.06.2001**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **08.06.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **15.12.2005**

(51) Int Cl.7: **C09J 103/04**

C08B 35/00, C09J 103/14

(30) Unionspriorität:

98202489 23.07.1998 EP

(73) Patentinhaber:

**Coöperatieve Verkoop- en Productievereniging
van Aardappelmeel en Derivaten 'AVEBE' B.A.,
Veendam, NL**

(74) Vertreter:

COHAUSZ & FLORACK, 40211 Düsseldorf

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

**BLEEKER, Pieter, Ido, NL-9791 LS Ten Boer, NL;
KAMMINGA, Willem, NL-9636 BP Zuidbroek, NL;
KESSELMANS, Peter, Ronald, NL-9468 HK Annen,
NL**

(54) Bezeichnung: **KLEBMITTELZUSAMMENSETZUNG**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Adhäsivzusammensetzung für Tapete und dergleichen.

[0002] Adhäsivzusammensetzungen für Tapete basieren meist auf Cellulosederivaten wie Methylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Hydroxyethylcellulose und Carboxymethylcellulose und/oder Stärkederivaten wie carboxymethylierte oder hydroxyalkylierte Stärke. Die Zusammensetzungen werden üblicherweise in trockener Form, beispielsweise in Flocken- oder Granulatform, verkauft und unmittelbar vor Verwendung zu einem wässrigen Brei formuliert.

[0003] Um eine geeignete Adhäsivzusammensetzung für Tapete und dergleichen zu entwickeln, sind einige Faktoren zu berücksichtigen. So ist es erwünscht, dass sich die Zusammensetzung, die, wenn sie verkauft wird, in trockener Form vorliegt, leicht zu einem wässrigen Brei formulieren lässt. Dabei sollte der wässrige Brei eine ausreichende Klebkraft für eine Tapetenbahn haben, wenn diese, um auf einer Substratoberfläche anzuhängen, darauf geklebt wird. Weiterhin sollte die Trocknungszeit der Zusammensetzung nicht zu lang oder zu kurz sein. Auch sollte die Zusammensetzung nach der Trocknung eine ausreichende Haftfestigkeit besitzen, um die Tapete an ihrer Stelle zu halten. Jedoch sollte die Haftfestigkeit nach dem Trocknen nicht zu groß sein. Es kommt oft vor, dass, nachdem eine Tapetenschicht aufgeklebt worden ist, sie zu entfernen ist, sodass eine neue Schicht, beispielsweise eine Tapete mit einem anderen Muster, aufgeklebt werden kann.

[0004] Deshalb liegt der Erfindung als Aufgabe zugrunde, eine verbesserte Adhäsivzusammensetzung für beispielsweise Tapete und Plakate bereitzustellen, die alle diese Anforderungen erfüllt.

[0005] Überraschenderweise ist nun festgestellt worden, dass durch den Einbau eines Stärkederivats mit hohem Amylopektingehalt in eine beispielsweise für Tapete bestimmte Adhäsivzusammensetzung dieser sehr vorteilhafte Eigenschaften verliehen werden. Somit betrifft die Erfindung eine Adhäsivzusammensetzung, die ein Derivat einer Stärke umfasst, die mindestens 95 Gew.-% Amylopektin, bezogen auf das Trockengewicht der Stärke, enthält, in der das Derivat über Vernetzen, Verethern, Verestern der Stärke oder eine Kombination hiervon hergestellt werden kann.

[0006] Ein großer Vorteil der erfindungsgemäßen Adhäsivzusammensetzung besteht darin, dass sie deutlich kleinere Anteile an Salzen, die Nebenprodukte der Herstellung der Zusammensetzung sind, als herkömmliche auf Stärke basierende Adhäsivzusammensetzungen enthält. Dies ist insoweit besonders vorteilhaft, als das Vorhandensein von Salzen zum Fleckigwerden einer Tapete führen kann, die unter Verwendung der Adhäsivzusammensetzung auf eine Oberfläche geklebt wird. Auch kann, im Vergleich mit Adhäsivzusammensetzungen für Tapete, die auf Derivaten herkömmlicher Stärken basieren, die mindestens 10 Gew.-% Amylose, bezogen auf das Trockengewicht der Stärke, enthalten, eine größere Tapetenfläche unter Verwendung einer erfindungsgemäßen Adhäsivzusammensetzung auf ein Substrat geklebt werden. Weiterhin ist festgestellt worden, dass eine Tapete, die unter Verwendung einer erfindungsgemäßen Adhäsivzusammensetzung auf ein Substrat geklebt worden ist, sich leicht wieder entfernen lässt, beispielsweise, wenn gewünscht wird, eine neue Tapete auf dasselbe Substrat zu kleben, wobei aber die Haftfestigkeit der trockenen Zusammensetzung groß genug ist, um zu verhindern, dass sich die Tapete nach einer gewissen Zeit von selbst vom Substrat löst.

