

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C09J103/08
C09J 5/00



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 99804743.0

[43] 授权公告日 2003 年 4 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 1104479C

[22] 申请日 1999.3.23 [21] 申请号 99804743.0
[30] 优先权
[32] 1998. 4. 1 [33] DE [31] 19814607.8
[86] 国际申请 PCT/EP99/01937 1999.3.23
[87] 国际公布 WO99/51699 德 1999.10.14
[85] 进入国家阶段日期 2000.9.29
[71] 专利权人 汉高两合股份公司
地址 德国杜塞尔多夫
[72] 发明人 沃尔夫-吕迪格·米勒
伊沃内·于特纳
[56] 参考文献
DE4125122A 1993.02.04
EP0080141A 1983.06.01
US2115487A 1938.04.26
审查员 吴红秀

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司
代理人 王维玉 丁业平

权利要求书 2 页 说明书 12 页

[54] 发明名称 含有淀粉醚的胶棒
[57] 摘要

本发明涉及一种使用时形态稳定柔软的胶棒，该胶棒含有一种由淀粉醚和蔗糖作为粘合剂成分和皂凝胶作为赋形物质，以及其它需要的添加剂组成的含水制剂。本发明的胶棒主要由天然原材料构成，而不用聚乙烯吡咯烷酮或如聚乙二醇醚的添加剂。根据本发明的胶棒显示出色的粘合力，并且在各种湿度条件下贮存数月之后还有高的粘合力。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种胶棒，含有由至少一种用作粘合剂成分的粘度低于
2000000mPas 的淀粉醚和一种用作凝胶赋形成份的皂凝胶，以及在需
5 要时的其它添加剂组成的含水制剂，其特征在于该胶棒含有蔗糖。

2. 根据权利要求 1 的胶棒，其特征在于所述淀粉醚是非离子的。

3. 根据权利要求 1 的胶棒，其特征在于淀粉醚的取代率(DS)为 0.1
10 至 2.0。

4. 根据权利要求 1 的胶棒，其特征在于淀粉醚的粘度降低可通过
过物理、化学降解或者该两种方法的结合达到。

5. 根据权利要求 1 的胶棒，其特征在于在降解之后，在溶液中有 30%的固含量下用 Bookfield 法 20℃测量时，所述淀粉醚有 100 至
15 1000000mPas 的粘度。

6. 根据权利要求 1 的胶棒，其特征在于该胶棒含有 5%至 10 重
20 量%粘度为 1000000 至 50000mPas,或者 10%至 30 重量%粘度为 100000
至 2000mPas, 或者 30%至 50 重量%粘度为 30000 至 100mPas 的淀粉
醚，所述重量百分比为相对于胶棒总重量，而粘度是 30 重量%的水溶液在 20° C 下测量的。

7. 根据权利要求 1 的胶棒，其特征在于蔗糖的含量占胶棒总重
25 量的 15%至 25%。

8. 根据权利要求 1 的胶棒，其特征在于用天然的或者合成的 12
至 22 个碳原子脂肪酸的钠盐作为形成凝胶结构的皂存在。

30

9. 根据权利要求 8 的胶棒，其特征在于脂肪酸的钠盐以占胶棒总重量的 3%至 20%的量存在。

5 10. 根据权利要求 1 的胶棒，其特征在于作为其它的添加剂包括：软化剂、颜料、染料、香料、防腐剂和/或湿度调节剂，以及需要时其它的水溶性和/或水可分散性的聚合物。

10 11. 根据权利要求 1 的胶棒，其特征在于含有：
3%至 10 重量%的钠皂，
5%至 40 重量%的降低粘度的淀粉醚，
15%至 25 重量%的蔗糖，
0%至 25 重量%的添加剂，
0%至 20 重量%水溶性或可分散性的聚合物，
余量为水加至 100%。

