



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012135486/05, 12.01.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
12.01.2011

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
19.01.2010 BE 2010/0028;
20.07.2010 EP 10170187.8;
17.09.2010 EP 10177355.4

(43) Дата публикации заявки: 27.02.2014 Бюл. № 6

(45) Опубликовано: 20.01.2016 Бюл. № 2

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: WO0185866 A2 15.11.2001. RU 2334762
C2 27.09.2008. EA 818 B1 24.04.2000. SU 1460106
A1 23.02.1989. RU 2235819 C2 10.09.2004.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 20.08.2012(86) Заявка РСТ:
EP 2011/050341 (12.01.2011)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2011/089053 (28.07.2011)Адрес для переписки:
109012, Москва, ул. Ильинка, 5/2, ООО
"Союзпатент"

(72) Автор(ы):

СЁЛЬМАН Филипп (BE),
СЁЛЬМАН Оливье (BE),
БЛОММ Жан Луи (FR)

(73) Патентообладатель(и):

КОРРЮТЕК (BE)

(54) УЛУЧШЕННАЯ КЛЕЕВАЯ КОМПОЗИЦИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к клеевым композициям, которые находят свое основное применение в бумажной и картонной промышленности, получению клеевой композиции, к композиции сухого премикса и способу его получения. Водная клеевая композиция содержит по меньшей мере 7 и не более 30 мас.% адгезивного компонента. Адгезивный компонент включает по меньшей мере один поливиниловый спирт, и/или по меньшей мере один декстрин, и/или по меньшей мере один крахмал. Клеевая композиция дополнительно включает карбомер и при

необходимости соединение бора. При этом pH клеевой композиции составляет не более 13,0. В том случае если крахмал и соединение бора присутствуют в клеевой композиции, то более 91,0% всего крахмала в композиции находится в форме, нерастворимой в холодной воде. Получают по изобретению твердый сухой премикс, подходящий в качестве основы для клеевой композиции, и способы получения твердого сухого премикса или клеевой композиции и изделия, в которых все они используются для формирования клеевого соединения с подложкой. Изобретение позволяет

приготовить клеевую композицию, вязкость которой легко прогнозируется и регулируется, что делает более эффективным использование крахмала, демонстрирует ньютоновскую

реологию, предпочтительно в процессе гофрирования. 4 н. и 18 з.п. ф-лы, 7 ил., 1 табл., 9 пр.

RU 2 5 7 2 9 7 9 C 2 6 7 6 2 7 5 2

RU 2 5 7 2 9 7 9 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2012135486/05, 12.01.2011**(24) Effective date for property rights:
12.01.2011

Priority:

(30) Convention priority:
19.01.2010 BE 2010/0028;
20.07.2010 EP 10170187.8;
17.09.2010 EP 10177355.4(43) Application published: **27.02.2014** Bull. № 6(45) Date of publication: **20.01.2016** Bull. № 2(85) Commencement of national phase: **20.08.2012**(86) PCT application:
EP 2011/050341 (12.01.2011)(87) PCT publication:
WO 2011/089053 (28.07.2011)Mail address:
109012, Moskva, ul. Il'inka, 5/2, OOO "Sojuzpatent"

(72) Inventor(s):

SEL'MAN Filipp (BE),
SEL'MAN Oliv'e (BE),
BLOMM Zhan Lui (FR)

(73) Proprietor(s):

KORRJuTEK (BE)(54) **IMPROVED ADHESIVE COMPOSITION**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to adhesive compositions, which are mainly applied in paper and cardboard industry, obtaining adhesive composition, to dry premix composition and method of its obtaining. Aqueous adhesive composition contains at least 7 and not more than 30 wt % of adhesive component. Adhesive component includes at least one polyvinyl alcohol, and/or at least one dextrin, and/or at least one starch. Adhesive composition additionally includes carbomer and in case of necessity boron compound. PH of adhesive composition constitutes not more than 13.0. In case if starch and boron compound are present in

adhesive composition, more than 91.0% of the total starch in composition are in form, non-soluble in cold water. In accordance with invention obtained are: solid dry premix, suitable as base for adhesive composition, and methods for obtaining solid dry premix or adhesive composition and product, in which all of them are used to form adhesive connection with substrate.

EFFECT: invention makes it possible to prepare adhesive composition, viscosity of which is easily predicted and regulated, which makes application of starch more effective, demonstrates Newtonian rheology, preferably in the process of corrugating.

22 cl, 7 dwg, 1 tbl, 9 ex

Область техники, к которой относится изобретение

Изобретение относится к клеевым композициям, которые находят свое основное применение в бумажной и картонной промышленности. Такие клеевые композиции очень часто главным образом основываются на природных полимерных продуктах, чаще всего на крахмале и/или декстрине, но также могут быть полностью или частично на основе подходящего синтетического адгезивного полимера, например, поливинилового спирта. Изобретение, в частности, относится к клеям, которые могут быть использованы в контакте с пищевыми продуктами, и даже могут быть использованы как часть продуктов. Настоящее изобретение также относится к изготовлению и применению таких клеевых композиций.

Уровень техники

Клеевые композиции на основе крахмала и его природных и синтетических альтернатив, находят много промышленных применений, например, в производстве гофрированного картона, бумажных мешков, бумажных коробок, картонной или тарной упаковки, переплетов книг или намотке труб, обоевого клея, в производстве слоистого строительного картона, гуммированной ленты или бумаги, конверта на клею, школьного клея, бутылочных этикеток и в текстильных клеях.

Крахмал является природным полимерным материалом, который находится почти в каждом растении, углеводом, состоящим из большого количества звеньев глюкозы. Он вырабатывается всеми зелеными растениями, как хранилище энергии, для хранения их глюкозы в виде полисахаридного полимера, который нерастворим в воде и является значительно более компактной формой, чем глюкоза. Он состоит из двух типов молекул: линейной и спиральной амилозы и разветвленного амилопектина. Молекулы крахмала самоупаковываются в растениях в полукристаллических гранулах и каждый вид растений имеет уникальный размер гранул крахмала. Чистый крахмал является порошком, нерастворимым в холодной воде, но который может быть превращен в водорастворимую форму при нагревании.

Многие растения можно высушить и измельчить или размолоть для получения муки, содержащей крахмал. Это сухой, простой и недорогой процесс, который дает муку, содержащую крахмал вместе с другими компонентами, обычно, такими как, клейковина и клетчатка. Крахмал более высокой чистоты, с другой стороны, как правило, производится мокрым и более сложным процессом, в котором натуральный продукт, такой как кукуруза, обычно сначала размягчают, чтобы разорвать связи между отдельными компонентами зерна, также называемым процессом вымачивания, с последующим мокрым измельчением или размолом, промывкой и просеиванием или грохочением для отделения других компонентов с относительно высокой чистотой. Обработка кукурузы, например, приводит к образованию так называемой замочной воды, содержащей все водорастворимые ингредиенты, и дальнейшие промывка и разделение приводят к крахмалу, отделенному от зародыша, волокна и клейковины в качестве побочных продуктов. Зародыш, клейковину и волокна обезвоживают и сушат при помощи фильтров, прессов и сушилки. Зародыш обычно далее перерабатывают для извлечения кукурузного масла, а оставшиеся волокна, как правило, возвращают на корм скоту.

Для производства технического и продовольственного крахмала, суспензию крахмала после стадий промывки и разделения обычно обезвоживают в центрифугах для получения "кека" крахмала, который затем диспергируют в потоке горячего воздуха и выполняют мгновенную сушку до заданного содержания воды около 10%. Особую осторожность необходимо соблюдать для предотвращения перегрева крахмала в

присутствии влаги, из-за риска начала гелирования, и такой продукт также может проявлять нежелательно высокую чувствительность к каустической соде.

5 Сегодня основным источником коммерческих крахмалов являются кукуруза или маис, картофель, тапиока и пшеница, а также используют в промышленном масштабе рис, батат, саго, маранта и маш (фасоль золотистая).

Качество получаемого крахмала зависит от исходного материала, и, как в случае любого натурального сырья, на свойства заготовленных растений могут влиять многие факторы, такие как температура, время солнечного освещения, влажность, осадки, год посадки, влажность почвогрунта, плотность посадки и количество удобрений.

10 Химический состав полимера крахмала делает его хорошим клеем, свойство, которое было известно и используется с древних времен. Сырой, необработанный или не-клейстеризованный крахмал, также называемый "крахмальная крупка", не растворяется в холодной воде, то есть в воде при температуре окружающей среды или ниже. Крахмал становится растворимым в воде только при нагревании. В нагретой воде гранулы
15 набухают и разрушаются, теряется полукристаллическая структура и более мелкие молекулы амилазы начинают вымываться из гранул, образуя структуру, которая удерживает воду и повышает вязкость смеси.

Это превращение гранул крахмала называют клейстеризацией. Температура
20 клейстеризации или температура гелирования крахмала в воде является температурой, при которой смесь начнет густеть и усиливаются ее связующие свойства. Хотя она часто выражается одной температурой, на самом деле это диапазон температур, зависящий от размера молекул и состава крахмала, и, следовательно, сильно зависящий от сырья. Точка гелирования крахмала в клеевой промышленности очень важна, так как она определяет температуру, необходимую для гелирования нанесенного клея и
25 осуществления своей функции связывания после испарения лишней воды.

Однако для современного промышленного применения на машинах для гофрирования, работающих на скоростях свыше 300 м/мин, сам крахмал слишком медленно проявляет свои адгезивные свойства, то есть его "клейкость", а также его
30 вязкость в воде слишком мала. "Точка клейстеризации" крахмальной крупки обычно составляет 77°C или выше. Известно, что температура клейстеризации крахмала может быть снижена, например, добавлением основания. Достаточное количество сильного основания, такого как каустическая сода или кальцинированная сода, может даже полностью клейстеризовать крахмал при комнатной температуре или при более низкой температуре, и перевести его в форму, растворимую в холодной воде. Поэтому
35 промышленные клеи на основе крахмала выполнены довольно сильно основными. Поэтому для снижения точки гелирования, необходимость в котором обусловлена требованиями снижения потребления энергии и более высокой скорости обработки, рН клея на основе крахмала обычно составляет, по меньшей мере, 12,2 или выше, во многих случаях рН может быть выше 13,0. Поэтому обычный крахмальный клей как
40 правило содержит большое количество свободного основания, обычно NaOH.

Крахмал может быть предварительно нагрет или предварительно клейстеризован и затем высушен, так чтобы его можно было использовать для загущения сразу в холодной воде. Крахмал может быть химически модифицирован, чтобы обеспечить нормальное действие крахмала в условиях, часто встречающихся в процессе обработки
45 или хранения, таких как высокая температура, высокое усилие сдвига, низкий рН, замораживание/оттаивание и охлаждение. Типичными модифицированными крахмалами для технического применения являются катионные крахмалы, гидроксизилкрахмал и карбоксиметилированные крахмалы.

Основным непроизводительным применением крахмалов является их использование в производстве бумаги и гофрированного картона, совместно потребляющих миллионы метрических тонн крахмала в год. Почти весь производимый сегодня гофрокартон склеен клеем на основе крахмала, прежде всего, с использованием немодифицированных нативных крахмалов. Содержащие сырой крахмал водные клеевые композиции наносят на поверхность бумаги или картона, вода мигрирует по порам бумаги или картона и захватывает гранулы крахмала, которые при использовании нагрева и давления, и за счет присутствия основания набухают и клейстиризируются, и выступают в качестве быстрого и прочного клея, образуя структуры, необходимые для получения требуемого соединения. Избыток воды, т.е. воду не поглощенную гранулами крахмала, затем обычно удаляют испарением.

Вязкость клея, содержащего только крахмальную крупку, воду и некоторое количество каустической соды, является слишком низкой для соответствующего применения клея. Были разработаны различные способы увеличения вязкости. Традиционным способом является Стейн-Холл способ, в котором отдельно приготавливают "носитель". Для этого обычно 15-20% (исходного) крахмала нагревают в присутствии значительного количества (первой) воды и каустической соды для формирования вязкой жидкости или клейстера. Этот вязкий носитель из клейстеризованного крахмала затем используют в качестве основы для суспендирования обычно 80-85% второго количества крахмальной крупки в воде, объединенного с дополнительным, то есть, со вторым количеством воды для формирования требуемой клеевой композиции. Вязкость этой водной клеевой композиции, главным образом определяется количеством и вязкостью носителя, используемого в конечной клеевой рецептуре. Обычно небольшое количество соединения бора, наиболее часто буры, химический продукт известный как декагидрат тетрабората натрия, добавляют в заключение, в основном для буферирования каустической соды. Структура аниона буры создает дополнительные межцепочечные связи между уже клейстеризованными молекулами полимерного крахмала, дополнительно увеличивая тем самым вязкость клеевой композиции. рН обычного Стейн-Холл клея составляет около 12,5, но иногда может достигать 13,1

Существуют варианты процесса Стейн-Холл. Например, бура может быть добавлена к носителю перед примешиванием во второе количество крахмала и дополнительной воды, при необходимости уже подготовленное параллельно в качестве второй смеси, так как, например, описано в JP 45020598 B4 или JP45019600 B4. В так называемых "Roquette" или "Primsteam" процессах, при приготовлении носителя используют только нагрев и не используют основание. Каустическую соду добавляют только на второй стадии для того, чтобы снизить точку гелирования крахмальной крупки в конечном клее. Недостаток этого процесса в том, что вязкость конечного клея труднее регулировать. В процессе "Минокар" стадия формирования носителя контролируется тщательным регулированием вязкости в ходе изготовления. По достижению искомой вязкости дальнейшую клейстеризацию останавливают добавлением дополнительной воды, дополнительного крахмала и буры. В процессе Jet Cook, всю воду, половину крахмала и необходимые каустическую соду и буру для получения желаемой конечной температуры гелирования клея, смешивают и вводят острый пар для набухания, по меньшей мере, части крахмала до достижения заданной вязкости. По достижении цели остальную часть крахмальной крупки добавляют при перемешивании для формирования конечного клея. В так называемом процессе "без-носителя" весь крахмал, воду, 50% щелочной раствор и борную кислоту смешивают и используют для "набухания" гранул

крахмала с тщательным регулированием подвода тепла. Это приводит к частичной клейстеризации крахмала в смеси, процесс, который требует жесткого контроля для обеспечения необходимой вязкости сформированной клеевой композиции.

У всех этих процессов имеются различные недостатки. Самое главное, только крахмальная крупка в клее пригодна для склеивания бумаги или картона. Количество исходного крахмала, используемого для повышения вязкости, например, при изготовлении носителя, и которое обычно составляет около 15% общего количества крахмала, уже клейстеризовано перед нанесением клея. Таким образом, он уже не пригоден для осуществления требуемой функции связывания. Это означает, что обычно около 15% общего количества используемого крахмала не используется в качестве клея, а используется только в качестве модификатора вязкости.

Кроме того, точка гелирования и вязкость клейстеризованного крахмала в воде варьируется от урожая к урожаю даже одного и того же растения. Это означает, что процесс с использованием клея на основе крахмала должен корректироваться при любом изменении происхождения поставляемого крахмала.

Однако вязкость клея также является очень важным технологическим параметром в производстве гофрокартона. При слишком низкой вязкости вода стремится "впитываться" средой, то есть диффундировать из клеевого шва и может не остаться достаточного количества воды в крахмальной крупке для полной клейстеризации и, следовательно, не полностью достигаются свойства связывания. Это может привести к сухому и ломкому гофрокартону, и который может не пройти тест на адгезию. При слишком высокой вязкости, с другой стороны, его проникновение в среду становится слишком медленным, что приводит к широкой линии клея и толстому слою, таким образом, к чрезмерному расходу клея и переполнению клеевой ванны.