[0007] Wie weiter oben erwähnt, basiert die erfindungsgemäße Adhäsivzusammensetzung auf einer Stärke, die einen sehr hohen Amylopektingehalt hat. Die meisten Stärkearten bestehen aus Körnchen, in welchen zwei Typen von Glucosepolymeren enthalten sind. Diese sind Amylose (15 bis 35 Gew.-% der Trockenmasse) und Amylopektin (65 bis 85 Gew.-% der Trockenmasse). Amylose besteht aus unverzweigten oder schwach verzweigten Molekülen mit einem mittleren Polymerisationsgrad von 1 000 bis 5 000, abhängig von der Stärkeart. Amylopektin besteht aus sehr großen, stark verzweigten Molekülen mit einem mittleren Polymerisationsgrad von 1 000 000 oder darüber. Die kommerziell bedeutendsten Stärkearten (Maisstärke, Kartoffelstärke, Weizenstärke und Tapiokastärke) enthalten 15 bis 30 Gew.-% Amylose.

[0008] Bei einigen Getreidesorten wie Gerste, Mais, Hirse, Weizen, Milo, Reis und Sorghum gibt es Varietäten, bei welchen die Stärkekörnchen fast vollständig aus Amylopektin bestehen. Berechnet als Gewichtsprozent der Trockenmasse enthalten diese Stärkekörnchen mehr als 95 % und üblicherweise mehr als 98 % Amylopektin. Der Amylosegehalt dieser Getreidestärkekörnchen beträgt somit weniger als 5 und üblicherweise weniger als 2 %. Diese Getreidevarietäten werden auch als Wachsgetreidekörner und somit die daraus gewonnenen Amylopektinstärkekörnchen als Wachsgetreidestärke bezeichnet.

[0009] Im Gegensatz zu einigen Getreidearten sind Wurzel- und Knollenvarietäten, deren Stärkekörnchen

fast ausschließlich aus Amylopektin bestehen, in der Natur nicht bekannt. So enthalten beispielsweise Kartoffelstärkekörnchen, die aus Kartoffelknollen gewonnen worden sind, üblicherweise etwa 20 % Amylose und 80 % Amylopektin (Gew.-% der Trockenmasse). In den vergangenen 10 Jahren sind jedoch erfolgreiche Anstrengungen unternommen worden, um gentechnisch veränderte Kartoffelpflanzen anzubauen, die in den Kartoffelknollen Stärkekörnchen bilden, die aus mehr als 95 Gew.-% (Trockenmasse) Amylopektin bestehen. Dabei ist sogar festgestellt worden, dass es möglich ist, Kartoffelknollen zu erzeugen, die im Wesentlichen ausschließlich aus Amylopektin bestehen.

[0010] Bei der Bildung von Stärkekörnchen sind verschiedene Enzyme katalytisch wirksam. Davon ist die körnchengebundene Stärkesynthase (GBSS) an der Amylosebildung beteiligt. Das Vorhandensein der GBSS ist von der Aktivität von Genen abhängig, die für diese GBSS codieren. Eine Ausschaltung oder Hemmung der Expression dieser spezifischen Gene führt dazu, dass die Produktion der GBSS verhindert oder eingeschränkt wird. Die Entfernung dieser Gene kann durch gentechnische Veränderung des Kartoffelpflanzenmaterials oder durch rezessive Mutation durchgeführt werden. Ein Beispiel dafür ist der amylosefreie Kartoffelmutant (amf), bei welchem durch eine rezessive Mutation des GBSS-Gens die Stärke im Wesentlichen ausschließlich Amylopektin enthält. Dieses Mutationsverfahren ist unter anderem beschrieben in J.H.M. Hovenkamp-Hermelink et al., "Isolation of amylose-free starch mutant of the potato (*Solanum tuberosum* L.)", *Theor. Appl. Genet.*, 75, 217–221 (1987) und E. Jacobsen et al., "Introduction of an amylose-free (amf) mutant into breeding of cultivated potato, *Solanum tuberosum* L.", *Euphytica*, 53, 247–253 (1991).