15 12. 根据权利要求 1 的胶棒，其特征在于淀粉醚和蔗糖一起用作胶棒的粘合剂成分。

20 13. 生产根据权利要求 1 的胶棒的方法，其特征在于首先通过机械作用降解超结构和/或通过化学降解超结构，生产一种含水的高浓度的适合的淀粉衍生物体系，然后将得到的体系与蔗糖混合，再把获得的制剂，在需要时用水稀释，然后与形成皂凝胶的组份以及需要时与其它的添加剂密切混合，并加热到至少 50℃，直到获得均匀混合物，最后使之在没有机械作用下冷却形成凝胶。

25 14. 根据权利要求 1 的胶棒的应用，其特征在于应用于基片的平面粘合。

含有淀粉醚的胶棒

5 本发明涉及一种胶棒，它含有作为粘合剂成分的淀粉醚和作为凝胶赋形成份的皂凝胶及选择性的其它添加剂的含水制剂。本发明还涉及生产这种胶棒的方法及其使用的方法。

10 胶棒(棒形的粘合剂，存放在可封闭的管中，当在一接受表面摩擦时，在接受表面上留下一层粘性膜)在现今是日常生活用品。这些胶棒特别含有(参见 DE-PS18 11 466)水溶性或者水可分散性的粘性的合成聚合物，更特别含有溶解在含水/有机液相中的与凝胶赋形物质在一起的聚乙烯吡咯烷酮(PVP)。凝胶赋形物质特别选自脂肪酸，更具体地说含有 12 至 22 个碳原子的脂肪酸的碱金属盐或铵盐。如果将
15 基本的高粘性的水基粘性聚合物制剂与少量基于脂肪酸皂的凝胶赋形物质一起加热到较高温度，尤其是高于 50℃，并且然后如果把此溶液静置冷却，这样该混合物凝固成或多或少的坚硬的皂凝胶，其中最为明显的是皂凝胶的成形和比较硬的胶态结构。这使得这些粘合剂物质可以以公知的方式被生产成可封闭在壳中的棒形并在此壳中操作。当
20 所述胶棒在接受表面摩擦时，其胶态结构受到破坏，从而把此硬的混合物转变为膏状，这时所述混合物的粘合性显现出来。

 EP596 958 描述了与主权利要求的前序部分相应的胶棒。除了淀粉醚之外，还可以含有其它的高分子化合物作为粘合剂成分，例如聚
25 乙烯吡咯烷酮(PVP)。这种胶棒的粘合力高，并且能满足多数的应用之需。但是对于一些特殊的情况，胶棒的粘性还应当有所提高，例如在各种环境条件下存放数个月后。

 本发明的目的是提供一种胶棒，其在变化的环境下存放数月后仍
30 具有较高的粘合力，不会使其它的重要特性，例如初始粘合力 and 可用

性(擦磨性、耐压强度)变差, 并且这些特性还得到了改进。

令人吃惊的是将至少一种降低了粘度的淀粉醚与蔗糖一起用作粘合剂成分就可以得到上述的胶棒。

5

因此, 本发明的目的通过这样一种胶棒达到, 该胶棒含有至少一种粘度低于 2000000mPas 的淀粉醚和蔗糖作为粘合剂成分和一种皂凝胶用作赋形凝胶成分, 以及选择性的其它添加剂。所述粘合剂组合物中的蔗糖含量百分比优选占胶棒总重量的 15%至 25%, 更优选 18%至 22%。所述蔗糖优选地以固体形式使用。

10

“降低粘度的”淀粉醚应当理解为, 不仅广泛地以聚合物类形式的醚化, 此外还有化学或者物理地进行结构破坏, 使其粘度低于 2000000mPas(30%溶液, 20°C, Brookfield)。