Другая проблема заключается в нестабильности вязкости клеевой композиции, первоначально приготовленной клейстеризацией крахмала совместно с соединением бора. Вязкость сильно зависит от температуры. Поэтому необходим жесткий контроль температуры клеевой композиции во время ее нанесения, а также при хранении. Запасы клея могут потребовать повторного нагрева после периода хранения, который должен быть выполнен тщательно и, следовательно, занимает много времени. Усилие сдвига, например, такое как в смесителях, насосах, трубах, коленах или клапанах в гофроагрегате и в линии возврата клея в резервуар, разрушает структуру клея и/или что еще более важно клейстеризованного крахмала в его носителе, и это необратимо снижает вязкость клея. Поэтому, если неизбежно применяется усилие сдвига, это усилие сдвига должно применяться и контролироваться осторожно. Производственные линии могут составлять сотни метров, и поэтому может быть необходимым перекачать клей от централизованной "кухни клея", где его готовят, на расстояние сотни метров до точки на производственной линии, где его применяют. Эти системы транспортировки также часто включают линии возврата клея. Насосы соответствующей конструкции должны быть тщательно выбраны. Вязкость клея на основе крахмала также не является постоянной во времени, так как сырая часть клея начнет отделяться от обработанной части, в результате чего вязкость падает. Кроме того, температура гелирования повышается, чем дольше клей хранится из-за медленной адсорбции свободной щелочи крахмалом. Поэтому рекомендуется быстрый оборот клея и ограниченное время хранения.

Другой проблемой является явление, называемое "вытягивание нитей". Когда клей наносится на вершины гофров или бороздки и гофрированная подложка отделяется от накатного валика, клей образует нити до обрыва. Когда эти нити обрываются и

клей отскакивает на подложку, часть его обычно находится далеко от заданного места, называемого "клеевой шов". Эта часть не участвует в необходимом связывании. Поэтому необходимо наносить больше клея, что увеличивает расход и также энергопотребление, а также риск возникновения нежелательных температурных эффектов. Избыточный

5 клей также увеличивает риск дефектов, в частности, на тонких подложках.

WO 2005/007765 A2 раскрывает Стейн-Холл (Stein-Hall) клеевые композиции на основе крахмала, дополнительно содержащие небольшое количество сшитой полимерной полиакрилатной добавки главным образом для улучшения реологических свойств клеевой композиции, так чтобы вязкость клея менялась при приложении к нему

10 усилия сдвига. В одном примере, некоторое количество исходного крахмала и некоторое количество исходной воды сначала смешивают для получения первой смеси крахмала, содержащей 10,7% масс, крахмала. Эту смесь необходимо перемешать, чтобы избежать осаждения крахмала. В эту смесь вводят добавку, а также гидроксид натрия, второе количество воды, второе количество крахмала и буру, и полученную смесь снова

15 перемешивают. Полученная смесь содержит 31,14% масс, крахмала, относительно всей массы клеевой композиции. В другом примере добавку сначала смешивают с водой. Затем кукурузный крахмал добавляют до концентрации около 6,2% масс. Смесь нагревают до 40°C, добавляют значительное количество каустической соды, и снова перемешивают, что приводит к полной клейстеризации доступного крахмала. После

20 этого примешивают воду, крахмальную крупку и буру, получая клеевую композицию, в которой только 90,8% всего присутствующего крахмала является не-клейстеризованным. WO 2005/007765 A2 дополнительно раскрывает твердые премиксы, содержащие добавку, к которым для приготовления клея может быть добавлено некоторое количество воды. В этих твердых премиксах не более 90,9% всего

25 присутствующего крахмала является не-клейстеризованным. За исключением добавления добавки WO 2005/007765 A2 предлагает сохранять природу клеевой композиции практически нетронутой, также как содержание сухого вещества в ней и гелеобразующие свойства, в связи с их важностью при переработке композиции.

FR 2890394 описывает приготовление Стейн-Холл клея, в котором сначала готовят

30 активирующую добавку с содержанием бора около 10% масс, и дополнительно включающую 0,1% масс, полиакрилата натрия (Norasol LMW 45N). Активирующую добавку вводят в Стейн-Холл клей в количестве 0,345% масс, что приводит к концентрации менее 3,5 ppm масс, полиакрилата натрия в клее. В FR2890394 10,98% всего крахмала присутствует в клеевой композиции клейстеризованным.

35 В способах, раскрытых в JP 45020598 B4, сначала готовят исходный клейстер, обычно, содержащий 4,13% масс, клейстеризованного крахмала, 0,86% масс, каустической соды и 0,85% буры в воде. В примере 2, исходный клейстер является смесью 4,72% масс, полиакрилата натрия и 0,86% масс. NaOH в воде. Также готовят вторичную смесь, содержащую более 32% масс, компонентов клея в воде. Эти смеси являются слишком

40 богатыми, чтобы быть подходящими сами по себе в качестве клея. В этих вторичных смесях полиакрилат натрия и крахмал используются в качестве компонентов клея с масс, отношениями от 0/10 до 10/0. Вторичные смеси затем смешивают с клейстером для получения клеевой композиции, в которой, по меньшей мере, почти 12,5% или более крахмала являются клейстеризованными. В примере 2, вторичная смесь содержат

45 только крахмал. Было установлено, что полиакрилат в используемых отношениях и концентрациях, дает эффект водостойкости при использовании в комбинации с крахмалом. Сообщалось, что без крахмала адгезивная сила равна нулю. Все клейстеры в JP 45020598 B4 содержат 0,86% масс. NaOH в качестве средства клейстеризации и

снижения точки гелирования не-клестеризованного крахмала, что приводит к рН получаемых клеевых композиций равному 13,1 или выше. Точку гидрования клеев в JP 45020598 B4 не определяли.

5 Клеистеризованная часть крахмала клеевых композиций известного уровня техники также подвержена микробиологическому разложению. Клеистеризованный крахмал является основной пищей бактерий и при поражении превращается в растворимые углеводы, что снижает вязкость и даже может привести к возникновению запаха. Могут быть использованы биоциды, но рекомендуется регулярная очистка оборудования и замена типа биоцида, чтобы уменьшить размножение и резистентность к биоцидам.

10 В качестве компонентов клея в клеевой композиции также используют поливиниловые спирты, при необходимости в сочетании с другими компонентами клея, такими как крахмал, и/или декстрин.

15 Другой тип клея использует декстрин как один из, или в качестве единственного компонента клея. Декстрины относятся к группе углеводов с низкой молекулярной массой, которые могут быть получены гидролизом крахмала. Декстрины являются полисахаридами, образующимися путем нагревания сухих или кислотно-модифицированных крахмалов в процессе, называемом пиролизом. Они могут быть использованы с более высокой концентрацией твердого вещества, чем нативные или модифицированные крахмалы, образуя более прочные связи, являются более клейкими
20 и быстрее сохнущими, чем клейстеры из немодифицированного крахмала. Декстриновые клейстеры обеспечивают отличную механическую обрабатываемость и также могут быть использованы в клеях и покрытиях, которые контактируют с пищевыми продуктами.

25 Часто декстриновые клеи, как и клеи на основе крахмала содержат соединения бора, такие как бура (сокращение тетрабората натрия) для получения высокой клейкости при умеренной концентрации и вязкости с приемлемым изменением свойств при старении. Они также обладают хорошей адгезией и механической обрабатываемостью. Буру обычно добавляют в количестве до 10% относительно массы сухого крахмала или декстрина. Также добавляют гидроксид натрия для перевода буры в более активный
30 метаборт натрия. Применения включают тарную и картонную упаковку, пакеты, намотку труб и ламинирование.

Ламинированный гофрокартон представляет собой многослойный материал, в котором к одной или обеим из верхней и нижней сторон внутренней части гофрированного картона приклеены плоские листы картона или бумаги, обычно
35 называемые наружный слой склеенного картона. Клеевой слой наносится на верхнюю часть гофры или бороздки, после чего верхнюю часть гофров приклеивают к листу бумаги.

Первое добавление плоского бумажного наружного слоя на гофрированную промежуточную часть называется стадия "одинарного картона" (с одной лицевой
40 стороной), выполняемая в "машине для производства двухслойного гофрированного картона" и производящей "двухслойный рулон". Создание бумажного наружного слоя на противоположной стороне промежуточной части называется стадией "производства трехслойного гофрированного картона", выполняемой на участке "производство трехслойного гофрированного картона". Добавление второй гофрированной
45 промежуточной части в качестве следующего слоя называется стадией "производство двойного гофрированного картона". Это может продолжаться до 3, 4 и 5 слоев в зависимости от назначения гофрированного картона. Комбинации наружного слоя и промежуточной части различного веса, толщины используются в различных

применениях. Однако принципы производства остаются неизменными.

В клеевые композиции, содержащие, по меньшей мере, один поливиниловый спирт, в качестве адгезивного компонента, борсодержащие компоненты, такие как бура, часто добавляют в композицию для улучшения клейкости и/или так называемого вытягивания нити композиции и связанных с этим проблем, как описано выше.

Проблема, связанная с процессом Стейн-Холл и его известных вариантов, но при этом также со многими другими процессами производства клея, которые не используют крахмал, но, например, клей на основе декстрина или поливиниловых спиртов, состоит в том, что свойства клея в соответствии с требованиями этих различных этапов процесса гофрирования обычно различаются, и в том, что для каждой используемой стадии или материала, требуется клей со своей определенной точкой гелирования, своим содержанием сухого вещества и также своей собственной вязкостью и общим реологическим поведением. Каждая из этих стадий процесса может быть обеспечена своими запасами клея, которые обычно хранятся в относительно небольшом количестве в связи с ограниченным сроком годности клея, но обычно общая стадия приготовления, как правило, выполняемая на общей "кухне клея", нуждается в адаптации его состава каждый раз в соответствии с требованиями последующей стадии применения. Это добавляет значительные сложности в общий процесс гофрирования.

Еще одна проблема, связанная с известными клеями, состоит в том, что они часто содержат соединения бора, в частности, в комбинации с крахмалом и/или поливиниловыми спиртами, а также в комбинации с декстринами, и в комбинации с крахмалом и/или декстринами, также значительное количество свободного сильного основания. Из-за проблемы токсичности, присутствие соединений бора в последнее время стало менее желательным, в частности, для клеев, которые могут использоваться в применениях в контакте с пищевыми продуктами. Также наличие сильного основания, такого как каустическая сода, стало нежелательным. Эти сильные основания являются агрессивными по отношению ко многим конструкционным материалам. Их присутствие требует использования менее распространенных строительных материалов, что увеличивает сложность и инвестиционные затраты на этот процесс. Сильные основания также являются агрессивными по отношению к коже, и, следовательно, требуют более сложных процедур для обеспечения безопасности персонала, осуществляющего процесс. Таким образом, в некоторых регионах использование сильных оснований, например, применяемых в потоках с высоким рН при производстве клея и картона, становится все более и более регулируемым и в будущем даже может быть запрещено. Поэтому существует растущая потребность в клеевых композициях с более низким содержанием бора, предпочтительно не содержащих бора, и/или с более низким рН, в идеале с рН близким к нейтральному.

Поэтому сохраняется необходимость в клеевой композиции, легкой в приготовлении, вязкость которой можно легко прогнозировать и регулировать, что делает более эффективным использование крахмала, применяемого при ее приготовлении, которая демонстрирует неньютоновскую реологию, предпочтительную в процессе гофрирования, и которая содержит меньше сильного основания. Такие клеевые композиции предпочтительно также содержат меньше бора, более предпочтительно не содержат, по меньшей мере, один из этих менее желательных компонентов.

Целью настоящего изобретения является устранение или, по меньшей мере, уменьшение вышеописанных проблем и/или улучшение в целом.

Раскрытие изобретения

В соответствии с изобретением, предложена улучшенная клеевая композиция, твердый

премикс, подходящий для приготовления улучшенной клеевой композиции и способы приготовления премикса и клеевой композиции, в соответствии с пунктами прилагаемой формулы изобретения.

Изобретение предлагает водную клеевую композицию, содержащую по меньшей мере 7% и не более 30% масс, адгезивного компонента от общей массы клеевой композиции, который содержит, по меньшей мере, один поливиниловый спирт и/или по меньшей мере, один декстрин и/или, по меньшей мере, один крахмал, клеевая композиция дополнительно содержит карбомер и при необходимости соединение бора, характеризующуюся тем, что рН клеевой композиции составляет не более 13,0 и тем что, если крахмал и соединение бора присутствуют в клеевой композиции, то более 91,0% всего крахмала в клеевой композиции находится в форме нерастворимой в холодной воде.

Заявители обнаружили, что карбомер, присутствующий в клеевой композиции в соответствии с настоящим изобретением, даже при низких концентрациях, вносит существенный вклад в создание вязкости и также существенный вклад в снижение точки гелирования крахмала и/или декстрина так, что композиция хорошо подходит для процесса гофрирования без необходимости дополнительного эффекта сшивания соединением бора и/или с меньшим количеством клейстеризованного крахмала и/или декстрина, а также с необходимостью в меньшем количестве каустической соды для снижения точки гелирования и, следовательно, не требует высокого рН. Это уменьшает и, вероятно исключает клейстеризацию значительной части крахмала только для создания вязкости, например, как в случае Стейн-Холл клея или одного из его известных вариантов. Большая часть, если не весь крахмал и/или декстрин, присутствующий в клее, остается таким образом, доступной для участия в связывании, и композиция, таким образом, обеспечивает более эффективное использование крахмала. Это также уменьшает необходимое количество каустической соды и дает возможность иметь клеевую композицию по существу без бора.

Заявители обнаружили, что карбомер сам по себе может влиять и снижать точку гелирования крахмала и/или декстрина, так, что может потребоваться меньше основания для получения требуемого снижения точки гелирования. Это дает преимущество в том, что в композиции может присутствовать меньше или может отсутствовать свободное основание. Заявители также обнаружили, что карбомер достаточно снижает точку гелирования крахмала и/или декстрина так, чтобы клеящая композиция непосредственно подходила для применения так, что добавление каустической соды может больше не потребоваться. Заявители также обнаружили, что добавление соединения бора, например буры, также больше не требуется и также может быть исключено. Клеевая композиция в соответствии с настоящим изобретением может по существу не содержать свободного сильного основания или свободной каустической соды, и/или может по существу не содержать борсодержащих соединений, таких как бура. Это дает преимущество в том, что изобретение может обеспечить клеевую композицию, не вызывающую проблем с современными требованиями к токсичности и/или гигиене труда, связанных с бором, бурой и/или каустической содой.

Заявители обнаружили, что в сочетании с клеями на основе поливинилового спирта, карбомер также обеспечивает эффект улучшения клейкости и/или вытягивания нитей клеевой композиции, и что использование борсодержащих компонентов таким образом снижается или больше не требуется и при необходимости может быть исключено. Поэтому настоящее изобретение также предлагает клеевую композицию, содержащую поливиниловый спирт, вызывающую меньше проблем с вытягиванием нитей, и которая

при необходимости может не содержать борсодержащих соединений, таких как бора.

Заявители также обнаружили, что когда крахмал и поливиниловый спирт оба присутствуют в композиции настоящего изобретения, тогда стойкость композиции к биологическому разложению улучшается.

5 Заявители обнаружили, что карбомер дает тот же эффект, что и бор по отношению к адгезивному компоненту декстрина в композиции и что, поэтому, концентрация бора в клеевой композиции может быть уменьшена до такой степени, что композиция может не содержать бора. В то же время количество сильного основания, например, каустической соды в клеевой композиции может быть уменьшено и возможно так, что
10 требуется немного или больше не требуется свободного сильного основания, благодаря присутствию карбомера.