[0011] Die Ausschaltung oder Hemmung der Expression des GBSS-Gens in der Kartoffel ist auch möglich durch Anwendung der so genannten antisense-Inhibition. Diese gentechnische Veränderung der Kartoffel ist beschrieben von R.G.F. Visser et al., "Inhibition of the expression of the gene for granule-bound starch synthase in potato by antisense constructs", *Mol. Gen. Genet.*, 225, 289–296 (1991).

[0012] Bei Anwendung der gentechnischen Veränderung ist festgestellt worden, dass es möglich ist, Wurzeln und Knollen, beispielsweise Kartoffeln, Jamswurzeln oder Maniok (südafrikanisches Patent 97/4383), bei welchen die Stärkekörnchen nur wenig oder keine Amylose enthalten, zu züchten und anzubauen. Dabei werden dort als Amylopektinkartoffelstärke die Kartoffelstärkekörnchen bezeichnet, die aus Kartoffelknollen gewonnen worden sind und einen Amylopektingehalt von mindestens 95 Gew.-%, bezogen auf die Trockenmasse, haben.

[0013] Hinsichtlich Produktionsmöglichkeiten und Eigenschaften gibt es deutliche Unterschiede zwischen Amylopektinkartoffelstärke einerseits und Wachsgetreidestärke andererseits. Dies trifft insbesondere auf Wachsmaisstärke zu, die die kommerziell bei weitem wichtigste Wachsgetreidestärke ist. Dabei ist der Anbau von Wachsmais, der für die Produktion von Wachsmaisstärke geeignet ist, in Ländern mit einem kalten oder mäßigen Klima wie den Niederlanden, Belgien, Großbritannien, Deutschland, Polen, Schweden und Dänemark kommerziell nicht durchführbar. Das Klima in diesen Ländern ist jedoch für den Kartoffelanbau geeignet. Aus Maniok erhaltene Tapiokastärke kann in Ländern mit einem warmen Klima, wie es in Regionen von Südostasien und Südamerika herrscht, erzeugt werden.

[0014] Zusammensetzung und Eigenschaften von Wurzel- und Knollenstärke wie Amylopektinkartoffelstärke und Amylopektintapiokastärke unterscheiden sich von denjenigen der Wachsgetreidestärken. Amylopektinkartoffelstärke hat einen viel niedrigeren Lipid- und Proteingehalt als die Wachsgetreidestärken. Probleme mit Geruch und Schaumbildung, die aufgrund der Lipide und/oder Proteine auftreten können, wenn (native und modifizierte) Wachsgetreidestärkeprodukte verwendet werden, treten nicht oder in einem viel geringeren Maße auf, wenn entsprechende Amylopektinkartoffelstärkeprodukte verwendet werden. Im Gegensatz zu den Wachsgetreidestärken enthält Amylopektinkartoffelstärke chemisch gebundene Phosphatgruppen. Als Ergebnis haben Amylopektinkartoffelstärkeprodukte im gelösten Zustand einen ausgeprägten Polyelektrolytcharakter. Die Erfindung betrifft eine Adhäsivzusammensetzung, die einerseits auf Getreide- oder Fruchtstärkederivaten und andererseits auf Wurzel- oder Knollenstärkederivaten basiert. Wachsmaisstärke ist eine Getreidestärke, die geeigneterweise verwendet werden kann. Im Allgemeinen sind jedoch Wurzel- und Knollenstärken bevorzugter. Wie weiter oben erwähnt, ist es vorteilhaft, eine Stärke mit einem sehr niedrigen Lipid- und/oder Proteingehalt zu verwenden. Auch ergibt die Verwendung einer Wurzel- oder Knollenstärke eine Adhäsivzusammensetzung mit einem sehr erwünschten Viskositätsprofil. Es ist festgestellt worden, dass die Verwendung von Amylopektinkartoffelstärke und Amylopektintapiokastärke zu einer besonders vorteilhaften Adhäsivzusammensetzung führt.

[0015] Das Stärkederivat, auf welchem die erfindungsgemäße Adhäsivzusammensetzung basiert, ist durch Vernetzen, Verethern bzw. Verestern der Stärke oder eine Kombination aus zwei oder mehreren dieser Modifizierungen erhältlich. Diese lassen sich auf eine beliebige bekannte Art und Weise durchführen. Beispiele für

geeignete Arten und Weisen, die gewünschten Derivate zu erhalten, sind beispielsweise in "Modified Starches: Properties and Uses", O.B. Wurzburg, CRC Press Inc., 1987, beschrieben.