15

根据 Ullmann 著《化工百科全书》, 微海姆/伯格街化学出版社 1974 年第四版(Ullmann, Encyklopädie der technischen Chemie, 第 4 版, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstrasse 1974), 淀粉醚是淀粉分子中的葡萄糖单元(AGE)的羟基与其它化合物的醇羟基缩合形成的产物。这种水溶性淀粉醚只有少数类型在规模生产并且在工业上应用。它们包括某些羟烷基淀粉, 更具体地说包括羟乙基和羟丙基淀粉, 以及羧甲基淀粉。已证明特别适用于本发明目的是 1,2-环氧乙烷、1,2-环氧丙烷、四氢呋喃和/或缩水甘油与天然淀粉的反应产物。特别是具有高取代度的淀粉衍生物, 优选非离子化的淀粉醚, 可以很好地通过机械处理在含水的体系中调到相对低的粘度, 该含水体系可以促进晶体结构的降解和/或氧化、酸水解、酶和热的降解, 并且因此特别适用。因此特别优选的是降低粘度的非离子淀粉醚, 特别是羟基碱淀粉, 因为用它最易于得到所要求的胶棒。取代度(DS)应当优选在 0.1 至 2.0, 更优选在 0.2 至 1.0 之间。当然, 混合的醚化产物也能够成功地用于本发明。根据本发明的胶棒优选地含有 5%至 50 重量%的降低粘度的淀粉醚。这里

20

25

30

重量百分比是以胶棒的总重量为基础。

原则上任何的天然淀粉都可用于本发明的淀粉衍生物的生产。合适的淀粉可见 Ullmann 著作 22 卷 6.2 节到 6.4 节所述淀粉。除了玉米、
5 小麦、米等谷物淀粉及土豆或者木薯的块茎及块根淀粉之外，还有花生或者大豆淀粉的豆科淀粉也适用。

降低粘度的淀粉醚的水基制剂优选通过将淀粉醚与水混合，并通过物理的、尤其是机械的加工基本不可逆地降解淀粉醚的超结构和/或
10 化学的，例如，氧化、酸催化、酶或者热的淀粉降解得到制备。也可以联合采用物理和化学加工方法。具有淀粉醚的含量约为 20 重量%至 70 重量%的浓缩体系是优选的，因为已发现在该浓度范围内的制剂最易于操作。所述水基制剂然后可以与其它成分按所述的方式结合。在需要时可以在与其它成分混合之前将所述淀粉衍生物制剂稀释，优选
15 稀释成淀粉的含量在 20 重量%到 40 重量%。

这种含水体系可在本领域内的技术人员公知的机械装置中机械法降解，优选地在所述的高浓度下进行。适用于此的机械装置有捏合机、挤出机、定子/转子机器和/或搅拌器等。含水淀粉衍生物体系的超结构的机械降解程度取决于浓度、温度、滞留时间和剪切力。优选地，
20 淀粉超结构的降解度应当接近极限值。降解度可以通过测量溶液的粘度来测定。淀粉的超结构还可以在生产胶棒的混合装置降解，而没有什么缺点，在所述装置中可以使淀粉的超结构达到充分的降解度。

25 淀粉或淀粉超结构的机械降解可以通过化学降解淀粉分子，辅助达到，或者取代机械降解达到本发明的粘度。淀粉分子或淀粉醚分子的部分化学降解可以在淀粉超结构的机械降解之前和之后进行。同样，这两个过程也可以彼此独立单独进行。淀粉醚溶液的粘度降低也可以只用化学降解法达到本发明的粘度。淀粉分子的降解可以按照本
30 领域内的技术人员所公知的方法通过氧化、酸水解，酶降解或者热降

解进行。

5 在 Ullmann, Encyklopädie der technischen Chemie, 4Auflage , Verlag Chemie, Weinheim/Bergstrasse (1974)中详细说明了通常的降解淀粉的方法。优选用于氧化降解的氧化剂有铬酸、高锰酸盐、过氧化氢、二氧化氮、次氯酸盐、高碘酸盐和如过醋酸的过酸。用于酸水解降解的酸优选为盐酸、硫酸或者磷酸，但是也可以用醋酸、草酸、亚硫酸、高氯酸或者三氯醋酸等其它酸。淀粉降解酶可以用阿尔法和贝塔淀粉酶及葡萄糖淀粉酶和支链淀粉酶。