Дополнительным преимуществом является то, что вязкость клея настоящего изобретения являются легко прогнозируемой регулировкой концентрации карбомера. Вязкость также легко устанавливать и регулировать, для повышения добавлением
15 большего количества карбомера и для снижения - добавлением большего количества воды. Это значительно упрощает приготовление клея, поскольку только одна стадия приготовления необходима, чтобы поставлять различным конечным потребителям клеи с различными физическими свойствами.

Вязкость клеевой композиции настоящего изобретения является более стабильной
20 во времени и она меньше разлагается при воздействии на клеевую композицию усилия сдвига и/или микробиологическом поражении. Кроме того, клеевая композиция настоящего изобретения обладает неньютоновскими реологическими свойствами, которые так необходимы в процессе нанесения, которые дают преимущество за счет низкой вязкости при высоких усилиях сдвига, например, между накатным валиком и
25 дозирующим валиком в процессе нанесения, и высокой вязкости при низком усилии сдвига, например, когда гофрированная подложка отделяется от накатного валика. Заявители обнаружили, что можно полностью избежать явления "вытягивания нитей". Это дает преимущество в том, что возможно более эффективно использовать клей, снижается потребление энергии в этом процессе в плане механической и тепловой
30 энергии, а также появляется возможность обрабатывать более тонкие подложки и осуществлять процесс с более высокой скоростью.

В другом осуществлении настоящее изобретение относится к твердому премиксу, содержащему (i) адгезивный компонент предпочтительно в форме порошка, содержащий
35 в качестве адгезивного компонента, по меньшей мере, один поливиниловый спирт и/или, по меньшей мере, один декстрин и/или, по меньшей мере, один крахмал, (ii), карбомер, предпочтительно также в форме порошка и (iii) основание при необходимости в форме жидкости, но предпочтительно также в форме порошка, предпочтительно основание представляет собой (би)карбонат натрия или гидроксид натрия, характеризующемуся тем, что, если крахмал присутствует в композиции, то более 91,0%
40 всех крахмалов в композиции находятся в форме нерастворимой в холодной воде. Состав премикса таков, что при смешивании премикса с количеством воды, подходящим для создания водной композиции, содержащей от 7,0 до 30,0% масс, адгезивного компонента от общей массы клеевой композиции, получаемая водная клеевая композиция является водной клеевой композицией в соответствии с настоящим
45 изобретением, в частности, это касается отношения отдельных компонентов, таких как карбомер и основание, по отношению к общему количеству адгезивного компонента.

Премикс представляет собой возможный и подходящий промежуточный продукт для изготовления клеевой композиции настоящего изобретения, и, следовательно, также

дает вышеперечисленные преимущества.

В другом осуществлении настоящее изобретение относится к способу получения водной клеевой композиции в соответствии с настоящим изобретением, включающему стадии

- 5 а) при необходимости формирования первого носителя смешиванием первого количества крахмала в первом количестве воды и, по меньшей мере, частичной клейстеризацией указанного крахмала нагревом и/или добавлением основания,
- б) при необходимости растворения карбомера во втором количестве воды для формирования второго носителя,
- 10 в) при необходимости нейтрализации, в отсутствие крахмала, второго носителя со стадии Б) до требуемого значения смешиванием с основанием, предпочтительно смешиванием с гидроксидом натрия или его раствором, для формирования третьего носителя,
- д) смешивания третьего количества воды, адгезивного компонента и при
- 15 необходимости любого другого компонента с первым носителем со стадии а), вторым носителем со стадии Б), и/или третьим носителем со стадии в), соответственно, для формирования водной клеевой композиции.

Преимуществом способа настоящего изобретения является то, что вязкость продукта легко регулируется и прогнозируется установкой или регулированием количества

20 карбомера и воды, используемых на различных стадиях способа, и могут быть легко приспособлены к требованиям последующих стадий, для которых предназначен продукт. Дополнительные преимущества заключаются в том, что вязкость изготовленного продукта более стабильна во времени, и что количество адгезивного компонента в композиции также может регулироваться независимо и быть приспособлено к

25 конкретным требованиям последующих стадий.

В другом осуществлении изобретение может обеспечить суспензию борсодержащего соединения в воде, содержащую карбомер. Карбомер предпочтительно присутствует в количестве, достаточном для удержания борсодержащего соединения в суспензии и сохранения суспензии стабильной в течение длительного периода времени.

30 Осуществление изобретения

В контексте настоящего изобретения, адгезивный компонент включает весь крахмал, присутствующий в композиции, в том числе весь клейстеризованный крахмал, если он присутствует.

Клеевая композиция настоящего изобретения может включать, по меньшей мере,

35 один дополнительный адгезивный компонент, выбранный из группы, состоящей из крахмала, поливинилового спирта, сополимера этилен винилацетат (EVA), декстрина, полиуретанового адгезива. Композиция также может дополнительно включать промотор адгезии, который в контексте настоящего изобретения рассматривается как дополнительный адгезивный компонент.

40 В одном осуществлении настоящего изобретения клеевая композиция содержит не более 29,5% масс, адгезивных компонентов от общей массы клеевой композиции, предпочтительно не более 29,0% масс, более предпочтительно не более 28,5% масс, еще более предпочтительно не более 28,0% масс, еще более предпочтительно не более 27,5% масс, более предпочтительно не более 27,0% масс, еще более предпочтительно не более

45 26,5% масс, еще более предпочтительно не более 26,0% масс, более предпочтительно не более 25,5% масс, еще более предпочтительно не более 25,0% масс, более предпочтительно не более 24,5% масс, и более предпочтительно не более 24,0% масс. Заявители обнаружили, что при концентрации адгезивных компонентов ниже этих

пределов, образующаяся адгезивная связь является более прочной и надежной, в частности, с более адсорбирующими подложками, и это является неожиданным, учитывая меньшее количество адгезивных компонентов в композиции. Заявители полагают, что это преимущество обусловлено улучшенным компромиссом между достаточным проникновением клея в подложку и достаточно быстрым удалением воды из клеевого соединения.

В другом осуществлении клеевая композиция настоящего изобретения содержит, по меньшей мере, 8,0% масс., адгезивных компонентов от общей массы клеевой композиции, предпочтительно, по меньшей мере, 10,0% масс., более предпочтительно, по меньшей мере 11,0% масс., еще более предпочтительно, по меньшей мере, 12,0% масс., еще более предпочтительно, по меньшей мере 13,0% масс., более предпочтительно, по меньшей мере 14,0% масс., еще более предпочтительно, по меньшей мере 15,0% масс., еще более предпочтительно, по меньшей мере 16,0% масс., более предпочтительно, по меньшей мере 17,0% масс., еще более предпочтительно, по меньшей мере, 18,0% масс., еще более предпочтительно, по меньшей мере 19,0% масс., более предпочтительно, по меньшей мере 20,0% масс., еще более предпочтительно, по меньшей мере 21,0% масс., еще более предпочтительно, по меньшей мере 22,0% масс. Заявители обнаружили, что при концентрации адгезивных компонентов выше этих пределов образующаяся адгезивная связь также является более прочной и надежной, в частности, с более адсорбирующими подложками. Заявители полагают, что это преимущество обусловлено более высоким содержанием адгезивных компонентов и пониженным содержанием воды, что также улучшает компромисс между достаточным, но не избыточным проникновением клея в подложку и достаточно быстрым удалением воды из клеевой связи, что приводит к увеличению содержания адгезивного компонента в заданном месте в клеевой связи после удаления воды испарением.

В клеевой композиции настоящего изобретения, если присутствует крахмал и соединение бора, предпочтительно, чтобы, по меньшей мере, 92,0% масс, всего крахмала в композиции находилось в форме нерастворимой в холодной воде, то есть присутствует в виде не-клеистеризованного крахмала и/или крахмальной крупки. Более предпочтительно, по меньшей мере, 93,0%, еще более предпочтительно 94,0%, еще более предпочтительно, по меньшей мере, 95,0%, более предпочтительно, по меньшей мере, 96,0%, еще более предпочтительно, по меньшей мере, 97,0%, еще более предпочтительно, по меньшей мере, 98,0%, еще более предпочтительно, по меньшей мере, 99,0% и наиболее предпочтительно, по меньшей мере, 99,9% масс, крахмала присутствует в виде крахмальной крупки или не-клеистеризованного крахмала. В предпочтительном осуществлении не содержит клеистеризованного крахмала, при этом стадия приготовления вязкого носителя клея может быть полностью исключена, что приводит к значительному упрощению способа. Предпочтительно использовать этот признак во всех клеевых композициях настоящего изобретения, содержащих крахмал, также соответственно и в тех композициях, в которых по существу отсутствует бор. Преимущество заключается в том, что клеистеризованный крахмал обладает значительной склонностью к микробиологическому росту, приобретая неприятный запах, тогда как у крахмальной крупки отсутствует или почти отсутствует чувствительность к этому нежелательному явлению. Чем выше доля крахмальной крупки в композиции относительно общей массы крахмала, тем выше бактериологическая стабильность композиции настоящего изобретения. Было установлено, что композиции, в которых по существу отсутствует клеистеризованный крахмал, характеризуются очень высокой стабильностью многих ее свойств, таких как

вязкость, прочность адгезии и т.д., в том числе запах. Это преимущество особенно полезно, когда в качестве источника крахмала используют муку.

В композиции настоящего изобретения, карбомер предпочтительно присутствует в количестве, по меньшей мере, 5 ppm от общей массы клеевой композиции и при необходимости не более 2,5% масс, предпочтительно не более 2% масс, более предпочтительно, не более 1,5% масс, и более предпочтительно не более 1% масс, относительно той же общей массы. Более предпочтительно содержание карбомера составляет, по меньшей мере, 50 ppm масс, более предпочтительно, по меньшей мере, 500 ppm масс, более предпочтительно, по меньшей мере, 750 ppm масс, еще более предпочтительно, по меньшей мере, 900 ppm масс, более предпочтительно, по меньшей мере, 0,1% масс., еще более предпочтительно, по меньшей мере, 0,2% масс. Предпочтительно, содержание карбомера составляет не более 0,8% масс., более предпочтительно не более 0,5% масс, предпочтительно от 0,25 до 0,45% масс. Наличие карбомера в композиции может быть определено инфракрасной (ИК) спектроскопией с подходящей калибровочной кривой, этот способ может быть пригоден для количественного определения количества карбомера, присутствующего в композиции. Предпочтительно использовать Perkin Elmer FT-IR Spectrometer Spectrum 100 с Universal ATR Sampling Accessory.

В контексте настоящего изобретения, карбомер определяется как растворимый в воде полимер, содержащий в качестве мономера ненасыщенную кислоту или их производные, такие как эфир или амид, которые предпочтительно могут быть представлены формулой $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{CO}-\text{G}$ или $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{COO}-\text{A}^1$, В этой формуле R представляет собой заместитель, выбранный из группы, включающей H, моновалентный алкильный, арильный или алкиларильный радикалы и моновалентные циклоалкильные радикалы, хотя предпочтительным является H в качестве заместителя, CH_3 является вполне приемлемым вторым вариантом. Тем не менее, R также может быть выбран из группы алкильных, алкокси, галогеналкильных, цианоалкильных и аналогичных групп, содержащих 1 - 9 атомов углерода. G может представлять собой аминогруппу $-\text{NL}_2$, например, $-\text{NH}_2$, в этом случае мономер предпочтительно представляет собой акриламид или метакриламид. A^1 и/или L независимо от R и G представляет собой заместитель, выбранный из группы, включающей H, моновалентные алкильные, арильные или алкиларильные радикалы и моновалентные циклоалкильные радикалы, хотя H в качестве заместителя предпочтительнее, и в этом случае мономер представляет собой ненасыщенную карбоновую кислоту. Тем не менее, A^1 и/или L могут быть выбраны из группы алкильных, алкокси, галогеналкильных, цианоалкильных и аналогичных групп, содержащих 1-35 атомов углерода.

Карбомер предпочтительно в основном или полностью представляет собой гомополимер (мет)акриловой кислоты или метакриловой кислоты или сополимером их смесей, которые могут быть сшитыми.

При необходимости могут быть использованы другие сополимеры. В дополнение к монокарбоновой кислоте и/или ее эфирам, также могут быть использованы поликарбоновая кислота и/или ее эфиры в качестве сомономера, например, акрилат или метакрилат и при необходимости алкильные алкоксилированные эфиры, такие как алкильный алкоксилированный акрилат или метакрилат, которые могут быть C15-C35 алкил алкоксилированным акрилатом или метакрилатом. Предпочтительными, в частности, являются карбоновые кислоты ненасыщенные по типу олефина, содержащие,

по меньшей мере, одну олефиновую двойную связь углерод-углерод и, по меньшей мере, одну карбоксильную группу и/или их сложные эфиры. Подходящие примеры включают акриловые кислоты, в частности, акриловую кислоту, метакриловую кислоту, этакриловую кислоту, альфа-цианоакриловую кислоту, бета-метилакриловую кислоту (кротоновая кислота), альфа-фенилакриловую кислоту, бета-акрилоксипропионовую кислоту, коричную кислоту, р-хлоркоричную кислоту, 1-карбокситетрагидрофенилбутадие-1,3, 3-акриламидо-3-метилбутановую кислоту, итаконовую кислоту, цитраконовую кислоту, мезаконовую кислоту, глутаконовую кислоту, аконитовую кислоту, малеиновую кислоту, фумаровую кислоту и трикарбокиэтилен. Примеры подходящих поликарбоновых кислот включают ангидриды кислот, такие как малеиновый ангидрид, в котором ангидридная группа формируется элиминированием одной молекулы воды от двух карбоксильных групп молекулы карбоновых кислот. Однако предпочтительными являются акриловая и метакриловая кислотой.

Алкильные алкоксилированные акрилат или метакрилат являются гидрофобным сомономером. Гидрофобные сомомеры обычно являются сложным эфиром кислоты или смесью двух или более из них, и могут включать в себя один из различных известных (мет)акрилатов и (мет)акриламидов.

Алкильные группы алкильного алкоксилированного (мет)акрилата могут содержать 5-30 атомов углерода, предпочтительно 15-30, более предпочтительно 20 - 25 атомов углерода. Структура алкила может содержать первичный, вторичный или третичный углерод. Примеры подходящих алкильных алкоксилированных акрилатов включают метоксиметилакрилат, метоксиэтилакрилат, этоксиэтилакрилат, бутоксиэтилакрилат или этоксипропилакрилат. В структуре алкила также может присутствовать фенильная группа, которая может быть замещенной, и подходящими алкильными структурами являются октилфенил, нонилфенил и додецилфенил, алкоксилированные производные которых, например, содержащие 1-12 этокси и/или пропокси групп, являются коммерчески легко доступными.

Мономерами в карбомере могут быть октадецилакрилат, бегенилакрилат, додецилакрилат, гексадецилакрилат и т.п. и их циано производные; метакрилаты, такие как стерилметакрилат, метилметакрилат, этилметакрилат, октилметакрилат, изопропилметакрилат, 2-этилметакрилат, n-гексилметакрилат, октадецилметакрилат, бегенилметакрилат, додецилметакрилат, гексадецилметакрилат и тому подобные. Смеси двух или трех или большего числа длинноцепочечных акриловых эфиров могут быть успешно полимеризованы с одним из мономеров карбоновой кислоты и/или сложного эфира. Предпочтительно гидрофобные момеры являются линейными, длинноцепочечными гидрофобными мономерами, в которых алкильная группа содержит, по меньшей мере, 12 атомов углерода, например, стеарилметакрилат, гексадецилметакрилат и бегенилметакрилат. При необходимости может быть использован гидрофобный комплекс, содержащий боковые цепи полиалкиленоксида с концевой гидрофобной алкильной или алкиларильной группой.