[0016] Beim Vernetzen wird die Stärke mit einem Vernetzungsmittel mit zwei oder mehreren reaktiven Gruppen behandelt. Das Vernetzungsmittel wird vorzugsweise über Ester- und/oder Etherbindungen mit der Stärke verbunden. Beispiele für geeignete reaktive Gruppen sind die Anhydrid-, Halogen-, Halogenhydrin-, Epoxid- bzw. Glycidylgruppe oder Kombinationen davon. Es ist festgestellt worden, dass Epichlorhydrin, Natriumtrimetaphosphat, Phosphoroxidchlorid, Phosphate, Chloressigsäure, Adipinsäureanhydrid, Dichloressigsäure und Kombinationen davon für eine Verwendung als Vernetzungsmittel geeignet sind.

[0017] Eine Veretherung der Stärke kann mit Reagenzien durchgeführt werden, die eine Halogen-, Halogenhydrin-, Epoxid- oder Glycidylgruppe als reaktive Stelle enthalten. Bei der Veretherung kann eine Hydroxyalkyl-, eine kationische und/oder anionische Gruppe in die Stärke eingeführt werden.

[0018] Die Alkylkette eines Hydroxyalkylierungsmittels kann von 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 1 bis 12 Kohlenstoffatomen und besonders bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatomen variieren. Beispiele für geeignete Hydroxyalkylierungsmittel umfassen Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Allylglycidylether, Propylglycidylether, Butylglycidylether und Kombinationen davon. Vorzugsweise wird Propylenoxid zur Hydroxyalkylierung der Stärke verwendet.

[0019] Zur Einführung einer kationischen Gruppe wird die Stärke vorzugsweise mit einer 3-Chlor-2-hydroxypropyltrialkylammonium-, Glycidyltrialkylammonium- oder Chlorethyl-di(cyclo)alkylammoniumverbindung umgesetzt. Dabei kann die (Cyclo-)Alkylgruppe der Ammoniumgruppe von 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen variieren. Geeignete Beispiele für Reagenzien zur Einführung kationischer Gruppen umfassen 3-Chlor-2-hydroxypropyltrimethylammonium-, Glycidyltrimethylammonium-, 3-Chlor-2-hydroxypropyldimethylallylammonium-, 3-Chlor-2-hydroxypropylmethyldiallylammonium-, Chlorethyl-diethylammonium- und Chlorethyl-dimethylammoniumsalze und Kombinationen davon. Dabei ist der Charakter des Gegenions der aufgezählten Ammoniumsalze nicht kritisch. Oftmals ist Chlorid das Gegenion.

[0020] Anionische Substituenten, die über eine Etherbindung mit der Stärke verbunden werden, können in das Stärkemolekül durch Umsetzung mit einer Chlorcarbonsäure, beispielsweise Chloressigsäure oder Chloressigsäuresalze, und einem 3-Chlor-2-hydroxypropylsulfonatsalz, beispielsweise 3-chlor-2-hydroxypropylnatriumsulfonat, eingeführt werden.

[0021] Die Veresterung der Stärke führt zur Einführung von Alkyl- und/oder anionischen Substituenten in die Stärke. Dabei kann die Alkylgruppe beispielsweise eine Acetat- oder Propionatgruppe sein. Anionische Substituenten, die über eine Esterbindung mit der Stärke verbunden werden, lassen sich durch Umsetzung der Stärke mit (Alkyl-)Bernsteinsäureanhydrid/en oder Phosphaten, beispielsweise Natriumtripolyphosphat, erhalten.

[0022] Im Falle, dass zwei oder mehrere der zuvor beschriebenen Stärkewandlungen durchgeführt werden, können diese Umsetzungen gleichzeitig oder nacheinander durchgeführt werden. Vorzugsweise werden sie gleichzeitig durchgeführt.

[0023] Alle drei Umsetzungen, die Vernetzung, Veretherung und Veresterung von Amylopektinstärke, können unter trockenen Reaktionsbedingungen, in Suspension (Wasser oder organisches Lösungsmittel), in wässriger Lösung (Dispersion) oder während der Verkleisterung der Stärkekörnchen durchgeführt werden. Vorzugsweise werden die Modifizierungen in einer wässrigen Suspension oder einer wässrigen Lösung durchgeführt. Dabei werden die Umsetzungen in wässriger Lösung vorzugsweise mit weniger als 80 Gew.-% und besonders bevorzugt mit zwischen 20 und 60 Gew.-% Wasser im Reaktionssystem durchgeführt. Die Umsetzungen können geeigneterweise in einem Autoklaven zusammen mit einem Trockner (Trommeltrockner und Sprühtrockner), statischen Mischer oder Extruder durchgeführt werden.

