

RU 2642671 C2



(19) RU (11) 2 642 671 (13) C2

(51) МПК
C09J 133/08 (2006.01)
C09J 7/02 (2006.01)
C09J 133/10 (2006.01)
C09J 133/02 (2006.01)
C09D 133/08 (2006.01)
C08J 7/04 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C09J 133/08 (2017.08); *C09J 7/02* (2017.08); *C09J 133/10* (2017.08); *C09J 133/02* (2017.08); *C09D 133/08* (2017.08); *C08J 7/04* (2017.08)

(21)(22) Заявка: 2015102505, 19.06.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
19.06.2013

Дата регистрации:
25.01.2018

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
28.06.2012 EP 12290213.3

(43) Дата публикации заявки: 20.08.2016 Бюл. № 23

(45) Опубликовано: 25.01.2018 Бюл. № 3

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 28.01.2015

(86) Заявка РСТ:
US 2013/046510 (19.06.2013)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2014/004196 (03.01.2014)

Адрес для переписки:
105082, Москва, Спартаковский пер., д. 2, стр. 1,
секция 1, этаж 3, ЕВРОМАРКПАТ

(72) Автор(ы):

ЦИЗОВСКИ Наташа (FR),
ЮЛЬ Иссабелла (FR)

(73) Патентообладатель(и):
РОМ ЭНД ХААС КОМПАНИ (US)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: US 4439494 A, 27.03.1984. RU
2418834 C2, 20.05.2011. RU 2009119044 A,
10.12.2010. EP 0924761 A1, 23.06.1999. US
6103788 A, 15.08.2000. US 5744243 A,
28.04.1998.

(54) РАСТВОРИМЫЙ В ВОДЕ КЛЕЙ

(57) Реферат:

Группа изобретений относится к водной клеящей композиции, предназначенной для склеивания различных бумажных изделий, а также к способу изготовления подложки, на которой находится бумажная этикетка, к наклеенной этикетке, обладающей стойкостью по отношению к смеси воды со льдом, и к способу удаления бумажной этикетки с подложки. Водная клеящая композиция включает эмульсионный полимер и эпоксисилан в заданных количествах, и клеящая композиция практически не содержит сшивающего реагента. Способ изготовления

подложки, на которой находится бумажная этикетка, включает получение клеящей композиции и нанесение этой композиции на бумажную этикетку, затем ее сушку и нанесение этикетки с kleem на подложку. Способ удаления бумажной этикетки с подложки включает изготовление подложки и обработку этикетки для ее удаления. Технический результат, достигаемый при использовании группы изобретений, заключается в том, чтобы обеспечить баланс свойств клеящей композиции - стойкость в воде со льдом и удаляемости

RU 2642671 C2

этикеток. 3 н.п. ф-лы, 1 табл., 4 пр.

R U 2 6 4 2 6 7 1 C 2

R U 2 6 4 2 6 7 1 C 2

R U 2 6 4 2 6 7 1 C 2

RUSSIAN FEDERATION



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19)

RU

(11)

2 642 671

(13) C2

(51) Int. Cl.
C09J 133/08 (2006.01)
C09J 7/02 (2006.01)
C09J 133/10 (2006.01)
C09J 133/02 (2006.01)
C09D 133/08 (2006.01)
C08J 7/04 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC

C09J 133/08 (2017.08); *C09J 7/02* (2017.08); *C09J 133/10* (2017.08); *C09J 133/02* (2017.08); *C09D 133/08* (2017.08); *C08J 7/04* (2017.08)

(21)(22) Application: 2015102505, 19.06.2013

(24) Effective date for property rights:
19.06.2013

Registration date:
25.01.2018

Priority:

(30) Convention priority:
28.06.2012 EP 12290213.3

(43) Application published: 20.08.2016 Bull. № 23

(45) Date of publication: 25.01.2018 Bull. № 3

(85) Commencement of national phase: 28.01.2015

(86) PCT application:
US 2013/046510 (19.06.2013)

(87) PCT publication:
WO 2014/004196 (03.01.2014)

Mail address:
105082, Moskva, Spartakovskij per., d. 2, str. 1,
sektsiya 1, etazh 3, EVROMARKPAT

(72) Inventor(s):

TSIZOVSKI Natasha (FR),
YUL Issabella (FR)

(73) Proprietor(s):

ROM END KHAAS KOMPANI (US)

(54) WATER-SOLUBLE GLUE

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: group of inventions relates to an aqueous adhesive composition for gluing various paper products, as well as to a method of producing a substrate, on which a paper label is placed, to a pasted label having resistance to a mixture of ice water and a method of removing a paper label from the substrate. The aqueous adhesive composition includes emulsion polymer and epoxysilane in predetermined amounts, and the adhesive composition contains substantially no crosslinking reagent. The method of producing a

substrate, on which the paper label is located, involves producing an adhesive composition and applying this composition to the paper label, then drying it, and applying a label with the adhesive to the substrate. The method of removing a paper label from the substrate includes fabricating the substrate and processing the label to remove it.