В эфирах (мет)акриловой кислоты и алкоксилированного спирта алкильная группа обычно является C8-C24 алкильной; алкиларильной, включая алкилфенильные группы, такие как октилфенил и нонилфенил; или остаток полициклического гидрокарбильного соединения, такого как ланолин или холестерин. Подходящие алкильные группы включают тридецил, миристил, пентадецил, цетил, пальмитил, стеарил, эйкозил и бегенил или докозил или их смеси. Такая смесь подходящих мономеров может быть получена, например, алкоксилированием смеси лаурилового, стеарилового, цетилового и пальмитилового спиртов.

В формулах (I) и (II) z может быть 0 или 1, если $z=1$, $(x+y):z$ может составлять от 4: 1 до 1000: 1, предпочтительно от 6: 1 до 250: 1; в которых звенья мономера могут располагаться в статистическом порядке, у предпочтительно составляет от 0 до максимума, равного значению x ; n составляет, по меньшей мере, 1, и кроме того,

R имеет вышеуказанное значение;

R^1 представляет 1-50, независимо выбранных алкиленокси групп предпочтительно этиленокси и пропиленокси группы;

R^2 представляет C4-C35 углеводородную группу; предпочтительно насыщенную алкильную но, возможно содержащую фенильную группу, в этом случае предпочтительным R^2 является октилфенильная, нонилфенильная или додецилфенильная группа;

R^3 представляет собой водород или C1-C4 алкил, предпочтительно H или CH_3 ;

A^1 , A^2 и A^3 независимо выбраны из водорода и алкильных групп, предпочтительно C1-C4 алкильных групп.

В формулах (I) и (II), любая из групп -O-A1, -O-A2 или -O-A3 могут быть замещены аминогруппой, обычно формулы -NL₂, где L имеет вышеуказанное значение.

Для получения карбомера могут быть использованы любые подходящие способы полимеризации. Предпочтительно использовать методики свободно-радикальной полимеризации, например, известного уровня техники, например, такие, как были раскрыты в Kirk-Othmer, 5th Edition, Wiley, в томе 20.

В одном осуществлении изобретения средний молекулярный вес M_p карбомера составляет от 20000 до 5000000, предпочтительно от 35000 до 3000000, более предпочтительно от 50000 до 2000000, еще более предпочтительно от 70000 до 1000000, еще более предпочтительно от 80000 до 500000, даже более предпочтительно от 90000 до 200000 и наиболее предпочтительно не более 130000 по определению GPC. Карбомер предпочтительно является сшитым. Молекулярный вес предпочтительно определяют гелепроникающей хроматографией (GPC) раствора карбомера в диметилацетамиде (DMA) и с аналитической системой, откалиброванной по полиметилметакрилатным стандартам. Более предпочтительно M_w анализируемого чистого карбомера составляет, всегда относительно DMA, от 50000 до 5000000, предпочтительно от 100000 до 3000000, более предпочтительно от 130000 до 2000000, и даже более предпочтительно от 150000 до 200000. Полидисперсность сополимера предпочтительно составляет от 1 до 5, более предпочтительно от 1,1 до 4,0, более предпочтительно от 1,2 до 3,0, еще более предпочтительно от 1,3 до 2,0, более предпочтительно от 1,4 до 1,7 и даже предпочтительно не более 1,7, определенная по той же методике.

В контексте настоящего изобретения, нерастворимый в холодной воде крахмал определяется как сырой крахмал, то есть крахмал, который частично или полностью еще не превращен в форму растворимую в холодной воде нагреванием и/или обработкой основанием, таким как NaOH. Общее количество крахмала, количество растворимого в холодной воде или клейстеризованного крахмала и количество нерастворимого в холодной воде или не-клейстеризованного крахмала может быть определено способами известного уровня техники. Предпочтительно использовать так называемый ферментативный метод, например, как описано в Н.М. Blasel et al. в "Degree of starch access: An enzymatic method to determine starch degradation potential of corn grain and corn silage" (Доля доступного крахмала: ферментативный метод определения возможности расщепления крахмала кукурузного зерна и кукурузного силоса), Animal Feed Science

and Technology, 128 (2006), 96-107, и в цитированных литературных источниках, например, Varriano-Marson et al, "Comparison of methods to determine starch gelatinization on bakery food", (Сравнение методов определения степени клейстеризации крахмала в хлебобулочных изделиях), Cereal Chem. 57 (1980), 242-248.

5 В одном осуществлении изобретения рН клеевой композиции составляет не более 13,0, предпочтительно не более 12,5, более предпочтительно не более 12,0, еще более предпочтительно не более 11,5, более предпочтительно не более 11,0, еще более предпочтительно не более 10,5 еще более предпочтительно не более 10,0, еще более предпочтительно не более 9,5, еще более предпочтительно не более 9,0 или не более 8,5, более предпочтительно не более 8,0, и наиболее предпочтительно не более 7,5 и
10 необязательно рН, по меньшей мере, 4, предпочтительно, по меньшей мере, 5, более предпочтительно, по меньшей мере, 6,0, еще более предпочтительно, по меньшей мере, 6,5 и наиболее предпочтительно, по меньшей мере, 6,8. Важно помнить, что рН дается в логарифмической шкале, то есть снижение рН на единицу, например, с 12,5 до 11,5,
15 означает 10-кратное снижение концентрации основания, и, таким образом, десятикратное снижение концентрации каустической соды.

Заявители обнаружили, что сам карбомер может влиять и снижать точку гелирования крахмала или декстрина, так что меньше основания может потребоваться для получения
20 требуемого снижения точки гелирования. Это дает преимущество в том, что можно добавлять меньше или не добавлять основание в композицию. Это преимущество может быть использовано в предпочтительных случаях, когда основание используют только для компенсации некоторой кислотности, которая может быть обусловлена введением карбомера, и рН получаемой клеевой композиции находится в более узком
вышеуказанном диапазоне, предпочтительно от 6,8 до 7,2, Это дает преимущество в
25 том, что может быть получен клей, который по существу не содержит свободной каустической соды, и который таким образом может быть использован без проблем с токсичностью и/или охраной труда, связанных с присутствием свободной каустической соды.

Также было установлено, что карбомер, даже при низких концентрациях,
30 используемых в контексте настоящего изобретения, придает водостойкость клеевым композициям на основе крахмала и/или декстрина настоящего изобретения, предполагается, что это вызвано реакцией карбомера с крахмалом и/или декстрином. Это дает преимущество в том, что клеевая композиция на основе крахмала настоящего изобретения требует меньше водостойкой смолы, чтобы соответствовать требованиям
35 для водостойкого клея, такие как, например, в стандарте NFQ 03.042,

В другом осуществлении клеевая композиция настоящего изобретения дополнительно содержит карбоксиметилцеллюлозу (СМС) или целлюлозную камедь или ксантановую камедь. Это соединение может способствовать дополнительной модификации вязкости и/или загущению композиции. Было установлено, что СМС может быть использована
40 в сочетании с карбомером и что рН клеевой композиции настоящего изобретения, содержащей СМС, предпочтительно составляет не более 10,0, более предпочтительно не более 9,0, с целью предотвращения разрушения СМС сильным основанием, таким как NaOH.

В другом осуществлении настоящего изобретения точка гелирования клеевой
45 композиции составляет не более 70°C, предпочтительно не более 65°C, более предпочтительно не более 62°C, более предпочтительно не более 60°C, еще более предпочтительно не более 58°C, и наиболее предпочтительно не более 57°C. Точка гелирования предпочтительно может быть еще ниже, например, не более 55°C,

предпочтительно не более 53°C или даже 52°C, и даже более предпочтительно не более 52°C. Эта пониженная точка гелирования дает преимущество в более низкой температуре, необходимой для достижения связывающих свойств, что снижает энергопотребление в процессе нанесения.

5 Значение показателя преломления в % Брикса клеевой композиции настоящего изобретения предпочтительно составляет не более 15%, предпочтительно не более 14%, более предпочтительно не более 13%, более предпочтительно не более 12%.
Предпочтительно значение показателя преломления должно быть как можно ниже, желательно не более 10%, более предпочтительно не более 7% или даже 5%, более
10 предпочтительно не более 3% или даже 1% и наиболее предпочтительно 0%.

В другом осуществлении вязкость клеевой композиции настоящего изобретения при 25°C составляет от 500 до 5000 мПа или сантипуаз (сП), измеренная вискозиметром Брукфильда со шпинделем 4 при скорости вращения шпинделя 150 оборотов в минуту (rpm). Эта вязкость, измеренная при 150 оборотах в минуту, предпочтительно составляет
15 от 550 до 3000 сП, более предпочтительно от 570 до 2000 сП и наиболее предпочтительно от 600 до 1000 сП.

Предпочтительно вязкость клеевой композиции при скорости вращения шпинделя 1 об/мин составляет от 3000 до 60000 мПа, более предпочтительно, по меньшей мере, 5000 мПа, еще более предпочтительно, по меньшей мере, 10000 мПа, еще более
20 предпочтительно, по меньшей мере, 12000 мПа.с.

В более предпочтительном осуществлении вязкость клеевой композиции настоящего изобретения значительно увеличивается, когда прикладываемое усилие сдвига снижается до низких значений. Соответственно отношение вязкости клеевой композиции настоящего изобретения, измеренной вискозиметром Брукфильда со шпинделем 4 при
25 25°C и выраженной в мПа или сП, и измеренной при скорости вращения шпинделя 1 об/мин (низкое усилие сдвига), деленной на вязкость измеренную при скорости вращения шпинделя 150 об/мин (с высоким усилием сдвига), предпочтительно составляют, по меньшей мере, 5,00, предпочтительно, по меньшей мере, 7,0, более предпочтительно, по меньшей мере, 10,0, еще более предпочтительно, по меньшей мере, 12,0 или даже
30 15,0, еще более предпочтительно, по меньшей мере, 20,0. Чем выше это отношение, тем больше разница в поведении клея, где он наносится на накатной валик с помощью ножа или дозирующего валика и где он наносится на вершины рифления, по сравнению с местом, где рифление отделяется от валика, и, следовательно, вытягивание нитей и другие нежелательные явления могут быть сведены к минимуму или исключены. С
35 высоким отношением можно приготовить клей, который по сравнению с обычными клеями Стейн-Холл, имеет более низкую вязкость при высоких усилиях сдвига, и таким образом позволяет работать на линии с более высокой скоростью, при этом нужно наносить меньше клея, поскольку исключены нежелательные эффекты при низком
40 усилии сдвига в первую очередь, где гофра отделяется от накатного валика, такие как вытягивание нитей и "впитывание". В другом осуществлении композиция изобретения по существу не содержит бора или борсодержащего соединения и/или свободного NaOH. Термин "по существу не содержит" в данном контексте означает, что любое присутствие этих соединений ниже уровня, при котором оно может создавать проблемы для потребителя и/или законодателя. Наличие конкретного соединения может быть
45 определено аналитическим методом, который используется или предписан в контексте определенной задачи. Подходящие аналитические методы определения содержания бора и/или свободного NaOH хорошо известны в данной области техники.

В другом осуществлении настоящего изобретения композиция дополнительно

содержит борсодержащее соединение, предпочтительно борсодержащее соединение, выбранное из группы, состоящей из борной кислоты, полибората натрия или калия в гидратированной или негидратированной форме, борного ангидрида, метабората натрия или калия, предпочтительно тетрабората, пентабората или октабората натрия, более предпочтительно, декагидрата тетрабората натрия (буры), а также их смесей. Соединения бора, если их присутствие считается приемлемым, обеспечивают положительный эффект относительно вязкости путем реакции с крахмалом, эффект снижения точки гелирования, а также эффект пластификации.

Борсодержащее соединение может быть внесено в суспензию с помощью карбомера в соответствии с настоящим изобретением. Наиболее предпочтительным является приготовление сначала геля, содержащего карбомер в воде с концентрацией от 0,5 до 6% масс, предпочтительно от 1 до 5% масс, и более предпочтительно от 2 до 4% масс, обычно с помощью смесителя с усилием сдвига. В 1000 кг этого геля может быть суспендировано борсодержащее соединение, например, от 100 до 2000 кг буры, предпочтительно от 400 до 1800 кг буры, более предпочтительно от 500 до 1500 кг буры, еще более предпочтительно от 550 до 1000 кг буры. Борсодержащее соединение может быть добавлено при простом смешивании или может быть добавлено при подготовке геля в смесителе с высоким усилием сдвига. Эту полученную суспензию буры можно использовать в качестве добавки для добавления бора в обычный Стейн-Холл клей, а также в клей изобретения.

В других осуществлениях композиция настоящего изобретения дополнительно содержит один или несколько ингредиентов, выбранных из группы, состоящей из промотора адгезии, модификатора поверхностного натяжения, пеногасителя, средства для удаления накипи, оптического осветлителя, фунгицида, бактерицида или антибактериального агента, красителя, смачивателя, модификатора вязкости, модификатора реологии, антифриза, растворителя и их смесей. Эти компоненты могут быть введены в любой момент способа изобретения и в любом из указанных носителей.

Композиция настоящего изобретения также может содержать наполнитель. Может быть использован любой подходящий наполнитель известного уровня техники, и предпочтительно использовать карбонат кальция, силикат, песок, тальк, древесную муку или их смеси. Наполнитель повышает содержание сухого твердого вещества клеевой композиции свыше количества обеспечиваемого адгезивными компонентами и другими ингредиентами.

Промотор адгезии может быть добавлен для увеличения прочности адгезивной связи, которую образуют клеевые композиции настоящего изобретения. Могут быть использованы различные промоторы адгезии известного уровня техники.

Предпочтительно использовать карбомер в качестве промотора адгезии в соответствии с определением в контексте этого изобретения. Более предпочтительно использовать в качестве промотора адгезии карбомер, который является, по меньшей мере, высоко-, более предпочтительно полностью растворимым в воде, т.е. карбомер, который является несшитым или сшитым в очень малой степени. Наиболее предпочтительным является использование не сшитых полиакрилата или метакрилата. Подходящие промоторы адгезии могут быть получены из различных источников, таких как серия акриловых эмульсий Carbobond, поставляемых Lubrizol, в частности, Carbobond 26373, Carbobond 1995, Carbobond 3005 и Carbobond 26387, и предпочтительно Carbobond 26373. Другие подходящие промоторы адгезии являются членами серии акриловой эмульсии Carbotac поставляемых Lubrizol, такими как Carbotac 1814, Carbotac 26171, Carbotac 26146 и Carbotac 26222, предпочтительно Carbotac 1814. Промотор адгезии также значительно

способствует формированию адгезивной связи, так что скорость обработки может быть увеличена. Такие промоторы адгезии также дают преимущество в низкой температуре термосклеивания, что может быть важно для термочувствительных подложек. Эти преимущества по отдельности и совместно обеспечивают более высокую скорость обработки, в частности, операций высокоскоростного ламинирования. Промотор адгезии также может создавать улучшенную адгезию к полярным подложкам и улучшенную водостойкость.

Предпочтительно использовать промотор адгезии с концентрацией относительно общей массы клеевой композиции, по меньшей мере, 0,5% масс, предпочтительно, по меньшей мере, 1,0% масс, более предпочтительно, по меньшей мере, 1,5% масс, и еще более предпочтительно, по меньшей мере, 2,0% масс, и необязательно, не более 10% масс, предпочтительно не более 7,0% масс, более предпочтительно не более 5,0% масс, даже более предпочтительно не более 3,0% масс, также относительно общей массы клеевой композиции.

Заявители обнаружили, что комбинация карбомера в качестве добавки и второго карбомера в качестве промотора адгезии замедляет кристаллизацию или твердение адгезивных компонентов композиции. В частности, при использовании адсорбирующих подложек, это увеличивает глубину и скорость проникновения клеевой композиции, и тем самым увеличивает конечную прочность связи. Это явление также позволяет значительно увеличить количество наполнителей, которое допустимо в композиции. Это позволяет увеличить общее содержание сухого твердого вещества в клеевой композиции, сохраняя при этом достаточную стабильность композиции.