[0024] Vorzugsweise werden die Modifizierungen optimiert, um ein Stärkederivat mit hoher Viskosität zu erhalten. Dabei ist der Substitutionsgrad (SG) der Ester- oder Ethergruppen, der als das Molverhältnis der Anzahl substituierter Hydroxylgruppen einer Glucoseeinheit zu Anzahl Glucoseeinheiten in der Stärke definiert ist, von der Kombination aus verwendeten Reagenzien und von den gewünschten Verwendungseigenschaften abhängig.

[0025] Vorzugsweise ist die Stärke wenigstens vernetzt. Bevorzugte Stärkederivate sind solche, die unter

Verwendung von Epichlorhydrin vernetzt wurden und weiter durch eine oder mehrere der Maßnahmen Carboxymethylierung, Hydroxypropylierung oder Umsetzung mit 3-Chlor-2-hydroxypropyltrimethylammoniumchlorid durch in wässriger Lösung durchgeführte Reaktionen derivatisiert worden sind.

[0026] Eine bevorzugte Klasse von Stärkederivaten, auf welchen eine erfindungsgemäße Adhäsivzusammensetzung basieren kann, wird von den zuvor genannten Stärkederivaten, die einen neutralen pH-Wert haben, gebildet. Diese Stärkederivate haben den Vorteil einer geringen Empfindlichkeit gegenüber dem Vorhandensein von Salzen, beispielsweise in hartem Wasser. Weiterhin lassen sie sich, da sie, beispielsweise gegenüber der Haut des Menschen, nicht aggressiv sind, sehr bequem handhaben.

[0027] Einer der überraschenden Vorteile der Erfindung besteht darin, dass, um ein geeignetes Stärkederivat mit hohem Amylopektin Gehalt zu erhalten, nur kleine Mengen Reagens erforderlich sind. Dieser Vorteil wird besonders sichtbar, wenn das Stärkederivat ein carboxymethyliertes Stärkederivat ist. Da die weiter oben beschriebene Vernetzung, Veretherung und Veresterung der Stärke oftmals zur Bildung von Salzen als Nebenprodukte führt, ergibt dies eine Adhäsivzusammensetzung, die nur kleine Salzanteile enthält. Dies ist insoweit besonders vorteilhaft, als das Vorhandensein von Salzen zum Fleckigwerden von Tapete führen kann, die unter Verwendung der Adhäsivzusammensetzung auf eine Fläche geklebt wird.

[0028] In einer möglichen Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Adhäsivzusammensetzung auch ein oder mehrere herkömmliche Additive wie Cellulosederivate, insbesondere Methylcellulose und Carboxymethylcellulose, Polymere, insbesondere Polyvinylacetat, Guar gummi und Xanthan gummi, und kaltlösliche Stärkederivate wie oxidierte Stärken oder Dextrine. Diese Additive können eingesetzt werden, um die Klebkraft der Adhäsivzusammensetzung einzustellen. Dabei können die Cellulosederivate mit 2,5 bis 95 Gew.-% und vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-% der Adhäsivzusammensetzung vorhanden sein. Polymere und andere Stärkederivate können mit Anteilen von unter 25 Gew.-% und vorzugsweise von 5 bis 15 Gew.-% der Adhäsivzusammensetzung vorhanden sein.

[0029] Bei der Herstellung einer erfindungsgemäßen Haftzusammensetzung wird das wie weiter oben beschrieben erhaltene Stärkederivat mit anderen erwünschten Bestandteilen und Wasser vermischt, um ein Gemisch zu bilden, das etwa 30 bis etwa 80 Gew.-% Wasser enthält. Das erhaltene Gemisch wird vorzugsweise in einer dünnen Schicht auf einer Fläche durch Erwärmung auf 80 bis 200 °C getrocknet. In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Gemisch etwa 2 bis 60 Sekunden und vorzugsweise etwa 5 bis 25 Sekunden lang bei einer Temperatur von 100 bis 160 °C getrocknet.