EFFECT: stability in ice water and removability of labels.

3 cl, 1 tbl, 4 ex

Настоящее изобретение относится к водной kleящей композиции, общеизвестной как растворимый в воде клей. Точнее настоящее изобретение относится к водной kleящей композиции, включающей: а) эмульсионный полимер, содержащий в качестве сополимеризованных звеньев от 10% до 35 мас. % в пересчете на массу эмульсионного полимера, мономера карбоновой кислоты и по меньшей мере одного второго этиленовоненасыщенного мономера и б) от 0,1% до 4 мас. % в пересчете на массу эмульсионного полимера эпоксисилана, где kleящая композиция практически не содержит сшивающего реагента. Настоящее изобретение также относится к способу изготовления подложки, на которой находится удаляемая бумажная этикетка, и к способу удаления бумажной этикетки с подложки, на которой находится удаляемая этикетка.

Растворимые в воде клеи на основе набухающих в щелочи акриловых полимеров, предназначенные для бумажных этикеток, обычно наносят на стеклянные бутылки для напитков. Этикетки должны оставаться прилипшими к бутылке при помещении в ванны из воды со льдом, но должны легко удаляться при операциях утилизации, которые обычно проводят при высокой температуре в щелочных растворах. Растворимые в воде kleящие композиции на основе таких химикатов обладают плохой стойкостью в ванне со льдом и для улучшения стойкости для них необходимо, например, добавление натуральных продуктов, таких как, например, казеин или крахмал.

В публикации заявки на патент US №20010021452 раскрыт клей, склеивающий при надавливании, полученный из акрилового полимера, силенового реагента сочетания и сшивающего реагента, обладающий некоторым содержанием золя и геля. Все еще необходимы kleящие композиции, характеризующиеся желательным балансом стойкости в воде со льдом и удаляемости при использовании для этикеток. Kleящие композиции, предлагаемые в настоящем изобретении, обеспечивают такой баланс характеристик.

Первым объектом настоящего изобретения является водная kleящая композиция, включающая: а) эмульсионный полимер, содержащий в качестве сополимеризованных звеньев от 10% до 35 мас. % в пересчете на массу указанного эмульсионного полимера, мономера карбоновой кислоты и по меньшей мере одного второго этиленовоненасыщенного мономера; и б) от 0,1% до 4 мас. % в пересчете на массу указанного эмульсионного полимера в сухом состоянии, эпоксисилан; где указанная kleящая композиция практически не содержит сшивающего реагента.

Вторым объектом настоящего изобретения является способ изготовления подложки, на которой находится удаляемая бумажная этикетка, включающий (а) получение водной kleящей композиции первого объекта настоящего изобретения; (б) нанесение указанной водной kleящей композиции на указанную бумажную этикетку; и (с) нанесение указанной покрытой kleем бумажной этикетки на указанную подложку.

Третьим объектом настоящего изобретения является способ удаления бумажной этикетки с подложки, на которой находится удаляемая бумажная этикетка, включающий: (а) изготовление подложки, на которой находится удаляемая бумажная этикетка второго объекта настоящего изобретения; и (б) взаимодействие указанной удаляемой этикетки со щелочным раствором в течение времени и при температуре, достаточных для удаления указанной этикетки.

Настоящее изобретение относится к водной kleящей композиции. "Водная композиция" в настоящем изобретении означает воду и от 0% до 30 мас. % в пересчете на массу среды смещающегося с водой соединения (соединений).

Водная kleящая композиция, альтернативно водная kleящая композиция для бумажной этикетки, включает эмульсионный полимер, содержащий в качестве

сополимеризованных звеньев от 10% до 35%, предпочтительно от 15% до 30 мас. % в пересчете на массу эмульсионного полимера, мономера карбоновой кислоты и по меньшей мере одного второго этиленовоненасыщенного мономера. Такой эмульсионный полимер входит в категорию полимеров, обычно называющихся набухающими в щелочи 5 полимерами. Подходящие мономеры карбоновых кислот включают, например, акриловую кислоту, метакриловую кислоту, кротоновую кислоту, итаконовую кислоту, фумаровую кислоту, малеиновую кислоту, монометилитаконат, монометилфумарат, монобутилфумарат и малеиновый ангидрид. Предпочтительными мономерами карбоновых кислот являются (мет)акриловая кислота.