Общее содержание сухого твердого вещества в клеевых композициях настоящего изобретения предпочтительно составляет, по меньшей мере, 15% масс, предпочтительно, по меньшей мере, 20% масс., более предпочтительно, по меньшей мере, 25% масс, более предпочтительно, по меньшей мере, 30% масс., более предпочтительно, по меньшей мере, 35% масс., еще более предпочтительно, по меньшей мере, 40% масс., еще более предпочтительно, по меньшей мере, 45% масс., еще более предпочтительно, по меньшей мере, 50% масс., более предпочтительно, по меньшей мере, 55% масс., более предпочтительно, по меньшей мере, 60% масс., и необязательно, не более 75% масс., предпочтительно не более 70%, еще более предпочтительно не более 65% масс., относительно общей массы клеевой композиции. Преимущество заключается в том, что более высокое содержание сухого твердого вещества уменьшает время сушки, что обычно позволяет увеличить скорость обработки. Верхний предел является предпочтительным, поскольку, когда содержание сухого твердого вещества становится слишком высоким, проникновение клеевой композиции в адсорбирующую подложку может ухудшиться.

Заявители обнаружили, что так называемые "холодные" клеи, приготовленные с поливиниловым спиртом и/или декстрином в качестве адгезивных компонентов, в сочетании с карбомером в соответствии с настоящим изобретением и дополнительно в сочетании с полиакрилатным промотором адгезии, в состоянии содержать большое количество наполнителя, такого как карбонат кальция, оставаясь при этом стабильными. Из-за высокого содержания сухого твердого вещества, а также благодаря реологическим свойствам, улучшенным карбомером, эта композиция оказалась очень подходящей для ламинирования, для намотки труб, для склеивания бумаги, например, картонных коробок и для производства гофрированного картона. Кроме того, считаются подходящими другие наполнители, такие как песок или силиконовые наполнитель или другие наполнители также известные специалистам в данной области техники. Заявители

обнаружили, что такая клеевая композиция обеспечивает очень высокую и быструю силу связывания и также способна очень быстро высыхать.

Добавление модификатора поверхностного натяжения, например, поверхностно-активных веществ, дает преимущество в лучшем и более быстром проникновении клея в бумагу или картон, и таким образом позволяет проводить процесс с более высокой скоростью. Поверхностно-активные вещества могут быть анионными, катионными, неионогенными или цвиттерионными. Предпочтительно использовать поверхностно-активное вещество, рН которого является нейтральным или даже слабокислым. Предпочтительным является поверхностно-активное вещество с низким пенообразованием. Предпочтительно использовать жидкое мыло. Несколько подходящих типов известны в отрасли, но их слишком много, чтобы перечислять.

Подходящие антифризы также хорошо известны в современном уровне техники. Они предотвращают блокирование линии подачи клея за счет образования льда в зимний период и/или в холодных регионах. Предпочтительно использовать пропиленгликоль и/или этиленгликоль, например, поставляемые Dow Chemical. Средства для удаления накипи также известны в данной области техники. Они дают преимущество в предотвращении или снижении осаждения осадков на основе кальция внутри клеевого оборудования. Предпочтительно использовать Ваurple® DS100 поставляемый Lanxess.

Много подходящих антибактериальных средств известно в отрасли, и их слишком много для перечисления.

Твердый сухой премикс настоящего изобретения также может дополнительно содержать любой из дополнительных ингредиентов указанных выше для клеевой композиции настоящего изобретения.

Кроме того, твердый сухой премикс в соответствии с настоящим изобретением может дополнительно содержать средство против слеживания, обеспечивающее преимущество в сохранении премиксов в виде сыпучей твердой смеси. Подходящие средства против слеживания хорошо известны в данной области техники. Предпочтительно использовать диоксид кремния, например, Wacker HDK H15, Evonik Industries Aerosil® или Orasil® M130.

Клей в особых случаях предпочтительно являются водостойким, свойство, которое обычно получают путем добавления определенной смолы, например, поливинилового спирта (PVA). В клеевых композициях на основе крахмала и/или декстрина обычно эти смолы реагируют с гидроксильными группами крахмала и/или декстрина и делают крахмал или декстрин нерастворимыми в воде. Эти смолы также могут быть альдегидного типа, такие как аминокласты, например, кетон/формальдегидные, мочевино/формальдегидные, меламин/формальдегидные, фенол/формальдегидные смолы, или их аналоги. Проблема в том, что некоторые из этих смол могут реагировать с бурой в рецептуре, что может привести к изменению вязкости клея.

Повышенная водостойкость может быть получена также в сочетании с крахмалом, с помощью PVA в отношении от 1/20 до 1 (масс, отношение) относительно крахмала, предпочтительно в отношении от 1/20 до 1/7. Определение PVA включает полностью омыленные PVA и/или водные производные PVA, например, частично или полностью ацетатные формы производных PVA. Чем выше степень полимеризации этих полимеров, тем более эффективными являются полимеры.

Способ, предлагаемый настоящим изобретением, включает несколько вариантов.

В одном осуществлении способ включает первую стадию приготовления обычного вязкого первого носителя на основе клейстеризованного крахмала, как описано в контексте вышеуказанного Стейн-Холл процесса или любого из его известных

вариантов. Третье количество воды и адгезивного соединения стадии d) может быть добавлено к этому первому носителю, к которому может быть добавлен карбомер в виде порошка или жидкости, или в виде раствора во втором количестве воды, причем указанный раствор в описании называют вторым носителем, поскольку его вязкость выше, чем у воды. Растворение карбомера в воде, например, на необязательной стадии Б), предпочтительно проводимой смешиванием при высоком усилии сдвига.

Заявители обнаружили, что раствор карбомера в воде может быть кислым. В другом осуществлении способ настоящего изобретения включает необязательную стадию с) для нейтрализации при отсутствии какого-либо крахмала второго носителя стадии b) до требуемого более высокого рН, смешиванием с основанием. Предпочтительно использовать каустическую соду на этой стадии, но могут быть пригодными и другие основания, такие как кальцинированная сода, гидроксид калия и другие известные основания. Основание может быть добавлено в чистом виде или в растворе и предпочтительно использовать раствор, потому что его легче дозировать. Продукт стадии с) называется третьим носителем.

В другом осуществлении способ настоящего изобретения просто включает стадию растворения карбомера в воде для формирования второго носителя, и перемешивание в третьем количестве воды и адгезивного компонента, который полностью может быть крахмальной крупкой, еще более предпочтительно введенный в виде муки для формирования водной клеевой композиции. Это очень простой, но высокоэффективный по времени, затратам и материалам вариант этого способа для получения требуемой клеевой композиции, который легко может быть включен в виде части различных вариантов процесса гофрирования. Смешивание карбомера в виде порошка в водном растворе предпочтительно проводят при высоких усилиях сдвига, с использованием смесителя с высоким усилием сдвига. Подходящие промышленные типы смесителей с высоким усилием сдвига хорошо известны в промышленности. В лабораторных условиях предпочтительно использовать IKA magic LAB High Shear Mixer. Смешивание карбомера в виде жидкой дисперсии в другой жидкости лучше проводить без высоких усилий сдвига, но с медленным смесителем, чтобы, таким образом, пенообразование было сведено к минимуму и снижался риск формирования вспененной эмульсии.

Еще в одном осуществлении способа в соответствии с настоящим изобретением на стадии a), b), c) или d) вводят, по меньшей мере, еще один ингредиент, выбранный из группы, состоящей из борсодержащего соединения, карбоксиметилцеллюлозы (СМС), ксантановой камеди, промотора адгезии, модификатора поверхностного натяжения, пеногасителя, средства для удаления накипи, оптического осветлителя, фунгицида, бактерицида, красителя, смачивателя, модификатора вязкости, модификатора реологии, антифриза, растворителя и их смесей.

В варианте способа настоящего изобретения, представленном выше, изобретение предлагает способ получения твердого сухого премикса в соответствии с настоящим изобретением сухим смешиванием адгезивного компонента или компонентов, карбомера, при необходимости достаточного количества основания и при необходимости любых дополнительных ингредиентов для получения требуемого твердого премикса, в силу чего премикс является подходящим промежуточным компонентом для смешивания с необходимым количеством воды для получения водной клеевой композиции в соответствии с настоящим изобретением.

Еще в одном осуществлении твердый сухой премикс может быть получен мокрым способом, в результате чего может быть сформирована водная клеевая композиция в соответствии с настоящим изобретением, с последующей дополнительной стадией, на

которой воду испаряют для получения сухого порошка. Этот порошок может быть пригоден для смешивания с водой и получения водной клеевой композиции в соответствии с настоящим изобретением.

В другом осуществлении способ настоящего изобретения дополнительно включает стадию использования водной клеевой композиции стадии с) или твердого премикса стадии d) для формирования адгезивной связи, предпочтительно со слоем бумаги, картона, более предпочтительно, слоем из гофрированного картона, для изготовления изделия, включающего адгезивную связь, изделие предпочтительно выбирают из группы, состоящей из ламинированной гофрированной бумаги или картона, прессованной бумаги или картона и упаковочного изделия из картона или гофрированного картона.

Заявители обнаружили, что клеевая композиция в соответствии с настоящим изобретением снижает риск деформации гофров картона/бумаги. Заявитель считает, что это преимущество обеспечивается пониженной проникающей способностью клея в бумаге/картоне. По его мнению, снижение проникновения клея должно позволить экономить на количестве наносимого клея, ограничивая тем самым количество воды, контактирующей с бумагой/картоном и, ограничивая таким образом количество воды проникающей в бумагу/картон.

Заявитель теперь обнаружил, что это преимущество достигается улучшением реологического поведения, привносимым, прежде всего карбомером. Это приводит к пониженной вязкости при нанесении, так что меньшее количество и более тонкий слой клея может быть нанесен на гофры. При нанесении более тонкого слоя снижается количество воды, контактирующее и проникающее в бумагу/картон, что уменьшает потребность в энергии для испарения воды, которая в ходе процесса ламинирования проникает в гофрокартон. Снижение проникновения воды также минимизирует риск деформации гофрированной бумаги/картона, также как плоского наружного слоя. Заявитель также установил, что предпочтительно вязкость клеевой композиции после нанесения должна быть достаточно высокой, чтобы обеспечить хорошую адгезию

Наличие карбомера позволяет удовлетворить оба требования в достаточно низкой вязкости при нанесении и в достаточно высокой вязкости во время склеивания, так как оно создает псевдо-пластические свойства и способно придать это псевдо-пластическое поведение клеевой композиции, его содержащей, даже если он присутствует только с низкой концентрацией в клеевой композиции. Вязкость клеевой композиции в соответствии с настоящим изобретением сильно меняется от прилагаемого к ней усилия сдвига. В частности, клеевая композиция настоящего изобретения приводит к тому, что

- ее вязкость снижается при нанесении на гофрированную бумагу/картон, так что наносимое количество может быть сведено к минимуму.

- сразу после нанесения клеевой композиции на гофры, имеет место почти мгновенное увеличение вязкости, что предотвращает вытекание клея и обеспечивает хорошую адгезию. Более высокая вязкость при низких усилиях сдвига восстанавливается практически сразу же после прекращения действия усилия сдвига, в результате чего проникновение клея в бумагу/картон сведено к минимуму. Снижение проникновения клея уменьшает проникновение воды. Это приводит к тому, что потребность в энергии для испарения проникшей воды может быть сведено к минимуму, так, что могут быть получены бумага/картон с повышенной прочностью и тенденция стягивания картона может быть снижена, тем самым делая картон доступным для дальнейшей обработки после сушки значительно быстрее. С другой стороны, вязкость такая, что обеспечивает достаточное проникновение воды, чтобы минимизировать риск образования трещин

в бумаге/картоне.

Заявитель отметил, что вязкость клеевой композиции может быть обратимо увеличена и снижена. Таким образом, клей, который не был перенесен с устройства нанесения на поверхность картона, но остался на устройстве нанесения, может быть переработан и повторно использован без неблагоприятного воздействия на прочность адгезии или его вязкость. Заявитель также установил, что клеевая композиция проявляет большее сродство к бумаге/картону и обеспечивает улучшенную адгезию, также как улучшенную пригодность поверхности для печатания по сравнению с клеевыми композициями известного уровня техники. В обычных клеевых композициях известного уровня техники вязкость клеевой композиции регулируют путем регулирования клейстеризации крахмала в композиции. Однако клейстеризация является необратимым процессом. После клейстеризации клеевая композиция обычно не может быть повторно использована и теряет свои адгезивные свойства. В настоящем изобретении вязкость клеевой композиции может регулироваться независимо от процесса клейстеризации.

Гомополимеры акриловой кислоты и метакриловой кислоты являются предпочтительными в качестве карбомера, благодаря их превосходным свойствам и простоте изготовления.

Карбомер может быть сшитым. Предпочтительно используют сшивающий агент, который являются полиалкенильным полиэфиром, в частности аллилпентаэритритом. Другие подходящие сшивающие агенты включают полифункциональные мономеры винилиденхлорида, содержащие, по меньшей мере, две концевые $\text{CH}_2=\text{C}$ группы, например, бутadiен, изопрен, дивинилбензол, дивинилнафталин, аллилакрилаты и тому подобное. Термин винилиденхлорид используется в описании, как означающий концевой винил в общем, т.е. в широком смысле, в котором он также включает концевую $\text{CH}_2=\text{CH}$ -группу. Предпочтительными сшивающими агентами являются те, которые содержат алкенильную группу, в которой олефиновая двойная связь присоединена к концевой метиленовой группе. Особенно предпочтительные сшивающие агенты включают полиэфиры, которые содержат в среднем две или большее число алкенильных эфирных групп на молекулу. Другие подходящие сшивающие мономеры включают диаллиловые эфиры, диметилаллиловые эфиры, аллил или метиллакрилаты, акриламиды. Примерами которых являются аллилпентаэритрит, аллилсахароза, триметилпропантриакрилат, 1,6-гександиолдиакрилат, триметилпропан пропан диаллиловый эфир, пентаэритриттриакрилат и тому подобное.

Карбомер может быть сополимером, содержащим акрилатный эфир или акриламид в качестве сомономера. Иллюстративные акрилаты включают метилакрилат, этилакрилат, пропилакрилат, бутилакрилат, метилметакрилат, метилэтакрилат, октилакрилат, лаурилакрилат, стеарилакрилат, бегенилакрилат и соответствующие метакрилаты. Другие сомономеры включают акриловые нитрилы, т.е. нитрилы ненасыщенные по типу олефина предпочтительно с 3-10 атомами углерода, например, акрилонитрил и метакрилонитрил; мононенасыщенные по типу этилена акриламиды, например, акриламид и метакриламид; N-алкилоламиды α,β -ненасыщенные по типу олефина карбоновые кислоты, включая содержащие 4-10 атома углерода, предпочтительно N-метилметакриламид.

Преимуществом клеевой композиции настоящего изобретения является повышенная когезия, в результате чего риск растрескивания клеевого слоя после нанесения может быть снижен. Клеевая композиция этого изобретения особенно подходит для изготовления разработанных в последнее время гофрированной бумаги/картона, в которых проявляется тенденция к сокращению ширины и увеличению количества

рифлений. В недавно разработанном гофрированном картоне высота гофры может составлять 0,6-6,5 мм, прочность рифления уменьшается с увеличением высоты. Кроме того, клеевая композиция этого изобретения особенно подходит для изготовления более дорогой мелованной бумаги, которая обычно покрыта покровным веществом, которое препятствует испарению воды. Поскольку в настоящем изобретении проникновение воды снижается, количество воды, которое необходимо испарить также снижается и риск образования паровых пузырей при испарении воды сводится к минимуму.