[0030] Der Trocknungsvorgang, der vorzugsweise in einer dünnen Schicht stattfindet, ist nicht kritisch, wobei er jedoch vorzugsweise auf Walzen oder einem Bandrockner durchgeführt wird und die Trocknungsenergie in Form von Wasserdampf, Infrarotwärme oder Mikrowellen zugeführt wird. Nach der Trocknung wird die Adhäsivzusammensetzung vorzugsweise einer oder mehreren der Behandlungen Zermahlen, Sieben, Agglomerieren, Verdichten, Granulieren und dergleichen unterworfen, um ihr Lösungsverhalten zu beeinflussen.

[0031] Um eine erfindungsgemäße Adhäsivzusammensetzung zu verwenden, beispielsweise, um ein Papier auf ein Substrat zu kleben, kann die Zusammensetzung auf herkömmliche Weise in Wasser zu einer Dispersion formuliert werden. Dabei ist festgestellt worden, dass sich die erfindungsgemäße klebfähige Formulierung sehr bequem in Wasser dispergieren lässt.

[0032] Geeignete Substrate für das Aufkleben von Papier unter Verwendung der erfindungsgemäßen Adhäsivzusammensetzung sind steinerne oder hölzerne Materialien wie Wände. Dabei ist es selbstverständlich, dass die Adhäsivzusammensetzung zum Aufkleben vieler verschiedener Papiere und Pappen auf ein Substrat verwendet werden kann. Eine bevorzugte Papierklasse wird von Tapete gebildet, einschließlich Tapete, die auf synthetisch hergestellten polymeren Materialien basiert, wie auf Vinyl basierende Tapete. Der Fachmann wird die typischen Anforderungen an die Adhäsivzusammensetzung für die bestimmte Verwendung erkennen. So ist beispielsweise die mindestens erforderliche Haftfestigkeit von der Art der Tapete und des Substrats abhängig, auf welches die Tapete geklebt werden soll. Für die meisten Mehrzweck-Adhäsivzusammensetzungen ist eine Haftfestigkeit von mindestens 25 cN/cm ausreichend.

[0033] Die Erfindung wird anschließend anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiel I: Herstellung von Tapetenkleister

[0034] Die folgenden Tapetenkleister wurden entsprechend Standardverfahren hergestellt (siehe beispiels-

weise "Modified starches: properties and uses", Hrsg. O.B. Wurzburg, CRC Press, Inc., 1987, oder US-A-5 087 649).

A. Vernetzte, carboxymethylierte Tapetenkleister wurden in wässriger Dispersion durch Umsetzung von Amylopektinkartoffelstärke mit einer Kombination aus Epichlorhydrin (ECH, 0,0005 bis 0,05 % Gew./Gew., bezogen auf die trockene Stärke), um zu vernetzen, und Chloressigsäurenatriumsalz (CM, 0,05 bis 1,5 mol pro Mol trockene Stärke), um die Stärke zu carboxymethylieren, hergestellt. Die Umsetzung wurde in Gegenwart von Natriumhydroxid (1,01 bis 1,10 mol pro Mol Chloressigsäurenatriumsalz) durchgeführt.

B. Vernetzte, carboxymethylierte, hydroxypropylierte Tapetenkleister wurden in Dispersion durch Umsetzung von Amylopektinkartoffelstärke mit einer Kombination aus Epichlorhydrin (ECH, 0,0005 bis 0,05 mol pro Mol Stärke), um die Stärke zu vernetzen, Chloressigsäurenatriumsalz (CM, 0,05 bis 1,5 mol pro Mol trockene Stärke), um sie zu carboxymethylieren, und Propylenoxid (HP, 0,05 bis 1,0 mol pro Mol Stärke), um sie zu hydroxypropylieren, hergestellt. Die Umsetzung wurde in Gegenwart von Natriumhydroxid (1,01 bis 1,10 mol pro Mol Chloressigsäurenatriumsalz) durchgeführt.

C. Vernetzte, acetylierte Tapetenkleister wurden in Suspension durch Umsetzung von Amylopektinkartoffelstärke mit Natriumtrimetaphosphat (NaTMP, 0,0005 bis 0,05 mol pro Mol Stärke), um die Stärke zu vernetzen, und Essigsäureanhydrid (Ac_2O , 0,01 bis 0,20 mol pro Mol Stärke), um sie zu acetylieren, hergestellt. Die Umsetzung wurde bei einem alkalischen pH-Wert (8 bis 12,5) durchgeführt.