10 По меньшей мере один сополимеризованный второй моноэтиленовоненасыщенный мономер исключает мономеры карбоновых кислот и включает, например, мономеры (мет)акрилового эфира, включая метил(мет)акрилат, этил(мет)акрилат, бутил(мет)акрилат, 2-этилгексил(мет)акрилат, децил(мет)акрилат, гидроксиэтил(мет)акрилат, гидроксипропил(мет)акрилат, функционализированные уреидными группами (мет)акрилаты и ацетоацетаты, ацетамиды или цианоацетаты (мет)акриловой кислоты; стирол или замещенные стиролы; винилтолуол; бутадиен; винилацетат или другие виниловые сложные эфиры; виниловые мономеры, такие как винилхлорид, винилиденхлорид, N-винилпирролидон; (мет)акрилонитрил; и N-алкилол(мет)акриламид. Термин "(мет)" с 15 последующим другим термином, такой как (мет)акрилат или (мет)акриламид, при использовании в настоящем изобретении означает акрилаты или акриламиды и 20 метакрилаты и метакриламиды соответственно. Предпочтительными являются полимеры, главные цепи которых являются преимущественно акриловыми, или стирол-акриловые композиции.

В эмульсионный полимер необязательно можно включить небольшие количества 25 мультиэтиленовоненасыщенных мономеров, таких как, например, аллил(мет)акрилат, диаллилфталат, бутадиен, 1,4-бутиленгликольди(мет)акрилат, 1,2-этиленгликольди(мет)акрилат, 1,6-гександиолди(мет)акрилат и дивинилбензол. Можно использовать такие 30 содержания мультиэтиленовоненасыщенного мономера, как составляющие от 0% до 0,5%, но их следует выбирать так, чтобы не ухудшать клеящую способность композиции.

35 Методики эмульсионной полимеризации, обычно использующиеся в способе получения первого полимера, предлагаемого в настоящем изобретении, хорошо известны в данной области техники, такие как, например, раскрытие в патентах U.S. №№4325856; 4654397; и 4814373. Можно использовать обычные поверхностно-активные вещества, такие как, например, анионогенные и/или неионогенные эмульгаторы, такие 40 как, например, алкил- или этоксилированные алкилсульфаты щелочных металлов или аммония, алкилсульфоновые кислоты, жирные кислоты, фосфатные поверхностно-активные вещества, такие как, например, RHODOFACT™ RS-610 и RHODOFACT™ RS-960 и оксиэтилированные алкилфенолы. Количество использующегося поверхностно-активного вещества обычно составляет от 0,1% до 6 мас. % в пересчете на полную 45 массу мономера. Можно использовать методики термического или окислительно-восстановительного инициирования. Можно использовать обычные свободнорадикальные инициаторы, также называющиеся катализаторами, такие как, например, пероксид водорода, трет-бутилгидропероксид, трет-амилгидропероксид, персульфаты аммония и/или щелочных металлов, обычно при содержании, составляющем от 0,01% до 3,0 мас. % в пересчете на полную массу мономера.

Окислительно-восстановительные системы, в которых используются те же инициаторы вместе с подходящим восстановителем, также называющимся активатором, таким как, например, сульфоксилат натрия, формальдегид, гидросульфит натрия, изоаскорбиновая

кислота, гидроксиламинсульфат и бисульфит натрия, можно использовать в аналогичных количествах, необязательно в комбинации с ионами металлов, таких как, например, железа и меди, необязательно дополнительно включают комплексообразующие реагенты для металла. Для снижения молекулярной массы полимеров можно использовать реагенты-переносчики цепи, такие как меркаптаны.

5 Мономеры можно добавлять по отдельности или в виде смеси мономеров; их можно добавлять в неразбавленном виде или в виде эмульсии в воде. В некоторых вариантах осуществления мономер добавляют в две или большее количество стадий.

Можно использовать, например, методики обеспечения полимодального

10 распределения частиц по размерам, такие как раскрытие в патентах US №№4384056 и 4539361.

Средний диаметр частиц водного эмульсионного полимера, измеренный с помощью прибора для определения размера частиц Brookhaven Model BI-90 Particle Sizer, выпускающегося фирмой Brookhaven Instrument Corp., Holtsville, NY, обычно равен от 15 30 нм до 500 нм, предпочтительно от 75 нм до 300 нм и более предпочтительно от 90 нм до 250 нм.

Водная клеящая композиция, предлагаемая в настоящем изобретении, включает от 0,1% до 4%, предпочтительно от 1,5% до 3,0 мас. % в пересчете на массу эмульсионного полимера в сухом состоянии, эпоксисилана. "Эпоксисилан" в настоящем изобретении 20 включает глицидоксиалкилтриметоксисиланы. Предпочтительным является 3-глицидоксипропилтриметоксисилан.

Значение pH водной клеящей композиции обычно находится в диапазоне от 3 до 11 и предпочтительно в диапазоне от 6 до 10. Любое регулирование pH водной клеящей композиции предпочтительно проводят аммиаком. Подходящий диапазон вязкости 25 водной клеящей композиции составляет от 50000 сП до 120000 сП (вязкость по Брукфилду, RVT шпиндель 7, скорость 20 об/мин), предпочтительно от 80000 сП до 120000 сП.

Водная клеящая композиция в дополнение к эмульсионному полимеру может 30 содержать пленкообразующий или непленкообразующий раствор или второй эмульсионный полимер в количестве, составляющем от 0% до 200 мас. % от первого полимера, предлагаемого в настоящем изобретении, такой как, например, мочевина и природные продукты из растительных или животных источников и полученные из них материалы, такие как, например, крахмал и казеин. Если необязательный второй эмульсионный полимер представляет собой эмульсионный полимер, включающий в 35 качестве сополимеризованных звеньев от 10% до 35 мас. % в пересчете на массу указанного эмульсионного полимера, мономера карбоновой кислоты и по меньшей мере одного второго этиленовоненасыщенного мономера, то содержание карбоновой кислоты рассчитывают на основе полного состава эмульсионных полимеров. Другие ингредиенты включают необязательные органические или неорганические пигменты 40 или средства, увеличивающие объем и обычные вспомогательные вещества, такие как, например, эмульгаторы, коалесцирующие агенты, пластификаторы, антифризы, буферы, нейтрализаторы, загустители, фоточувствительные фрагменты, модификаторы реологических характеристик, влагоудерживающие средства, смачивающие агенты, биоциды, пластификаторы, противовспенивающие агенты, поглотители УФ-излучения, 45 флуоресцентные отбеливатели, свето- или термостабилизаторы, биоциды, хелатные агенты, диспергирующие средства, красители, водоотталкивающие средства и антиоксиданты.

Водная клеящая композиция практически не содержит сшивающие реагенты, т.е.

практически не содержит отдельные соединения или композиции, способные сшить эмульсионный полимер. Эпоксисилановый компонент водной kleящей композиции в настоящем изобретении явно исключен из числа "сшивающих реагентов". "Практически не содержит сшивающие реагенты" в настоящем изобретении означает содержание,

5 составляющее менее 0,001 мас./ч. сшивающего реагента в пересчете на массу эмульсионного полимера в сухом состоянии. "Сшивающие реагенты" в настоящем изобретении включают полифункциональные меламины, полифункциональные эпоксисоединения, полифункциональные изоцианаты и т.п.

В способе изготовления подложки, на которой находится удаляемая бумажная

10 этикетка, предлагаемая в настоящем изобретении, kleящую композицию наносят на бумажную этикетку. "Бумажная этикетка" в настоящем изобретении включает этикетки, изготовленные из любой из различных форм бумаги, бумаги с покрытием, бумаги надпечаткой, бумаги, содержащей металлизированное покрытие или фольгу. Можно использовать обычные методики нанесения растворимого в воде клея. Водную kleящую 15 композицию на бумажной этикетке с успехом можно нанести на подложки, такие как, например, стекло и полимерный материал. Сушку обычно проводят при условиях окружающей среды, например, при температуре, равной от 0°C до 35°C.

В способе удаления бумажной этикетки с подложки, на которой находится удаляемая бумажная этикетка, удаляемая этикетка взаимодействует со щелочным раствором в

20 течение времени и при температуре, достаточных для удаления этикетки. "Удаляемость" в настоящем изобретении оценивают по результатам "исследования смывания", описанного ниже в экспериментальных методиках.

МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Стойкость по отношению к смеси воды со льдом

25 Растворимые в воде клеи наносили на этикетки стержнем Мейера по 5-8 г/м² в пересчете на сухое вещество. Использовали этикетки размером 60×80 мм.

Этикетки, прикрепленные к стеклянным бутылкам, хранили в течение 4 дней при температуре окружающей среды. После хранения бутылки заполняли водой и погружали 30 в ванну с водой и льдом. Регистрировали время, через которое отделялись этикетки. В этом тесте 5 дней или более указывали на прохождение теста.

Исследование по смыванию.

Эту процедуру исследования использовали для изучения отделяемости kleев в горячем водном растворе щелочи.

35 "Смываемость" означает способность клея самопроизвольно быстро и полностью отделяться в 1,0-2,0% растворе гидроксида натрия при 65-75°C. Использовали этикетки размером 60×80 мм.

Этикетки, прикрепленные к стеклянным бутылкам, хранили в течение не менее 24 ч при стандартных климатических условиях: 23°C±2°C, относительная влажность 50%±5%. После хранения бутылки заполняли водой при исследуемой температуре и сразу же 40 погружали в раствор гидроксида натрия при исследуемой температуре.

Регистрировали время, через которое отделялись этикетки, и положение клея после отделения этикеток. В этом тесте 5 мин или менее указывали на прохождение теста.

Приведенные ниже примеры предназначены для иллюстрации настоящего изобретения.

45

Использованные аbbревиатуры Этилакрилат

ЭА

Бутилакрилат

БА

2-Этилгексилакрилат

ЭГА

Метилметакрилат

ММА

Бутилметакрилат
Метакриловая кислота
Стирол

БМА
МАК
Sty

Композиции водного эмульсионного полимера (указаны массовые содержания):

Эмульсионный полимер А = p(50 ЭА/3 Sty/25 MMA/18 MAK)

Эмульсионный полимер В = p(80 ЭА/20 MAK)

Эмульсионный полимер С = p(62 БМА/38 MAK)

Эмульсионный полимер D = p(56 ЭА/5 ЭГА/36 MAK)

ПРИМЕРЫ 1-2 и СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ПРИМЕРЫ А-В. Получение и исследование

водных клеящих композиций.

Водные клеящие композиции наносили на бумажную этикетку по 24 г/м во влажном состоянии с помощью стержня №3 и сушили в течение 4 дней при условиях окружающей среды.

Пример	1	2	Композиция А	Композиция В
	Полимер В + 2% SILQUEST A-187	Полимер А + 2% SILQUEST A-187	Полимер D + 2% SILQUEST A-187	Полимер С+ 2% SILQUEST A-187
Содержание твердых веществ, %	35,3	29,4	8,5	30,7
pH	7,1	8,1	7,8	7,26
Нанесение (24 г/м ² во влажном состоянии с помощью стержня № 3)				

35

40

45

Пример	1	2	Композиция А	Композиция В
В сухом состоянии (5-8 г/м ²)	8	6,6	5,9	6,8
Стойкость по отношению к смеси воды со льдом	> 15 дней	6 дней	> 15 дней	3 ч
Исследование по смыванию (Finat FTM26)* (мин)	4 мин < смывание < 5 мин	1 мин	> 5 мин	Данных нет
	отсутствие оставшегося клея на бутылках		отсутствие оставшегося клея на бутылках	
*Щелочная ванна концентрации 1,5%/температура : 71,4°C				

SILQUEST™ A-187 Означает функционализированный эпоксигруппами силан, выпускающийся фирмой Momentive Specialty Chemicals Inc. (Columbus, OH).

Водные клеящие композиции примеров 1-2, предлагаемые в настоящем изобретении, характеризуются желательными степенью стойкости по отношению к смеси воды со льдом и смываемостью.

(57) Формула изобретения

1. Водная клеящая композиция, включающая:

а) эмульсионный полимер, содержащий в качестве сополимеризованных звеньев от 10 до 35 мас.% в пересчете на массу указанного эмульсионного полимера, мономера карбоновой кислоты и по меньшей мере одного второго этиленовоненасыщенного мономера; и

б) от 0,1 до 4 мас.% в пересчете на массу указанного эмульсионного полимера в сухом состоянии, эпоксисилана;

где указанная клеящая композиция практически не содержит сшивающего реагента.

2. Способ изготовления подложки, на которой находится удаляемая бумажная этикетка, включающий:

(а) получение водной клеящей композиции по п. 1;

(б) нанесение указанной водной клеящей композиции на бумажную этикетку;

(с) сушку или предоставление возможности высокнуть указанной нанесенной клеящей композиции; и

(д) нанесение указанной покрытой kleem бумажной этикетки на указанную подложку.

3. Способ удаления бумажной этикетки с подложки, на которой находится удаляемая бумажная этикетка, включающий:

(а) изготовление подложки, на которой находится удаляемая бумажная этикетка по п. 2; и

(b) взаимодействие указанной удаляемой этикетки со щелочным раствором в течение времени и при температуре, достаточных для удаления указанной этикетки.

5

10

15

20

25

30

35

40

45