Коммерчески доступные продукты, подходящие для использования в качестве карбомера в клеевой композиции, поставляются Sigma Chemical Company, такие как продукты, поставляемые под торговой маркой Polygel®, например Polygel® CB 3B, Rohm & Haas, например, продукты, поставляемые под торговой маркой Acusol®, Noveon или Lubrizol, например, продукты, поставляемые под торговыми марками Pemulen™ и/или Carbopol®, такие как Carbopol 674, 691 или 981, Carbopol ETD 2050 или Novethix® L-10, от Вако Pure Chemical Industries of Japan, или от Allied Colloids of Great Britain, например, Salcare® или продуктов, поставляемых под торговой маркой Flosperse™, SNF Floerger. Карбомер может быть получен в виде твердого порошка, такой как Carbopol 674 или Polygel CB-3B, но он также может быть получен в виде жидких дисперсий, таких как Polygel W400 или Polygel W301 или Polygel DR. С жидкими формами проще работать, так как они не требуют смешивания с высоким усилием сдвига, которое крайне необходимо для перевода порошка карбомера в раствор. Novethix L-10 описан очень подробно в нашей одновременно рассматриваемой заявке РСТ/ЕР2010/053051.

Карбомер в большинстве случаев будет растворимым в воде. Он непосредственно может быть смешан с клеевой композицией в твердом состоянии или добавлен к водной клеевой композиции. Для облегчения смешивания в сухом состоянии карбомер предпочтительно разбавляют твердым продуктом до добавления в рецептуру. Подходящими разбавителями являются, например, крахмал или инертные неорганические оксиды, например, диоксид кремния, оксид алюминия, оксид магния, или смешанные оксиды двух или нескольких из них. В этом случае карбомер обычно, смешивают с разбавителем перед добавлением в композицию. Карбомер может быть смешан в виде твердой композиции с твердой композицией крахмала, или может быть добавлен в жидкую композицию крахмала в виде жидкой композиции. Использование крахмала в качестве разбавителя карбомера способствует минимизации риска образования комков.

Из-за низкого необходимого количества карбомера, (i) содержание твердого вещества клеевой композиции в соответствии с настоящим изобретением остается практически неизменной, что очень важно при обработке композиции с точки зрения минимизации риска возникновения засоров в технологическом оборудовании, (ii), отсутствует необходимость не включать или модифицировать любой другой ингредиент клеевой композиции, чтобы компенсировать любое свойство, которое может измениться нежелательным образом, (iii) отсутствует необходимость повторно рассмотреть природу и концентрации компонентов, присутствующих в клеевой композиции, чтобы корректировать добавки, также как необходимость частичного или полного удаления одного или нескольких соединений клеевой композиции.

Крахмал используемый в клеевой композиции в соответствии с настоящим изобретением может быть выбран из коммерчески доступных обычных крахмалов, например, крахмал риса, пшеницы, кукурузы, картофеля, тапиоки или гороха. Крахмал может быть использован в натуральном виде, или он может быть физически, химически

или ферментативно модифицирован. Физически модифицированный крахмал, как правило, доступен в виде отжатого на валках или прессованного крахмала.

Обычный крахмал, используемый в клеях на основе крахмала производится как чистый продукт мокрым способом, как описано выше. Промышленный крахмал, как правило, производится только из определенных природных источников, так как не все растения обеспечивают качество, требуемое для промышленных процессов. Этот процесс также является довольно сложным и конечный крахмал, следовательно, менее доступен и по относительно высокой стоимости. Заявитель в настоящее время обнаружил, что клеевые композиции в соответствии с настоящим изобретением также могут быть приспособлены к крахмалу более низкого качества из источников, которые сегодня почти не используются с этой целью. Композиции согласно изобретению, следовательно, обеспечивают более широкий выбор крахмала, многие, из которых получены из более дешевого сырья и поэтому могут быть предложены на более экономных условиях.

Заявители также обнаружили, что в клеевых композициях настоящего изобретения, крахмал также может быть использован в менее чистом виде, например, в виде муки, полученной сухой переработкой природного сырья, как описано выше. Мука является значительно более дешевым сырьем по сравнению с крахмалом, производимым мокрым способом. Клеевые композиции, таким образом, могут быть произведены из сырья, которое является более доступным и более дешевым по сравнению с обычными клеями на основе чистого крахмала. В связи с большим расходом клея, это преимущество имеет большое значение для потребителей клея, таких как производители гофрированного картона.

Использование муки в качестве источника крахмала особенно подходит к композициям с рН, который не слишком сильнощелочной, предпочтительно не более 10,0, более предпочтительно не более 9,0 и более предпочтительно не более 8,0. Было установлено, что белки, присутствующие в муке могут реагировать с сильными основаниями, например, NaOH, и дают клей, который является недостаточно стабильным и уязвимым к бактериологическому поражению.

В одном осуществлении клеевая композиция в соответствии с настоящим изобретением содержит декстрины в качестве адгезивного компонента и даже может быть на основе декстрина. Часто декстриновые клеи и многие клеи на основе крахмала включают соединения бора, такие как бура (тетраборат натрия) для получения высокой клейкости с умеренной концентрацией и вязкостью, с хорошими характеристиками старения. Они также обладают хорошей адгезией и механической обрабатываемостью. Буру, как правило, добавляют в количестве до 10% в пересчете на сухой крахмал. Гидроксид натрия также добавляют, как полагают для превращения буры в более активный метаборат натрия. Применения включают тарную и картонную упаковку, пакеты, намотку труб и ламинирование.

Клеи на основе декстрина обычно изготавливают сначала сухим обжигом крахмала в присутствии кислого катализатора. При обработке нагревом и кислотой молекулы крахмала гидролизуются на небольшие фрагменты и затем повторно полимеризуются в сильно разветвленный, легко растворимый в воде полимер с молекулами среднего размера. В отличие от крахмала, декстрины растворимы в воде. Жесткость термической и кислотной обработки определяет степень растворимости, которая является основой для классификации декстринов. Готовые декстрины обычно являются очень мелким порошком, от чисто белого до коричневого цвета. Промышленность различает три основных типа декстринового клея: белые декстрины, канареечные или желтые

декстрины и дектрины (Британская камедь). Различия определяются временем и температурой обжига и количеством используемого катализатора.

Белый декстрин обычно обжигают при 120-130°C в течение 3-7 часов с высокой концентрацией катализатора. Вязкость клеев на его основе очень склонна к ухудшению.

5 Желтый декстрин обычно обжигают при 135-160°C в течение 8-14 часов с умеренной концентрацией катализатора. Обычно это приводит к очень хорошей растворимости в воде, и клею с хорошей стабильностью вязкости.

10 Декстрины обычно обжигают при 150-180°C в течение 10-24 часов с малой концентрацией катализатора. Это также приводит к хорошей стабильности вязкости, но, как правило, выше, чем у желтого декстрина.

Британская камедь является декстринами с наиболее высокой молекулярной массой, и она является самой прочной среди декстриновых клеев, но максимальное содержание сухого вещества, пригодного к использованию, составляет лишь около 25%. У желтых декстринов самая низкая молекулярная масса. Доступны материалы этого типа, которые 15 дают вязкость только 1700 сП при 60% концентрации. Белые декстрины являются наименее окрашенными из трех. Их молекулярная масса является промежуточной между двумя другими.

Диапазон растворимости декстриновых клеев имеет преимущество в том, что можно приготовить ряд растворов очень различной вязкости, что приводит к гелям различной 20 прочности. Эти рецептуры затем могут быть дополнительно модифицированы. Обычно те же добавки и процессы, используемые для изготовления клея на основе крахмала, используются для приготовления декстриновых клеев.

Декстрины часто предпочитают крахмалу, так как они не нуждаются или нуждаются в незначительной тепловой обработке и гораздо меньшем количестве воды для 25 приготовления клейстера. Это означает, что сокращается время сушки, и низкую вероятность плесневения в более теплом климате. В качестве клеев, декстрины используются в тех же применениях, что и клеи на основе крахмала. Декстрины используются также в качестве основного связующего материала при изготовлении литейных стержней. Здесь основная функция заключается в том, чтобы создать 30 соответствующую прочность всырую и предотвратить деформацию стержня до обжига в печи.

Пластификаторы широко используют в клеевых композициях для регулирования хрупкости клеевого шва и регулировки скорости высыхания. Обычные пластификаторы включают глицерин, гликоли, сорбит, глюкозу и сахар. Эти виды пластификаторов 35 действуют в качестве гигроскопического вещества для снижения скорости высыхания пленки. Пластификаторы на основе соков растений, полигликоля и сульфированных производных нефти смазывают слои в сухом клею и придают, таким образом, гибкость. Мочевина, нитрат натрия, салициловая кислота и формальдегид пластифицируют, образуя твердый раствор с сухим клеем.

40 Химические вещества, такие как хлорид кальция, мочевина, нитрат натрия, тиомочевина, соли гуанидина и т.д. используют как оживители для снижения вязкости или увлажнители для регулировки времени схватывания и скорости сушки. Их обычно добавляют до около 5-20% относительно массы сухого крахмала или декстрина. Стабилизаторы коллоидных систем, такие как мыло и хлорид натрия иногда используют 45 для замедления тенденции к ретроградации.

Нативные крахмалы способны давать высокую степень водостойкости, которая может быть необходима для маркировки, расклейки афиш и других применений. Улучшенная стойкость к холодной воде может быть получена со смесями

поливинилового спирта или поливинилацетата. Эти клеи также растворяются в горячей воде, что часто является полезным. Оптимальная влагостойкость получается путем добавления терморезактивной смолы, такой как мочевиноформальдегидная или резорцинформальдегидная.

5 Минеральные наполнители, такие как каолин, карбонат кальция, диоксид титана и т.д., часто используют в клеях на основе крахмала и декстрина с концентрацией 5-50%. Их используют для снижения затрат и регулировки проникновения в пористые подложки. Тиксотропные вещества, такие как бентонит, также часто используют в некоторых применениях для регулирования вязкости.

10 Другие добавки, присутствующие в клеях на основе крахмала и декстрина, включают консерванты, отбеливатели и пеногасители. Обычно используемые консерванты, используемые для предотвращения микробной активности, включают от 0,2 до 1,0% формальдегида (35% твердых веществ), около 0,2% сульфата меди, сульфат цинка, бензоаты, фториды и фенолы. Возможные токсические эффекты должны быть тщательно
15 учтены перед выбором консерванта. Обычные отбеливающие вещества, включают бисульфит натрия, пероксид водорода и натрия и перборат натрия. Органические растворители иногда добавляют для улучшения адгезии к вошеной поверхности.

Клеевая композиция в соответствии с настоящим изобретением также может содержать оптический осветлитель для обеспечения возможности контроля качества
20 клеевой композиции с использованием УФ облучения.

Способ в соответствии с настоящим изобретением может дополнительно включать производство ламинированной гофрированной бумаги или картона, при необходимости содержащих несколько наложенных друг на друга слоев гофрированной бумаги или картона, связанных вместе перемежающимися плоскими листами бумаги, причем
25 некоторое количество вышеописанной клеевой композиции согласно настоящему изобретению наносят на верхнюю часть гофра, после чего слои склеивают друг с другом под давлением. Изделие изготовленное способом в соответствии с настоящим изобретением может быть выбрано из группы, состоящей из ламинированной негофрированной или гофрированной бумаги или картона, картона, гофрокартона,
30 при необходимости из трубы или навитой трубы и контейнера или упаковочного контейнера из картона или гофрированного картона.

Настоящее изобретение теперь дополнительно иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1. Обычный Стейн-Холл клей.

35 Обычный Стейн-Холл клей готовят на основе модифицированного пшеничного крахмала Mylbond 210 поставленного Sygal SA следующим образом. Первый носитель на основе крахмала получают путем смешивания 885 кг воды нагретой до 39°C с 70 кг крахмала и 23,5 кг 29% масс, раствора NaOH. Эту смесь перемешивают в течение 780 секунд для клейстеризации крахмала и получения носителя. К этому носителю добавляют
40 960 кг второго количества воды, 416 кг второго количества крахмала и 4,4 кг буры (декагидрата тетрабората натрия). Эту смесь дополнительно смешивают 720 секунд. Содержание сухого вещества в полученной клеевой композиции С составляет 21% масс, точка гелирования 54°C и чашечная вязкость по Лорри при 30°C 14 секунд. Строят кривую вязкости, обозначенную С на фиг.1. Кривая представляет зависимость вязкости, выраженной в мПа.с или сП, от усилия сдвига, в этом случае скорость шпинделя R в оборотах в минуту (об/мин). Кривую строят с использованием аппарата Brookfield RV со шпинделем номер 4.

Пример 2. Клеи А и В на основе карбомера.

В этом примере используют карбомер Carbopol 941, поставляемый Lubrizol. Carbopol 941, который может быть охарактеризован как сшитый полимер полиакриловой кислоты, поставляемый в виде порошка. При определении гелепроникающей хроматографией (GPC) растворенный в диметилацетамиде (DMA) Carbopol 941 дает спектр с широким пиком в интервале удерживания между 21 до почти 32 минут, что дает следующую информацию о молекулярной массе по отношению к DMA и в аналитической системе, которая откалибрована с полиметилметакрилатными эталонами: M_n - 96483, M_w - 163802, приводящей к полидисперсности M_w/M_n - 1,70, MP - 114358 со временем удерживания около 26 минут, M_z - 263738 и M_{z+1} - 379289.

Приготовление геля карбомера.

В ИКА magic LAB High Shear Mixer 40 граммов порошка Carbopol 941 смешивают с 920 г воды и рН доводят до 6,8 введением 40 граммов 29% масс, раствора NaOH.

Приготовление клея на основе карбомера.

Нативный кукурузный крахмал (220 г) смешивают с 700 г воды и перемешивают в течение 120 секунд. Вводят 80 г геля карбомера и затем смешивают в течение 120 секунд, чтобы получить клей А. Содержание сухого вещества в клеевой композиции А составляет 22% масс, точка гелирования 58°C и чашечная вязкость по Лори при 28°C 35 секунд.

Кривую зависимости вязкости строят, как в примере 1, и обозначают кривой А на фигурах. Кривую зависимости вязкости снова строят с использованием того же образца после 24 часов и обозначают кривой В на фигурах.

Фиг.1 сравнивает кривые вязкости свежего клея А на основе карбомера с обычным Стейн-Холл клеем С. Вязкость клея А примерно такая же при высоких усилиях сдвига (скорость шпинделя 20 оборотов в минуту и выше), что важно для перекачки клея и для случая, когда клеевой слой наносят на накатной валик, в частности, когда высокоскоростной дозирующий валик контактирует с накатным валиком. При малых скоростях сдвига клей на основе карбомера гораздо более вязкий, чем Стейн-Холл клей, что очень важно для предотвращения вытягивания нитей клея, когда гофрокартон отделяется от накатного валика.

Фиг.1 показывает, что вязкость клея на основе карбомера незначительно увеличивается в течение 24 часов хранения и, что кривая вязкости остается очень близкой к кривой свежего клея.

В другие 600 литров геля карбомера этого примера, добавляют буру в количестве 350 кг (декагидрат) и получают стабильную суспензию. Подобную стабильную суспензию буры получают при смешивании 10 кг Carbopol 674 с 1000 л воды с использованием высоких усилий сдвига смешивания, с последующим добавлением 1500 кг буры при перемешивании.

Пример 3. Клеи D и E на основе карбомера

Приготовление геля карбомера

В ИКА magic LAB High Shear Mixer 40 граммов порошка Carbopol 941 смешивают с 1000 г воды и рН доводят до 6,8 введением 40 граммов 29% масс, раствора NaOH.

Приготовление клея на основе карбомера.

Нативный кукурузный крахмал (220 г) смешивают с 680 г воды и перемешивают в течение 120 секунд. Вводят 100 г геля карбомера и затем смешивают в течение 120 секунд, чтобы получить клей D. Содержания сухого вещества в клеевой композиции D составляет 22% масс, точка гелирования 58°C и чашечная вязкость по Лори при 28°C 45 секунд. Кривую зависимости вязкости строят, как в примере 1, и обозначают кривой D на фигурах. Кривую зависимости вязкости снова строят с использованием того же образца после 24 часов и обозначают кривой E на фигурах.

Фиг.2 сравнивает кривые вязкости свежего клея А на основе карбомера с клеями D и E, которые содержат больше геля, но то же самое количество крахмала. Более высокая концентрация геля карбомера приводит к более высокой вязкости при низком усилии сдвига. Вязкости при высоком усилии сдвига намного ближе. Незначительный эффект старения может наблюдаться при сравнении кривых D и E.

Пример 4. Клеи F и G на основе карбомера

Пшеничный крахмал (Mylbond 210 как в примере 1) (220 граммов) смешивают с 700 граммами воды и перемешивают в течение 120 секунд. Вводят 80 граммов геля карбомера примера 2 и далее смешивают в течение 120 секунд, чтобы получить клей F. Содержание сухого вещества в полученной клеевой композиции F составляет 22% масс, точка гелирования 56°C и чашечная вязкость по Лори при 27°C 30 секунд. Кривую зависимости вязкости строят, как в примере 1, и обозначают кривой F на фигурах. Кривую зависимости вязкости снова строят с использованием того же образца после 24 часов и обозначают кривой G на фигурах.

Фиг.3 сравнивает, кривые вязкости клеев А и В на основе кукурузного крахмала с клеями F и G на основе пшеничного крахмала, которые содержат то же количество того же геля. Кривые вязкости близки и имеют приблизительно ту же форму.

Пример 5. Клей H на основе карбомера

Нативную пшеничную муку (коммерческая хлебопекарная) (260 граммов) смешивают с 700 граммов воды и перемешивают в течение 120 секунд. Вводят 40 граммов геля карбомера примера 2 и затем смешивают в течение 120 секунд, чтобы получить клей H. Содержание сухого вещества в полученной клеевой композиции H составляет 27% масс, точка гелирования 56°C и чашечная вязкость по Лори при 28°C 34 секунд. Кривую зависимости вязкости строят, как в примере 1, и обозначают кривой H на фигурах.

Фиг.4 сравнивает кривые вязкости свежего клея F на основе пшеничного крахмала со свежим клеем H на основе пшеничной муки. Клей на основе муки достигает вязкость с низким усилием сдвига, которая выше, чем вязкость клея на основе пшеничного крахмала, и это с только половинным количеством геля. Этот эффект вызван тем фактом, что мука легче впитывает воду чем крахмал.

Пример 6. Сухие клеевые смеси на основе карбомера

В домашнем кухонном смесителе для сухих продуктов Kenwood готовят первую сухую смесь смешиванием 1000 граммов модифицированного пшеничного крахмала Mylbond 210 от Syral SA с 12 граммами Carborol 941 и 12 граммами гранулированного карбоната натрия ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) и их смешиванием в течение 15 минут.

Клей готовят смешиванием 220 граммов первой сухой смеси в 780 грамм воды в течение 120 секунд, чтобы получить клей K. Содержание сухого вещества в полученной клеевой композиции K составляет 22% масс, точка гелирования 58°C и чашечная вязкость по Лори при 28°C 48 секунд.

Вторую сухую смесь готовят таким же образом, но только теперь с 10 граммами карбомера и также только с 10 граммами гранулированного карбоната натрия.

Клей готовят смешиванием 220 граммов второй сухой смеси в 780 граммах воды в течение 120 секунд, чтобы получить клей L. Содержание сухого вещества в полученной клеевой композиции L составляет 20% масс, точка гелирования 54°C и чашечная вязкость по Лори при 28°C 35 секунд.

Фиг.5 показывает кривые зависимости вязкости этих двух клеев K и L. Заметно влияние концентрации карбомера.

Пример 7. Жидкий клей на основе карбомера

В этом примере используют в качестве карбомера Polygel W301, поставляемый 3V

Sigma. Polygel W301 может быть охарактеризован как латексная дисперсия сшитого полимера полиакриловой кислоты в воде, доступная в виде молочной жидкости. При определении гелепроникающей хроматографией (GPC) растворенный в диметилацетамиде (DMA) Polygel W301 дает спектр с широким пиком в интервале удерживания между 21 до почти 30 минут, что дает следующую информацию о молекулярной массе по отношению к DMA и в аналитической системе, которая откалибрована с эталонами из полиметилметакрилата: M_n - 121674, M_w - 171111, приводящая к полидисперсности M_w/M_n - 1,41, M_P - 132934 со временем удерживания около 25,5 минут, M_z - 244649 и M_{z+1} - 337451.

Приготовление жидкого клея на основе карбомера

Модифицированный пшеничный крахмал Mylbond 210 от Syral SA (220 граммов) смешивают с 780 граммами воды. Вводят 14 граммов латекса Polygel W301 а также 3 грамма 29% масс раствора NaOH и дополнительно смешивают в течение 120 секунд, чтобы получить клей М. Содержание сухого вещества в полученной клеевой композиции М составляет 22% масс, точка гелирования 56°C и чашечная вязкость по Лори при 26°C 35 секунд. Кривую зависимости вязкости строят, как в примере 1, и показывают ее на фиг.6. Кривая зависимости вязкости очень близка к кривым других клеев на основе карбомера.

Результаты всех измерений вязкости по Брукфильду в примерах приведены в таблице 1. Все данные выражены в сантипуазах (мПа.с) в зависимости от скорости вращения шпинделя в оборотах в минуту.

Таблица 1								
Клей	Скорость шпинделя (обороты в минуту)							Отношение '1'/150'
	1	5	10	20	50	100	150	
С	3300	3200	2800	2100	1400	940	670	4,93
А	14000	5000	3300	2200	1300	970	690	20,29
В	16400	5800	3800	2500	1540	1070	755	21,72
Д	16600	6100	4000	2700	1600	1100	845	19,64
Е	19400	6900	4500	3000	1800	1200	900	21,56
Ф	12000	4800	3100	2400	1100	790	620	19,35
Г	14300	6300	4000	2060	1500	1000	810	17,65
Н	17400	5800	3700	2400	1400	960	660	26,36
к	40000	11480	6900	4300	2300	1500	950	42,11
Л	35000	10300	6200	3800	2100	1300	900	38,89
М	50800	13000	7400	4200	2100	1300	850	59,76

Последняя колонка в таблице 1 показывает расчетное отношение вязкости, измеренной при скорости шпинделя 1 оборот в минуту (низкое усилие сдвига), деленную на вязкость, измеренную при скорости шпинделя 150 оборотов в минуту (высокое усилие сдвига). Все клеи, содержащие карбомер, приготовленные в примерах, характеризуются этим отношением, составляющим, по меньшей мере, 5,00 и предпочтительно намного выше, например, по меньшей мере, 10, по меньшей мере, 15 или даже, по меньшей мере, 17. Чем выше это отношение, тем лучше различие в поведении клея там, где его наносят на накатной валик посредством ножа или дозирующего валика и где его наносят на вершину гофров, по сравнению с местом, где гофры отделяются от накатного валика и таким образом может быть минимизированы или исключены вытягивание нитей клея и другие нежелательные явления.

Пример 8. - Композиция холодного клея

В ИКА magic LAB High Shear Mixer 8 граммов порошка Carbopol 941 и 40 г эмульсии акрилата Carbobond, 26373 смешивают в 350 граммах воды. рН смеси не был доведен

до нейтрального.

В эту смесь добавляют 200 граммов дисперсии поливинилового спирта и 400 г порошка карбоната кальция, что вместе образует клеевую композицию со следующим общим составом рецептуры (части масс):

5

Добавка карбомера (в виде порошка)	8
Поливиниловый спирт (PVA в виде дисперсии)	200
Carbobond 26373 (в виде дисперсии)	40
CaCO ₃	400
Вода	350

10

Carbobond 26373 является промотором адгезии в виде эмульсии полиакрилата, который получают в виде 58% масс, акрилатной дисперсии в воде от Lubrizol. Поливиниловый спирт получают в виде 30% масс, дисперсии в воде, под торговой маркой POVAL от Kuraray. Наполнитель в виде карбоната кальция получают в качестве сухого порошка от Omya.

15

Установлено, что клеевая композиция, полученная таким образом, обладает превосходными адгезивными свойствами, хотя она содержит только 6,01% масс.PVA в адгезивном компоненте и 2,32% масс, промотора адгезии, то есть вместе составляющих 8,34% масс, всех адгезивных компонентов. Общее содержание сухого вещества составляет 49,22% масс, но однако с приемлемой стабильностью.

20

Композиция проявляет намного более высокий эффект влияния усилия сдвига на вязкость по сравнению с той же композицией без карбомера.

Пример 9. - Композиция декстринового клея

Приготовление геля карбомера

25

В IKA magic LAB High Shear Mixer 20 граммов порошка Carbopol 941 смешивают с 1000 граммов воды. pH смеси не доводят до нейтрального. Приготовление декстриновой клеевой композиции

Гель используют для приготовления клеевой композиции на основе декстрина со следующим общим составом рецептуры (части масс):

30

Гель карбомера	200	300	400
В котором содержится Carbopol 941	4	6	8
Желтый декстрин	1000	1000	1000
CaCO ₃	2000	2000	2000
Дополнительно добавленная вода	1804	1706	1608
Общая вода	2000	2000	2000
Общее содержание сухого вещества	60,0%	60,0%	60,1%

35

Содержание сухого вещества в клеевых композициях, полученных таким образом очень высокое, при этом, как установлено, с достаточной стабильностью. Композиции, как полагают, являются весьма подходящими для навивки труб, в качестве клеев для почтовых марок, бумажных конвертов, бумажных пакетов, для ламинирования и для бутылочных этикеток, таких как пивные бутылки или винные бутылки.

40

После полного раскрытия этого изобретения специалистам в данной области техники следует понимать, что изобретение может быть осуществлено в широком диапазоне признаков формулы изобретения, не превышая объема притязаний изобретения.

45

Специалистам в данной области техники следует понимать, что изобретение в целом, определяемое формулой изобретения, включает другие предпочтительные осуществления, не приведенные в описании.

Формула изобретения

1. Водная клеевая композиция, содержащая по меньшей мере 7 и не более 30 мас.% адгезивного компонента от общей массы клеевой композиции, включающего по меньшей мере один крахмал, при этом клеевая композиция дополнительно содержит карбомер и, при необходимости, соединение бора, характеризующаяся тем, что рН клеевой композиции составляет не более 13,0, и тем, что если крахмал и соединение бора присутствуют в клеевой композиции, то более 91,0% всего крахмала в композиции находится в форме, нерастворимой в холодной воде.

2. Композиция по п. 1, дополнительно включающая карбокисметилцеллюлозу или ксантановую камедь.

3. Композиция по п. 1, обладающая по меньшей мере одним из следующих признаков:
(i) точка гелирования не более 70°C,
(ii) значение показателя преломления в % Брикса не более 15%,
(iii) вязкость по Брукфильду при 25°C от 500 до 5000 мПа·с при измерении с помощью Brookfield RV со шпинделем 4 на скорости 150 оборотов в минуту для свежей клеевой композиции, и

(iv) отношение вязкости, измеренной в условиях (iii) со скоростью шпинделя 1 оборот в минуту, к вязкости, измеренной со скоростью шпинделя 150 оборотов в минуту, по меньшей мере 5,00.

4. Композиция по п. 1, которая, по существу, не содержит бора или борсодержащего соединения и/или не содержит NaOH.

5. Композиция по п. 1, дополнительно содержащая борсодержащее соединение, предпочтительно борсодержащее соединение, выбранное из группы, состоящей из борной кислоты, полибората натрия или калия в их гидратированной или негидратированной форме, ангидрида борной кислоты, метабората натрия или калия, предпочтительно тетрабората, пентабората или октабората натрия, более предпочтительно декагидрата тетрабората натрия (буры) и их смесей.

6. Композиция по п. 1, дополнительно содержащая один или большее число ингредиентов, выбранных из группы, состоящей из поливинилового спирта, декстрина, промотора адгезии, модификатора поверхностного натяжения, пеногасителя, средства для удаления накипи, оптического осветлителя, фунгицида, бактерицида, красителя, смачивателя, модификатора вязкости, модификатора реологии, антифриза, растворителя и их смесей.

7. Композиция по п. 1, в которой по меньшей мере часть крахмала присутствует в виде муки.

8. Композиция твердого сухого премикса, содержащая (i) по меньшей мере один адгезивный компонент, представляющий собой по меньшей мере один крахмал, (ii) карбомер и (iii) основание, предпочтительно (би)карбонат натрия и, при необходимости, соединение бора, характеризующаяся тем, что если крахмал и соединение бора присутствуют в клеевой композиции, то более 91,0% всего крахмала в композиции находится в форме, нерастворимой в холодной воде.

9. Композиция по п. 8, дополнительно содержащая один или большее число ингредиентов, выбранных из группы, состоящей из поливинилового спирта, декстрина, промотора адгезии, модификатора поверхностного натяжения, пеногасителя, средства для удаления накипи, оптического осветлителя, фунгицида, бактерицида, красителя, смачивателя, модификатора вязкости, модификатора реологии, антифриза, растворителя и их смесей.

10. Композиция по п. 8, в которой по меньшей мере часть крахмала присутствует в виде муки.

11. Способ получения водной клеевой композиции по п. 1, включающий стадии

а) при необходимости формирования первого носителя смешиванием первого количества крахмала в первом количестве воды и по меньшей мере частичной клейстеризацией указанного крахмала посредством нагрева и/или основания,

5 б) при необходимости растворения карбомера во втором количестве воды, чтобы сформировать второй носитель,

с) при необходимости нейтрализации, в отсутствие крахмала, второго носителя со стадии б) до требуемого рН смешиванием с основанием для формирования третьего носителя,

10 причем по меньшей мере одна из стадий а) и б) присутствует, и

д) смешивания третьего количества воды, указанного адгезивного компонента и, если он еще не присутствует, карбомера с первым носителем со стадии а), вторым носителем со стадии б) и/или третьим носителем со стадии с), соответственно, для формирования водной клеевой композиции.

15 12. Способ по п. 11, в котором на стадии а), б), с) или д) добавляют по меньшей мере один дополнительный ингредиент, который выбран из группы, состоящей из борсодержащего соединения, карбоксиметилцеллюлозы, ксантановой камеди, поливинилового спирта, декстрина, промотора адгезии, оптического осветлителя, модификатора поверхностного натяжения, пеногасителя, средства для удаления накипи,
20 фунгицида, бактерицида, красителя, смачивателя, модификатора вязкости, модификатора реологии, антифриза, растворителя и их смесей.

13. Способ по п. 11, в котором по меньшей мере часть всего крахмала присутствует в виде муки.

14. Способ по п. 11, который для получения композиции твердого сухого премикса
25 дополнительно включает стадию е) испарения воды для получения сухого порошка, который образует композицию твердого сухого премикса.

15. Способ по п. 14, который для получения изделия дополнительно включает использование твердой сухой композиции премикса со стадии е), чтобы сформировать
30 клеевое соединение с подложкой для формирования изделия, включающего подложку и клеевое соединение.

16. Способ по п. 15, в котором изделие выбрано из группы, состоящей из ламинированной негофрированной или гофрированной бумаги или гофрированного картона, картона, гофрокартона, при необходимости в форме трубы или навитой трубы и контейнера или упаковочного контейнера, включающего картон или гофрированный
35 картон.

17. Способ получения твердой сухой композиции премикса по п. 8, включающий сухое смешивание адгезивного компонента, карбомера, при необходимости достаточного количества основания и при необходимости дополнительного компонента для получения требуемой твердой сухой композиции премикса, причем указанная
40 твердая сухая композиция премикса представляет собой промежуточный продукт, подходящий для смешения с необходимым количеством воды для получения водной клеевой композиции по п. 1.

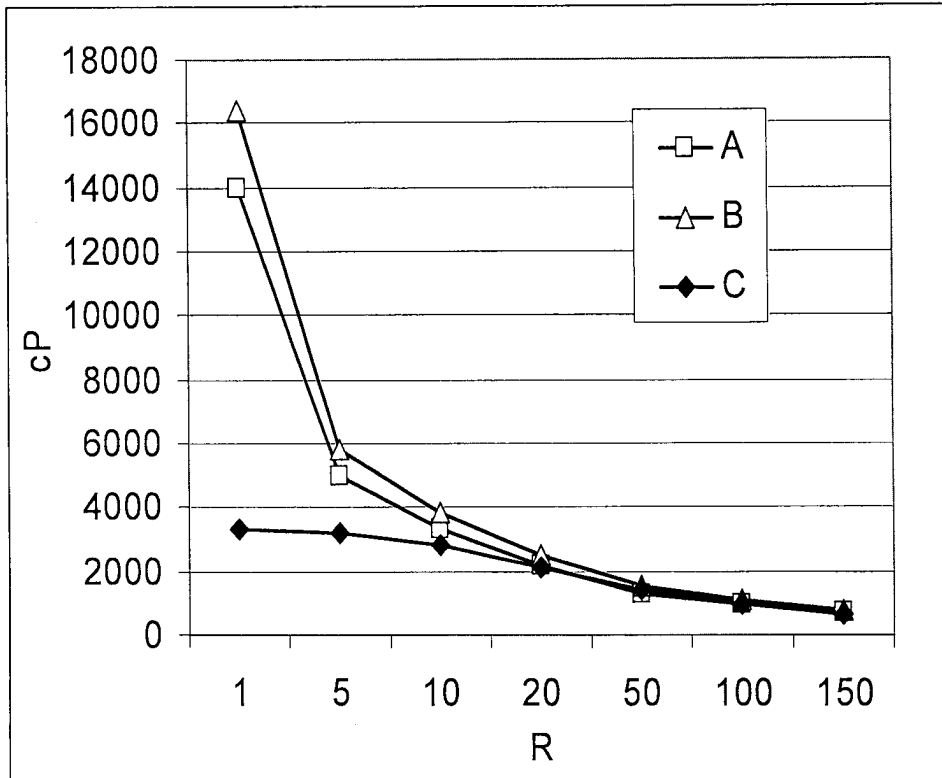
18. Способ по п. 17, в котором по меньшей мере часть всего крахмала присутствует в виде муки.

45 19. Способ по п. 17, который для получения изделия дополнительно включает использование твердой сухой композиции премикса для образования клеевого соединения с подложкой для формирования изделия, включающего подложку и клеевое соединение.

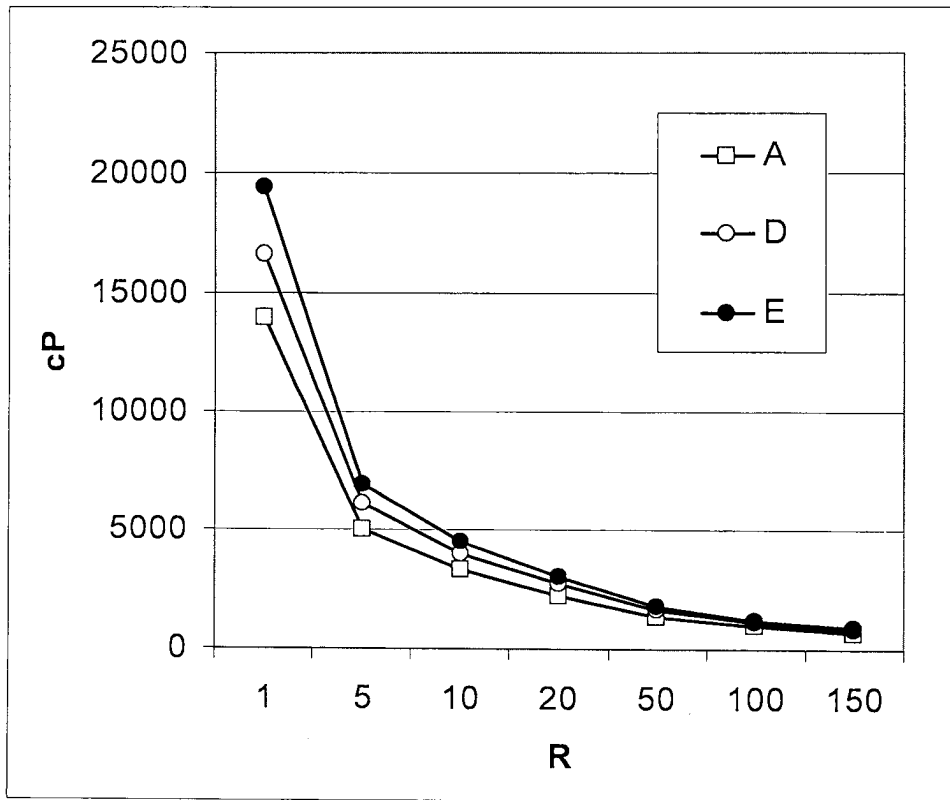
20. Способ по п. 19, в котором изделие выбрано из группы, состоящей из ламинированной негофрированной или гофрированной бумаги или гофрированного картона, картона, гофрокартона, при необходимости в форме трубы или навитой трубы и контейнера или упаковочного контейнера, включающего картон или гофрированный картон.

21. Способ по п. 11, который для получения изделия дополнительно включает использование водной клеевой композиции со стадии d), чтобы сформировать клеевое соединение с подложкой для формирования изделия, включающего подложку и клеевое соединение.

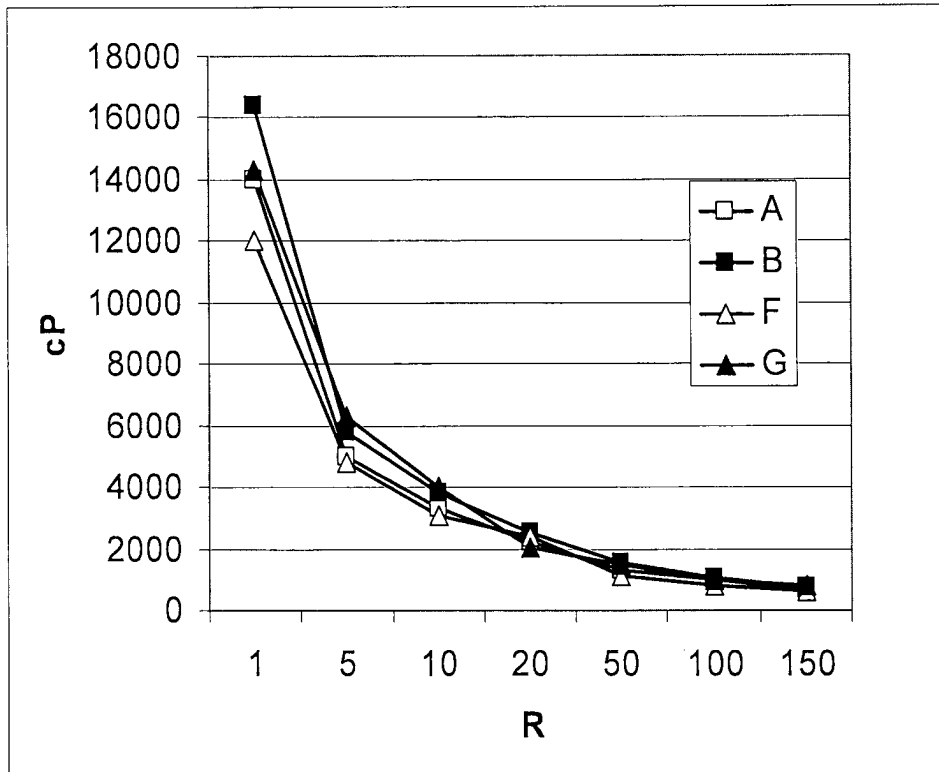
22. Способ по п. 21, в котором изделие выбрано из группы, состоящей из ламинированной негофрированной или гофрированной бумаги или гофрированного картона, картона, гофрокартона, при необходимости в форме трубы или навитой трубы и контейнера или упаковочного контейнера, включающего картон или гофрированный картон.



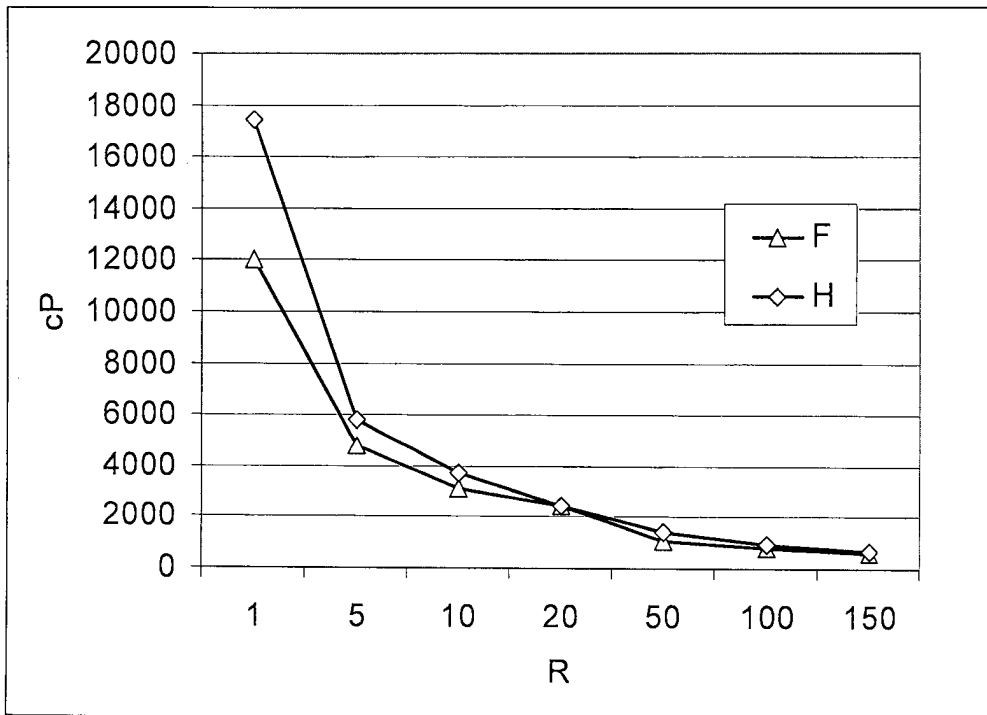
Фиг.1



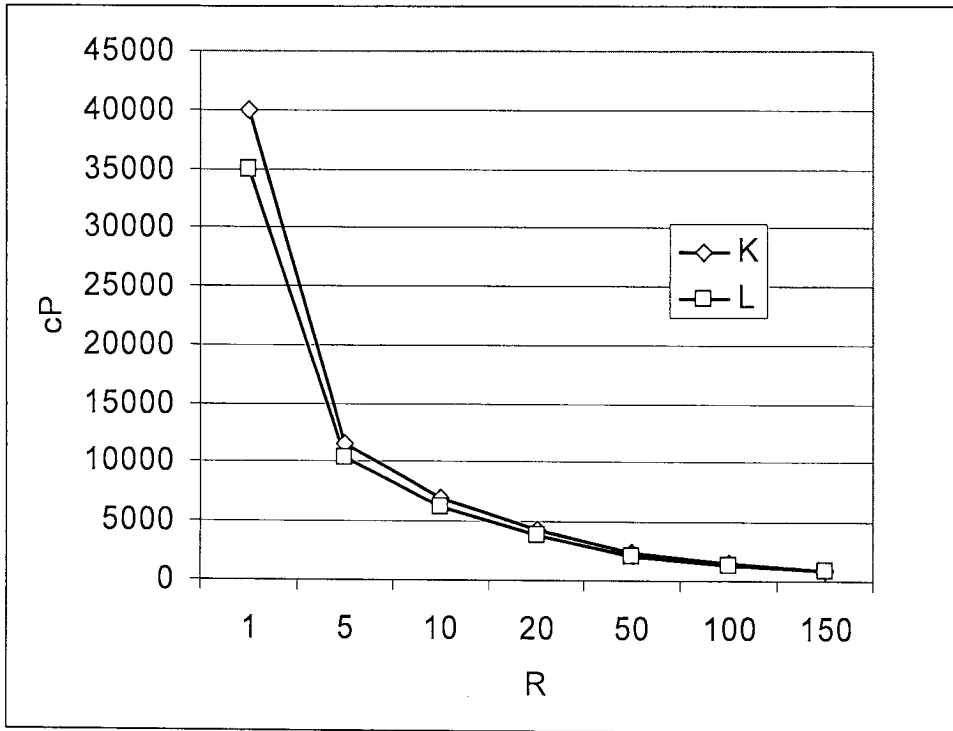
Фиг.2



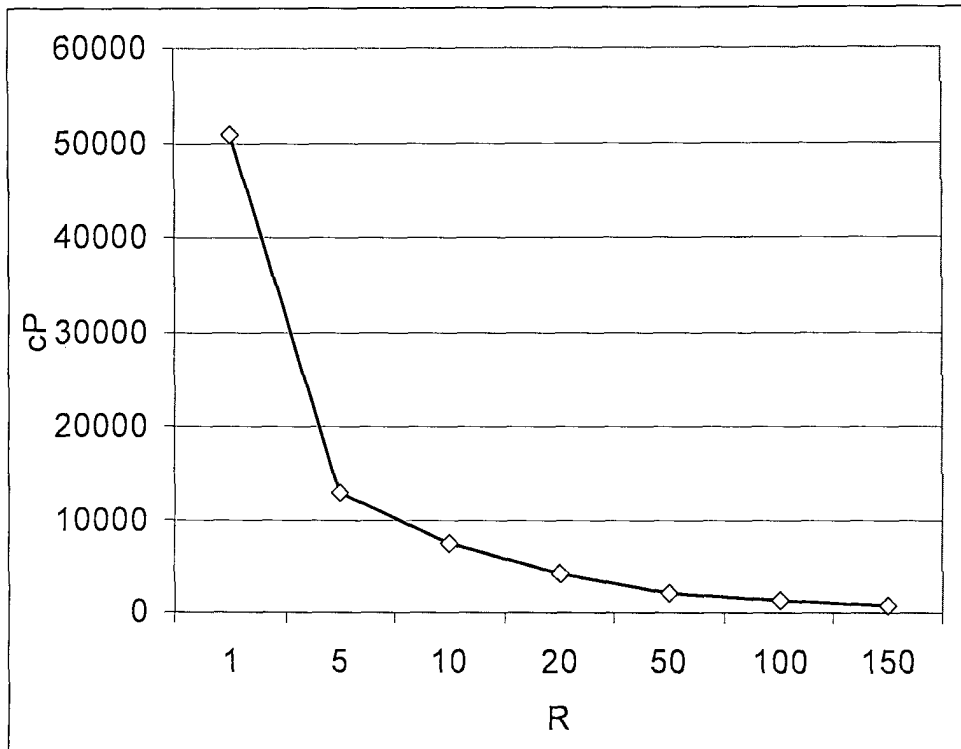
Фиг.3



Фиг.4



Фиг.5



Фиг.6