D. Vernetzte, hydroxypropylierte, kationische Tapetenkleister wurden in Lösung durch Umsetzung von Amylopektinkartoffelstärke mit Natriumtrimetaphosphat (NaTMP, 0,0005 bis 0,05 mol pro Mol Stärke), um die Stärke zu vernetzen, Propylenoxid (HP, 0,05 bis 1,0 mol pro Mol Stärke), um sie zu hydroxypropylieren, und 3-Chlor-2-hydroxypropyltrimethylammoniumchlorid (CHPTMAC, 0,005 bis 0,10 mol pro Mol Stärke), um sie zu kationisieren, hergestellt. Die Umsetzung wurde bei einem alkalischen pH-Wert (10 bis 13) durchgeführt.

Beispiel II: Eigenschaften von Tapetenkleistern

Hafffestigkeit:

[0035] Eine Schicht der Kleisterdispersion mit einer Dicke von 200 μm wurde durch einen kleinen Stab (Erichsen, Modell 358) auf Buchenholz (7 cm \times 25 cm) geklebt. Baumwollstücke (5 cm \times 30 cm) wurden an das Buchenholz angedrückt. Die Proben wurden 24 Stunden lang bei 22 °C und 50 % Luftfeuchte getrocknet. Die Hafffestigkeit wurde mit einer Zwick-Materialprüfmaschine in cN/cm gemessen.

Viskositätsmessungen:

[0036] Eine bestimmte Produktmenge (siehe weiter unten) wurde in 336 g Wasser (15° DH) durch 5 Minuten langes Rühren mit einem 8-Loch-Schaufelrührer bei 250 U/min gerührt. Die Lösung wurde 30 Minuten lang bei 25 °C gehalten und anschließend 1 Minute lang mit 250 U/min gerührt. Die Viskosität wurde mit einem Brookfield-RVF-Viskosimeter (20 U/min, Spindel 5, Ablesung nach 1 Minute) gemessen.

[0037] Ein Konzentrationsverhältnis von 1 : 32 (KV = 1 : 32) bedeutet, dass 10,5 g Produkt in 336 g Wasser gelöst wurden.

[0038] Ein Konzentrationsverhältnis von 1 : 24 (KV = 1 : 24) bedeutet, dass 14,0 g Produkt in 336 g Wasser gelöst wurden.

[0039] Ein Konzentrationsverhältnis von 1 : 20 (KV = 1 : 20) bedeutet, dass 16,8 g Produkt in 336 g Wasser gelöst wurden.

[0040] Ein Konzentrationsverhältnis von 1 : 10 (KV = 1 : 10) bedeutet, dass 33,6 g Produkt in 336 g Wasser gelöst wurden.

[0041] Die Ergebnisse der Hafffestigkeits- und Viskositätsmessung sind in den Tabellen 1 bis 3 aufgeführt.

Tabelle 1: Viskosität und Haftfestigkeit anionischer Tapetenkleister

Stärke	SG (CM) max ¹	SG (ECH) max ²	Viskosität (mPa·s) (KV = 1 : 32)	Haftfestigke it (cN/cm)
KS ³	0,5	0,0065	12300	35 - 40
KS ³	0,5	0,0043	12500	35 - 40
KS ³	0,5	0,0022	8100	35 - 40
KS ³	0,2	0,0065	5500	35 - 40
KS ³	0,2	0,0043	7800	35 - 40
KS ³	0,2	0,0022	5700	35 - 40
AKS ⁴	0,5	0,0065	10100	35 - 40
AKS ⁴	0,5	0,0043	13100	35 - 40
AKS ⁴	0,5	0,0022	13600	35 - 40
AKS ⁴	0,2	0,0065	4300	35 - 40
AKS ⁴	0,2	0,0043	7600	35 - 40
AKS ⁴	0,2	0,0022	14300	35 - 40

¹SG(CM)max = maximaler Substitutionsgrad der Carboxymethylgruppen in Mol pro Mol Stärke

²SG(ECH)max = maximaler Substitutionsgrad von Epichlorhydrin in Mol pro Mol Stärke

³KS = Kartoffelstärke

⁴AKS = Amylopektinkartoffelstärke

Tabelle 2: Viskosität und Haftfestigkeit anionischer, hydroxypropylierter Tapetenkleister