10

在本发明中，如果采用含 30 重量%淀粉醚的水溶液在 20℃按 Bookfield 法有约 100 至 1000000mPas，优选 2000 至 100000 mPas，更优选 3000 至 30000 mPas 的粘度，溶液中有 30%的固含量(Bookfield 法 20℃)，就可以适当地达到足够的降解度。5%至 10 重量%粘度为 1000000 至 50000 mPas，或 10%至 30 重量%粘度为 100000 至 2000 mPas 或者 30%至 50 重量%粘度为 30000 至 100 mPas 的根据本发明的淀粉醚证明特别适用于胶棒。另外可以添加其它的聚合物作为粘合剂成分，并且总量可以达到 50 重量%。所述重量百分比是相对于胶棒的总重量而言。

20

除了根据本发明的降低粘度的淀粉醚之外，胶棒也可以用其它的水溶性的或水可分散的聚合物(例如，聚氨基甲酸酯分散体、聚乙烯吡咯烷酮及或聚丙烯酸酯)作为粘合剂成份。粘性剂成分的总含量应当为 15%至 50 重量%。聚乙烯吡咯烷酮(PVP)含量优选地为 0%。

25

根据本发明的胶棒优选含天然或者合成的 12 至 22 个碳原子的脂肪酸钠盐作为皂用于形成凝胶结构。其中优选 14 至 18 个碳原子的脂肪酸及其混合物。脂肪酸的钠盐，也就是皂占胶棒重量的 3%至 20%，优选为 5%至 10%。

30

在根据本发明的胶棒中，可以添加相对胶棒为 0 至 25 重量%的用于胶棒的常规添加剂。这些添加剂举例有软化剂和/或湿度调节剂，它们常用作胶棒中的有机水溶性溶剂。其它合适的添加剂是多官能基醇，例如丙二醇、甘油醇、聚甘油、三甲醇丙烷、聚乙二醇及山梨糖醇和/或低分子淀粉水解产物，该水解产物由氢还原而转化为多元醇。例如可以使用甘油和聚乙二醇混合物。这里，所述不挥发有机溶剂应当最高加到胶棒的水含量的 50 重量%。甘油和丙二醇的含量优选应当为 0%。

除了这里所述的主成分以外，还可以添加通常的添加剂，例如要求轻和软的擦磨的物质。这类物质例如为氨基酸及/或其内酰胺。适用的氨基酸或其内酰胺应当含有最多 12 个碳原子，尤其是含有 4 至 8 个碳原子。实际应用中优选的代表是 ϵ -己内酰胺及由它衍生的 7-氨基己酸衍生物。使用的内酰胺或者相应的氨基酸的量通常不超过胶棒总质量的 15 重量%，例如 1%至 10 重量%。

本发明的胶棒可以用颜料、染料、香料、防腐剂等作为进一步的添加剂。在通常的情况下，这些添加剂以少量存在。其它可能的添加剂的例子有填料、增亮剂、糊精、纤维素衍生物和不降解的淀粉衍生物。根据本发明的胶棒中可以含有的其它的添加剂有甘露多糖，尤其是半乳糖甘露多糖。特别适用的是角豆树果实和愈疮木果实中提取的半乳糖甘露多糖。降解的淀粉醚也可以在少量程度上由降解的甘露多糖取代。

在胶棒中优选地含有以下量的各个成分：3 至 10 重量%的皂钠盐、5 至 40 重量%的降低粘度的淀粉醚、15 至 25 重量%的蔗糖和 0 至 25 重量%添加剂，及 0 至 20 重量%的水溶性或水可分散性的聚合物，平衡至 100%的水。

5 根据本发明的生产胶棒的方法是：首先通过加工降解超结构和/或通过化学降解超结构，生产一种含水的高浓度的适合的淀粉衍生物体系，然后与蔗糖混合，再把这个制剂—需要时用水稀释—与构成皂凝胶的组份以及需要时与其它的添加剂密切混合，加热该混合物到至少 50℃，优选地加热到高达 80℃，直到获得均匀混合物，使之在没有机械作用下冷却形成凝胶。优选地，这个在所述温度下容易浇注的混合物直接充填到棒壳或者类似的容器中，然后不受机械作用地凝固成所要求的凝胶。

10 根据本发明的胶棒表现特别高的粘合力，此粘合力在各种环境条件下贮存不消退，至少还能适用于基片(纸张)裂口的粘合。因此，本发明的胶棒除了适用于基片的平面粘合外，还特别适用于纸张和/或硬纸板的长期粘合。在希望时还可以不用水溶性软化剂(水溶性有机溶剂)，或者湿度调节剂(也是水溶性有机溶剂)生产所述胶棒。

15 根据本发明的胶棒显现良好的柔软的擦磨性能，从而用较小的力就可以得到没有表面不平性的均匀胶膜。

耐压强度约为 30 至 70N/16mm ϕ 。

20 根据本发明的粘合剂组合物是贮存稳定的，就是说，在 72℃下 72 小时内毫无分离的迹象，这对于生产过程有重要的意义。

实施例

25 I 原料

1. 根据 EP596958B10 实施例 10a 的淀粉醚。
2. K 值为 90 的聚乙烯吡咯烷酮。
3. 14 至 18 个碳原子的一元羧酸混合物

30 II 胶棒的生产

把表 I 中的成分在约 70℃的温度混合，然后按上述说明加工成胶棒。

III 胶棒的特性

5 1. 粘合和检测样品准备

粘合以下的基片

1. Soennecken 牌特殊复写纸 5015 与

a) 照片(Kodak Roal 牌纸)

b) Soennecken 牌特殊复写纸 5015

10 c) Soennecken 牌方格信纸笺纸

d) Pelikan “彩虹” 淡色纸

e) Pelikan 彩色精美纸

2. 像册中的照片(Kodak Roal 牌纸)

贮存

15 0 至 6 个月于

a) 室温(20℃/50%相对湿度)

b) 40℃/20%相对湿度

c) 30℃/80%相对湿度

20 试验

a) 耐压性

耐压性的概念理解为在平行于纵轴的压力负荷下棒形破坏时测量的最高负荷。

25 耐压性测量使用武波塔高西蒙霍夫星 31 号的 Erichsen 工厂出产的 464L 型测试仪，709 型探头。

至少长度为 30 毫米的截断的胶棒的直接上半部分插入至两个夹持件之间；这里的夹持件指的是厚红 10 毫米的硬 PVC 制造的圆盘，
30 盘上有与胶棒的直径相当的 3 毫米深圆的凹陷。装置夹持件的棒放在

耐压测试器的测试台的中央。测试台上的测力仪的高度调节到与受测试件高度相当。然后用约每分钟 70 毫米的推移速度向受测试的胶棒开支测试头。达到最大的压力后在数字显示器上读出数值。

5 b) 凝固时间

为了检测胶棒的粘合特性是否足以实用，在一定的处理条件下借助于粘合试样进行并且进行评估。这里操作如下：

10 白色的 Soennecken 牌特殊 DIN A4 复写纸 5015(单位面积重量约 80 克/平方米)和受检测的胶棒贮存于调节到 20℃和 65%相对湿度环境下 24 小时。受检纸裁成 5 厘米宽约 30 厘米长的纸条。在一张这样的纸条的光面上用一个胶棒在尽可能均匀的压力下，在纵方向上擦磨两次，从而应当产生均匀的膜。紧接着在这个涂有粘合剂的纸条上以同样的表面向内放置第二个没有涂粘合剂的纸条，然后用手擦磨。这以后尝试慢慢地把纸条相互撕开。分开时在粘合区域内刚好只有撕破纸
15 才能在全宽度上分开的时间点，表示凝固时间。

c) 开放时间

20 开放时间是在施用粘合剂后，待粘合的材料要达到接合，在凝固时间后还要完全撕破纸才能分开所需要的时间。该方法与凝固时间的测试方法相同，但是在施用粘合剂后在一定的时间后才把纸条接合。在 15 秒钟时开始，然后开放时间的级差例如可以间隔 15 秒。对于凝固慢的粘合剂预期的开放时间长，相应地选择较大的时间间隔。

d) 粘合力

25 粘合见“凝固时间”。

在特定的环境条件下经指定的贮存时间以后用手把纸条相互拉开(手撕)。在出现“破裂图象”时凭视觉按下面出现的现象分级：

- 30 1 100%撕破材料
 2 约 50%撕破材料

- 3 轻微纤维断裂
- 4 粘附，但是不撕破材料
- 5 非常弱的粘附(基片分开)

贮存后的粘合力检测结果列于表 II。

5

IV 结果

具体的结果列于表 I 和 II。结果表明，通过采用蔗糖，可以生产一种胶棒，该胶棒首先在各种环境条件下数月的贮存之后比 EP596 958 所述的胶棒有明显较高的粘合力。

表 1:

组成	比较 ¹⁾	本发明的胶棒配方					
		1	2	3	4	5	6
淀粉醚	22.00	25.00	23.20	22.00	21.00	21.50	21.60
C _{14/18} 一元羧酸	5.50	7.00	6.80	6.55	6.30	6.30	6.55
蔗糖	-	15.00	18.00	22.00	20.00	24.00	18.50
己内酰胺	3.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
糊精	7.00	-	-	-	-	-	-
甘油	7.00	-	8.64	8.64	-	-	8.64
聚丙二醇	-	-	-	1.50	-	-	1.50
PVP K90	3.00	-	-	-	-	-	-
基于纤维素的粘度调节剂	-	-	-	-	1.50	2.00	-
氢氧化钠(10%)	0.539	0.770	0.770	0.785	0.860	0.860	0.794
水		加至 100%					
特性							
擦磨	易弯	良好	良好	良好	良好	良好	良好
耐压特性(N/16mm 0)	41	44	43	41	45	42	38
凝固时间(秒)	40-70	35-70	40-60	50-90	40-70	30-60	60-90
开放时间(秒)	40-50	>60	>60	Ca.60	>60	>60	约 60

¹⁾ 比较例基于 EP0596958B1 的实施例 10

表 II

贮存时间(周)									
		1	2	4	8	12	16	20	24
30℃/80%相对湿度		基片：照片/印刷纸							
实施例 4		3	2	4	4	3	3	4	4
比较例		4	4	4	4	5	5	5	5
30℃/80%相对湿度		基片：淡色纸/印刷纸							
实施例 4		1	1	1	1	1	1	1	1
比较例		3	3	3	4	4	4	4	5
30℃/80%相对湿度		基片：彩色精美纸/印刷纸							
实施例 4		1	1	1	1	1	1	1	1
比较例		3	3	3	3	4	4	5	5
30℃/80%相对湿度		基片：印刷纸/印刷纸							
实施例 4		1	1	1	1	1	1	1	1
比较例		2	2	2	2	2	3	4	4

表 II 续

		贮存时间(周)							
		1	2	4	8	12	16	20	24
30℃ 80%相对湿度 基片：硬板纸/印刷纸									
实施例 4	1	2	2	2	2	2	2	2	3
比较例	2	2	2	2	3	4	4	4	5
基片：淡色纸/印刷纸									
室温									
实施例 4	1	2	3	1	3	3	4	4	4
比较例	4	4	4	5	4	4	5	5	5
30℃/20%相对湿度									
实施例 4	1	1	1	1	1	1	2	2	3
比较例	3	3	3	3	4	4	4	4	4
30℃ 80%相对湿度									
实施例 4	4	4	4	4	5	4	4	4	4
比较例	4	4	5	5	5	5	5	5	5