Stärke	SG (CM) max ¹	SG (ECH) max ²	SG (HP) max ³	Viskosität (mPa·s) (KV = 1 : 32)	Haftfestigk eit (cN/cm)
KS ⁵	0,175	0,0043	0,26	8500	45 - 50
KS ⁵	0,175	0,0032	0,26	9700	40 - 45
KS ⁵	0,175	0,0022	0,26	9600	40 - 45
AKS ⁴	0,175	0,0043	0,26	9000	45 - 50
AKS ⁴	0,175	0,0032	0,26	13600	45 - 50
AKS ⁴	0,175	0,0022	0,26	18500	40 - 45

¹SG(CM)max = maximaler Substitutionsgrad der Carboxymethylgruppen in Mol pro Mol Stärke

²SG(ECH)max = maximaler Substitutionsgrad von Epichlorhydrin in Mol pro Mol Stärke

³SG(HP)max = maximaler Substitutionsgrad der Hydroxypropylgruppen in Mol pro Mol Stärke

⁴AKS = Amylopektinkartoffelstärke

⁵KS = Kartoffelstärke

Tabelle 3: Viskosität und Haftfestigkeit nichtanionischer Tapetenkleister

Stärke	Vernetzung		Ester/Ether		Viskosität		Haftfestigkeit cN/cm
	Reagens	SGmax ¹	Reagens	SGmax ¹	KV= ²	mPa·s	
KS ³	NaTMP	0,0001	Ac ₂ O	0,10	1 :	11100	35 - 40
		5			22		
AKS ⁴	NaTMP	0,0001	Ac ₂ O	0,10	1 :	10900	30 - 35
		5			24		
KS ³	ECH	0,0022	HP	0,75	1 :	9800	35 - 40
					20		
AKS ⁴	ECH	0,0011	HP	0,75	1 :	10100	30 - 35
					23		
KS ³	ECH	0,025	CHPTMAC	0,042	1 :	16500	95 - 100
			HP		10		
AKS ⁴	ECH	0,025	CHPTMAC	0,042	1 :	16500	55 - 60
			HP		20		
				0,75			

¹SGmax = maximaler Substitutionsgrad von Epichlorhydrin in Mol pro Mol Stärke

²KV = Konzentrationsverhältnis

³KS = Kartoffelstärke

⁴AKS = Amylopektinkartoffelstärke

Patentansprüche

1. Adhäsivzusammensetzung, umfassend ein Derivat einer Wurzel- oder Knollenstärke, die mindestens 95 Gew.-% Amylopectin bezogen auf das Trockengewicht der Stärke enthält, in der das Derivat über Vernetzen, Verethern, Verestern der Stärke oder eine Kombination hiervon hergestellt werden kann.

2. Adhäsivzusammensetzung nach Anspruch 1, in der die Stärke Kartoffel- oder Tapiokastärke ist.

3. Adhäsivzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, in der das Stärkederivat erhältlich ist durch Vernetzen der Stärke unter Verwendung von Epichlorhydrin und durch eine oder mehrere der Maßnahmen Carboxymethylierung, Hydroxypropylierung oder Umsetzen mit 3-Chlor-2-hydroxypropyltrimethylammoniumchlorid.

4. Adhäsivzusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 3, in der das Stärkederivat durch Vernetzen der Stärke unter Verwendung von Natriumtrimetaphosphat und Acetylierung der Stärke unter Verwendung von Acetanhydrid hergestellt werden kann.

5. Trockene Zusammensetzung, welche bei Auflösen in Wasser eine Adhäsivzusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 4 bildet.

6. Verfahren zur Herstellung einer Adhäsivzusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 5, worin eine Stärke, die mindestens 95 Gew.-% Amylopectin bezogen auf das Trockengewicht der Stärke enthält, einer oder mehreren Behandlungen unterworfen wird, ausgewählt aus der Gruppe aus Vernetzen, Verethern und Verestern.

7. Verfahren nach Anspruch 6, worin die Stärke unter Verwendung von Epichlorhydrin oder Natriumtrimetaphosphat als Vernetzungsmittel vernetzt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, worin die Stärke acetyliert, carboxymethyliert, hydroxypropyliert, mit 3-Chlor-2-hydroxypropyltrimethylammoniumchlorid umgesetzt wird oder eine Kombination dieser Maßnahmen erfährt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, worin das Stärkederivat mit Wasser vermischt und das erhaltene Gemisch in einer dünnen Schicht auf einer Oberfläche getrocknet wird.

10. Verwendung einer Adhäsivzusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 5 zum Ankleben von Tapete oder eines Plakats an ein Substrat.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen