

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 156171 B

(21) Patentansøgning nr.: 4713/82

(51) Int.Cl.⁴ C 09 J 3/06

(22) Indleveringsdag: 25 okt 1982

(41) Alm. tilgængelig: 24 maj 1983

(44) Fremlagt: 03 jul 1989

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 23 nov 1981 DE 3146364 13 feb 1982 DE 3205211 13 feb 1982 DE 3205210

(71) Ansøger: *HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; Henkelstrasse 67; 4000 Duesseldorf-Holthausen, DE

(72) Opfinder: Johannes *Andres; DE, Rainer *Hasenkamp; DE, Heinrich *Merkel; DE

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af klæbemidler på basis af stivelsesderivater samt anvendelsen af disse til maskinel etikettering, især af glasvarer

(56) Fremdragne publikationer

DE off. g. skrift nr. 2364438

US pat. nr. 3331697

Andre publikationer. Chem. Abstr. nr. 92 (1980) 95922 p
Chem. Abstr. nr. 97 (1982) 93658 m

(57) Sammendrag:

4713-82

Vandig klæbestofblanding til maskinel etikettering, især af glasvarer på basis af stivelsesderivater, bestående af

a) hydroxyalkylether af oxidativt nedbrudte stivelser med en middelsubstitutionsgrad (MS) < 0,2, fortrinsvis i intervallet fra 0,01 til 0,1, sammen med

b) mindst en i den vandige fase opløst polymerforbindelse fra den følgende gruppe: vandopløselige cellulose-derivater, syntetiske vandopløselige polymere, kasein og fra a) forskellige vandopløselige stivelsesderivater.

Hydroxyalkyletherne skal have en Drage-viskositet - bestemt i vandig opløsning ved 65°C og 25 vægt% faststofindhold - i intervallet fra 40 til 200 mPa · s.

DK 156171 B

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til fremstilling af klæbemidler på basis af stivelsesderivater samt deres anvendelse til maskinel etikettering, især af glasflasker, på hurtigtløbende automater.

5 Anvendelsen af stivelses-, dextrin- og kaseinlime til etikettering af glasbeholdere er kendt. Stivelseslime er enkle klæbestofsystemer og tilvejebringer almindeligvis tilklæbninger med god styrke over for udsvedende vand. Til maskinel etikettering er indstillingen af en kombination af talrige egenskaber en tvingende forudsætning. Såvel under forarbejdningstrinet som slutteligt i det etiketterede slutprodukt stilles en lang række krav til klæbemidlet. Ved forarbejdning skal klæbestoffet være i stand til at flyde tilstrækkeligt og samtidigt at besidde tilstrækkelig hæftestyrke til at kunne forarbejdes på de med de hurtigt roterende maskinelementer arbejdende maskiner. Trods tilstrækkelig lav viskositet skal det våde klæbestof besidde en høj begyndelsesklæbekraft som forhindrer en uønsket forskubbelse af den endnu frisk pålimede etiket på modtagerlegemet. Den tørrede etikets klæbekraft bliver derpå under anvendelsen af den etiketterede flaske udsat for talrige belastninger under yderligere indvirkning af fugtighed, som klæbningen skal kunne modstå.

 Til maskinel etikettering er det almindeligvis nødvendigt at indstille bestemte viskositetsintervaller på f. eks. fra ca. 20.000 til 200.000 mPa . s, hvorhos intervaller indtil 100.000 mPa . s og fortrinsvis intervaller mellem ca. 20.00 og 70.00 mPa . s kan være særligt egnede. For ikke at overskride sådanne viskositetsintervaller med stivelseslime, kommer faststofindhold på højst 30 vægt% almindeligvis på tale. På grund af det deraf resulterende høje vandindhold er disse stivelseslime ikke i besiddelse af den ønskelige høje begyndelsesklæbekraft.

De til etikettering hyppigt benyttede kaseinlime udviser ikke de ovenfor skildrede ulemper. I sammenligning med stivelses- og dextrinlime er fremstillingen af kaseinlim - betinget af råstofprisen - dog dyr. Desuden er kasein som dyrisk produkt underkastet visse svingninger i sine egenskaber, således at det er nødvendigt i det mindste delvist at erstatte kasein med andre klæbende substanser med særligt sikkert indstillelige og reproducerbare egenskaber, som tilmed er mere økonomiske end kasein.

På basis af den førnævnte stillede opgave foreslår opfindelsen derfor en hidtil ukendt tottrinsfremgangsmåde til fremstilling af klæbemidler på basis af bestemte udvalgte stivelsesderivater som klæbemiddelhovedkomponent. Produkterne fra fremgangsmåden udviser de ønskede egenskaber, og egner sig især til anvendelse ved maskinel etikettering i hurtigtløbende automater.

Opfindelsen angår derfor en fremgangsmåde til fremstilling af klæbemidler på basis af stivelsesderivater med et indhold af midler til regulering af flydeevnen og eventuelt yderligere, almindelige tilsætningstoffer, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at man

i en opløsning af en i vandig fase opløst polymerforbindelse fra gruppen vandopløselige cellulosederivater, casein og syntetiske polymerer i en mængde fra 0,1 til 10 vægt%, beregnet på det færdige klæbemiddel,

opløser en sådan mængde af en hydroxyalkylether af oxidativt nedbrudt stivelse med en MS mellem 0,01 og 0,1, hvis viskositet i 25 vægt% opløsning ved 65°C ligger i intervallet 40-200 mPa·s (Drage-Rheomat 15), at

det total faststofindhold af det færdige klæbemiddel ligger mellem 30 og 60 vægt% og viskositeten ligger mellem 20.000 og 200.00 mPa·s ved 25°C.

Et væsentligt særkende ved opfindelsen ligger i anvendelsen af bestemte hydroxyalkylethere af oxidativt nedbrudt stivelse. Karakteristisk for denne stivelsesether er dens meget ringe substitution med hydroxyalkylethergrupper, som ligger i inter-

vallet fra 0,01 til 0,1. Som hydroxyalkyletherrester kommer særligt hydroxyethyl- og hydroxypropylrester i betragtning, hvorhos især oxidativt nedbrudte stivelser, der er substitueret med oxypropyletherrester, er betydningsfulde. De vigtigste stivelsesethere har en MS i intervallet fra ca. 0,05 til 0,1.

Hydroxyalkylstivelsesethrene karakteriseres yderligere ved deres viskositet. Egnede er sådanne stivelsesethere, som har en viskositet - bestemt i vandig opløsning i Drage-Rheomat 15 ved 65°C og 25 vægt% faststofindhold - i intervallet fra ca. 40 til 200 mPa·s, især i intervallet fra ca. 50 til 140 mPa·s.

Det er derved muligt kun at anvende en bestemt hydroxyalkylstivelsesether af den nævnte type. Imidlertid kan også flere hydroxyalkylethere af oxidativt nedbrudte stivelser komme til anvendelse, for så vidt de anvendte produkter - ved indbyrdes justering af deres individuelle egenskaber og deres mængdeforhold - tilvejebringer vandige opløsninger med de angivne Drage-viskositetsintervaller.

Vandige opløsninger af disse klæbemiddelkomponenter - de ovenfor definerede stivelsesethere - alene er ganske vist ikke tilstrækkelige til at løse opgaven ifølge opfindelsen. Opfindelsen forudser derfor endvidere med anvendelsen af de tidligere skildrede komponenter af i vandig fase opløste polymerforbindelser, som kan være en eller flere forbindelser fra den følgende gruppe: vandopløselige cellulosederivater, syntetiske vandopløselige polymerer og kasein.

Af afgørende betydning er derved, at det er nødvendigt med en ganske bestemt type af forarbejdninger af disse komponenter ved fremstillingen af klæbemidlerne for at opnå en mulighed for regulering af klæbeegenskaberne i overensstemmelse med den ifølge opfindelsen stillede opgave.

Det er nødvendigt, at de tidligere ifølge opfindelsen definerede, opløselige polymerkomponenter foreligger opløst i den vandige fase, førend hydroxyalkylstivelsesethrene eller væ-

sentlige dele deraf opløses. Det har inden for opfindelsens rammer overraskende vist sig, at ved denne bestemte rækkefølge, d.v.s. opløsning af først bestemte polymerforbindelser og derpå opløsningen af hydroxyalkylstivelsesethrene i den vandige fase indtræder der i den vandige fase af disse polymerforbindelser ganske bestemte strukturforbedrende virkninger. Overholdes den ifølge opfindelsen fastsatte rækkefølge af opløsning, virker den vandige opløsning af bestemte polymerforbindelser viskositetssænkende og/eller forbedrende på flydeegenskaberne. Den hydroxyalkylethersubstituerede stivelsesganske vist i forvejen relativt lave retrogradationstilbøjelighed svækkes yderligere. På interessant måde virker polymerforbindelsen samtidigt almindeligvis også klæbekraftforbedrende og dermed også fuldstændigt i overensstemmelse med den stillede opgave ifølge opfindelsen.

Hydroxyalkyletheren af stivelse foreligger i det færdige klæbemiddel i mængder på ca. 15 til 50 vægt%, hvorhos vægtintervallet fortrinsvis er fra ca. 25 til 40 vægt% - med henblik på det færdige klæbemiddel. Heroverfor anvendes ifølge opfindelsen komponenten fra den bestemte gruppe af vandopløselige polymerforbindelser på hensigtsmæssig måde i ringere mængder. Fortrinsvis ligger mængdeforholdene i intervallet fra ca. 0,1 til 10 vægt%, især i intervallet fra 0,5 til 6 vægt% - også her med henblik på det færdige klæbemiddels vægt. I særtilfælde kan det ganske vist være muligt også at anvende større mængder, f.eks. indtil 20 eller også 25 vægt%.

Til en undergruppe af de vandopløselige polymerforbindelser hører vandopløselige, syntetiske polymerer, såsom homo- og/eller copolymerisater, som indeholder vinylalkohol- og/eller vinylpyrrolidon- og/eller acrylamid- og/eller substituerede acrylamidgrupper. Egnede er imidlertid også homo- og/eller copolymerisater af acrylsyre henholdsvis meth(acrylsyre eller vandopløselige salte af disse syrer. I enkeltheder skal her som syntetiske vandopløselige polymerer eksempelvis nævnes

polyvinylalkohol, med en forsæbningsgrad på ca. 70 til 98% og en viskositet på fra 2 til 100 mPa·s, fortrinsvis 4 til 18

mPa·s af den 4%-ige vandige opløsning, polyvinylpyrrolidon, polyvinylpyrrolidoncopolymerer med vinylacetat og vinylaurat, polyacrylamid, acrylamidcopolymerer med (meth)acrylamid, N-methylolacrylamid, N-ethylacrylamid, N-propylacrylamid, N-butylacrylamid, dimethylaminoethyl(meth)acrylat, acrylsyre, (meth)acrylsyre, acrylnitril, acrylsyremethyl- og -ethylester, (meth)acrylsyremethylester, polyacrylsyre, acrylsyrecopolymerer med acrylnitril samt acrylsyremethyl- og -ethylester, henholdsvis deres alkali- og ammoniumsalte.

10

Vægtforholdet mellem den vandopløselige, syntetiske polymer og hydroxyalkylstivelsesetheren ligger sædvanligvis i intervallet fra 1:2 til 1:50, selv om mindre mængder af de vandopløselige syntetiske polymerer i særtilfælde kan komme til anvendelse.

15

Til en ydeligere undergruppe af vandopløselige polymerforbindelser hører vandopløselige cellulosederivater. Som vandopløselige cellulosederivater kommer især carboxymethylcellulose, hydroxyalkylcelluloser og/eller blandingsethere af de nævnte cellulosederivater henholdsvis deres vandopløselige salte i betragtning. Enkeltvis skal nævnes carboxymethylcellulose og dens vandopløselige salte, hydroxyethylcellulose og/eller hydroxypropylcellulose, blandingsethere af cellulose, såsom methylhydroxyethylcellulose, methylhydroxypropylcellulose og/eller carboxymethylmethylcellulose henholdsvis deres vandopløselige salte.

20

25

30

Cellulosederivaterne er celluloseethere med substitutionsgrader almindeligvis i intervallet fra 0,1 til 3. Foretrukket er sådanne cellulosederivater, hvis viskositet- 2 vægt%-ig opløsning ved normal temperatur - ligger mellem 200 og 5000 mPa·s, og som har et flokkulationspunkt over 60°C, fortrinsvis over 80°C.

35

Også her ligger vægtforholdet mellem den vandopløselige, syntetiske polymer og hydroxyalkylstivelsesetheren i intervallet mellem 1:50, hvorhos imidlertid også her i særtilfælde mindre mængder kan komme på tale.

Til en tredje undergruppe af de vandopløselige polymerforbindelser hører kasein. I forhold til almindelige kaseinklæbestoffer udmærker de ifølge opfindelsen fremstillelige klæbestofblandinger sig ved deres forholdsvis meget mindre indhold af kasein. Det foretrukne vægtforhold mellem kasein og hydroxyalkylstivelsesether skal fortrinsvis ligge i intervallet fra ca. 1:15 til 1:2. Desuden skal klæbestofblandingsens kaseinindhold fortrinsvis ligge i intervallet fra ca. 0,1 til 10 vægt%, især 1 til 10 vægt% - beregnet på det færdige klæbemiddel.

10

På i og for sig kendt måde kan flydeevnen reguleres ved tilsætning af bestemte vandopløselige lavmolekylære midler, som tilvejebringer flydende tilstand. Kendt er det her især at sætte urinstof, thiourinstof og/eller dicyandiamid til stivelsesklæbestoffet, men også tilsætningen af uorganiske eller organiske salte, såsom halogenider, nitrater, sulfater, aceta-ter, citrater eller tartrater virker viskositetsregulerende. I denne sammenhæng henvises f.eks. til "Fette, Seifen, Anstrichsmittel", 1965, 845 til 847, H. Hardert "Veränderung der Fliessfähigkeit von Klebelösungen und Klebstoffhaltigen Bindemitteln" og til "Handbuch der Stärke" V-1, R. Köhler, Stärkeklebestoffe forlag Paul Parey, 1971, side 35 til 37. Det er kendt, at tilsætning af sådanne lavmolekylære midler, som tilvejebringer flydende tilstand, både virker viskositetssænkende og også kan påvirke andre rheologiske egenskaber gunstigt. Samtidigt svækkes også stivelssklæbestoffets uønskede retrogradationstilbøjelighed.

25

De kendte lavmolekylære midler til regulering af flydeevnen og især passende uorganiske salte, urinstof, thiourinstof og/eller dicyandiamid tilsættes hensigtsmæssigt i mængder fra ca. 2 til 20 vægt%, fortrinsvis 5 til 12 vægt% beregnet på det færdige klæbemiddel.

30

Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan yderligere, almindelige hjælpestoffer foreligge i klæbemidlerne. Nævnes skal befugtningsmidler, henholdsvis befugtningshjælpemidler, afskumningsmidler og konserveringsmidler, fyldstoffer og tilsvaren-

35

de. Sådanne almindelige tilsætningsstoffer kan f.eks. ligeledes foreligge i mængder på fra ca. 0,3 til 20 vægt% - beregnet på det færdige klæbemiddel.

5 Faktisk er klæbemidlerne, der kan fremstilles ifølge opfindelsen, selv ved høje faststofindhold indtil ca. 60 vægt% godt flydende, stivelsesderivaternes retrogradationstilbøjelighed er stærkt undertrykt, viskositeten ligger forholdsmæssigt lavt og kan oven i købet indstilles på forud bestemte
10 værdier. Samtidigt er disse stofblandingers klæbeevne imidlertid høj. Her foreligger altså en optimal kombination af stofegenskaber inden for opfindelsens område.

Det samlede faststofindhold i klæbemidlerne fremstillet ifølge
15 opfindelsen ligger fortrinsvis i intervallet fra ca. 30 til 60 vægt%. De færdige klæbemidlers, henholdsvis limes viskositet ligger almindeligvis i intervallet fra ca. 20.000 til 200.00 mPa·s, især i intervallet fra ca. 20.000 til 100.000 mPa·s ved 25°C efter Brookfield.

20 Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen til fremstilling af de hidtil ukendte klæbemidler kan de nævnte hjælpestoffer såvel tilsættes ved det første trin (foropløsning), som også ved det andet trin (opløsning af hydroxyalkylstivelsesether)). Det er
25 vigtigt, at man går frem efter den angivne to-trins-oppløsningsmetode for at opnå en i viskositet til maskinel etikettering acceptabel og samtidigt tilstrækkelig klæbekraftig lim. Hvis alle limens bestanddele opløses samtidigt i en et-trins-fremgangsmåde, resulterer det i et produkt med væsentligt højere viskositet, henholdsvis et inhomogent eller dårligt flydende produkt, der ikke egner sig til maskinel etikettering.
30

Inden for rammerne af fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan
35 det være hensigtsmæssigt, ved opvarmning af klæbemidlerne til temperaturer over 70 til ca. 90°C at opløse eventuelt foreliggende yderligere stivelsesderivater, henholdsvis naturlig stivelse eller kun let nedbrudt stivelse. Dette kan resultere

i et klæbemiddel, der foruden meget god lagerstabilitet udviser en særligt gunstig flydeegenskab.

5 Klæbemidlerne, der kan fremstilles ifølge opfindelsen, besidder stofegenskaber, som hidtil kun har kunnet opnås ved klæbemidler med et overvejende indhold af kasein. Opfindelsen gør det derved muligt under bevaring af almindelig kaseinetiketteringsklæbemidlers karakteristiske og ønskede egenskaber fuldstændigt eller overvejende at give afkald på anvendelsen af
10 kasein.

De efterfølgende nærmere beskrevne klæbemidler blev fremstillet i et 1000 ml bægerglas udstyret med en omrører, som ved hjælp af et vandbad kunne opvarmes og eventuelt nedkøles. Det
15 i eksemplerne anvendte vand havde 16°H.

Eksempel 1

I 79 g vand (16°H) fordeltes 39,2 g urinstof og 19,6 g kasein.
20 Efter tilsætning af 0,3 g 1,2-benzisothiazolin-3-on og 1 g antiskumningsmiddel (på basis af fedtalkohol) opvarmedes i vandbad til 80°C under omrøring. Derpå tilsattes 1,0 g borax, og der blev omrørt yderligere 10 minutter ved 80°C, indtil en fuldstændig opløsning af kaseinet var indtruffet.

25 Man lod præparatet køle til 40°C og erstattede fordampet vand.

I et yderligere fremstillingstrin blev derpå efter tilsætning af 100 g vand irørt 20 g majsstivelse og 30 g af en kationisk stivelsesethers omsætningsprodukt med 3-chlor-2-hydroxypropyltrimethylammoniumchlorid, D3 = 0,03 og 150 g hydroxypropyl-
30 ether af oxideret kartoffelstivelse MS = 0,08, viskositet af en 20% opløsning 30 mPa·s ved 65°C efter Drage, tilsvarende viskositet af 25 vægt% opløsning 58 mPa·s ved 65°C. Denne suspension blev derpå ved hjælp af et vandbad opvarmet til 75°C
35 under vedvarende omrøring. Efter at have været holdt ved denne temperatur i 10 minutter, afkøledes til 40°C, og 10 g saccharose tilsattes. Den færdige klæbemiddelopløsning blev derpå

ved vandtilsætning indstillet på et faststofindhold på 47,5%, som blev målt ved hjælp af et refraktometer.

5 Produktet havde ved 25°C en viskositet på 60.000 mPa·s efter Brookfield.

Med dette klæbestof blev i 4 timer på en højtydende etiketteringsautomat ved en hastighed på 45.000 flasker pr. time etiketteret fugtige, ca. 6°C varme ølflasker (Euro-form),
10 hvorved mave- og brystetiketter blev anbragt. Limforsyningen skete ved hjælp af en pumpe, limtemperaturen udgjorde 29°C efter at have forladt den forudliggende varmestation. Der blev praktisk taget ikke iagttaget forskubbe af etiketterne og heller ingen senere afskalning.

15

Eksempel 2.

Til et forlag på 92,5 g vand tilsattes under omrøring 54,94 g urinstof, 1,15 g borax og 22,96 g kasein. Desuden tilsattes
20 1,15 g afskumningsmiddel på basis af fedtalkohol og 0,3 g 1,2-benzisothiazolon-3-on. Efter at være blevet opvarmet til 80°C, blev det holdt ved denne temperatur i 20 minutter.

Efter afkøling til 40°C blev det fordampede vand erstattet
25 (84 g vand) og 120 g majsstivelse og 115 g hydroxypropyl-ether af en oxideret kartoffelstivelse (eksempel 1) blev rørt i. Efter omrøring ved 70°C i 15 minutter blev yderligere 83 g vand tilsat.

30 Det dannede klæbestofprodukt havde ved 25°C en viskositet på 80.000 mPa · s efter Brookfield. Det blev anvendt til maskinel etikettering af 15°C varme og fugtige flasker. Limen havde efter at have forladt varmestationen en temperatur på 32°C.

35

Sammenligningsforsøg A.

De samme råstofmængder som i eksempel 2 blev anvendt, dog
tilsattes i det foreliggende vand efter hinanden under om-
røring majsstivelsen, urinstoffet, boraxen, hydroxypropyl-
etheren, den oxiderede kartoffelstivelse, kaseinet og af-
skumningsmidlet samt konserveringsmidlet.

Efter omrøring ved 80°C i 30 minutter lod man afkøle.

Der opnåedes et produkt, som ved stuetemperatur var
tyktflydende pastaformet og havde en viskositet ved
25°C på over 1.000.000 mPa · s efter Brookfield.

Dette produkt var kun vanskeligt anvendeligt som klæ-
bestof på grund af konsistensen. En anvendelse på eti-
ketteringsmaskiner var ikke mulig. Hvis en til maskinel på-
smøring egnet viskositet blev indstillet ved fortynding
med vand, var klæbeevnen utilstrækkelig.

Sammenligningsforsøg B.

Et præparat blev fremstillet ved i følgende rækkefølge
at blande (omrøring ved 75°C): 100 g vand, 50 g urinstof,
59 g kationisk stivelse, 176 g hydroxypropylether af den
oxiderede kartoffelstivelse ifølge eksempel 1, 1 g afskum-
ningsmiddel på mineraloliebasis, 0,2 g benzisothiazolin-
3-on, 106 g vand og 12 g sukker.

Efter afkøling til 40°C blev 120 g af en 50 vægt%-ig van-
dig opløsning af den samme middelhøgende kartoffel-gul
dextrin tilsat. Det resulterende produkt var efter 7 dages
lagring stærkt geleret og havde efter kraftig omrøring en
viskositet på over 1.500.000 mPa · s ved 25°C efter Brook-
field.

På grund af konsistensen var produktet ikke egnet til maski-
nel etikettering.

Eksempel 3.

Under omrøring blev 100 g koldt vand tilsat:
30,0 g 40 vægt%-ig opløsning af polyvinylalkohol (forsæb-
ningsgrad ca. 88 mol%, viskositet af en 4%-ig opløsning:

5

4 mPa.s ved 20°C efter DIN 53015), 22,9 g majsstivelse, 6,5 g
kationisk kartoffelstivelsesether (omsætningsprodukt med 3-
chlor-2-hydroxypropyl-trimethylammoniumchlorid, DS = 0,03),
25 g urinstof, 88 g hydroxypropylether af en oxideret kar-
toffelstivelse ifølge eksempel 1 og 1 g af et afskumnings-
middel på basis af mineralolie. Efter homogenisering blev
der i 15 minutter opvarmet til 80°C, og efter afkøling til
50°C tilsattes 0,1 g 1,2 benzizothiazolin-3-on.

15

Det således opnåede produkt havde ved 25°C en viskositet på
ca. 60.000 mPa · s efter Brookfield og egnede sig til maski-
nel etikettering af kolde og varme flasker på hurtigtløbende
automater. I iagttagelsestidsrummet på 3 måneder blev ingen
separation (faseadskillelse) af produktet fastslået.

20

Til sammenligning gennemførtes derpå stivelsesoplukningen
uden anvendelse af polyvinylalkohol - som tidligere beskree-
vet - og efter afkøling til 50°C blev polyvinylalkoholopløs-
ningen rørt i. Den fremkomne opløsning (80.000 mPa · s)
skilte efter tre dages henstand.

25

Eksempel 4 .

Under omrøring blev 172 g vand tilsat 48 g af en 16 vægt%-ig
opløsning af polyakrylamid, 50 g urinstof, 59 g kationisk
kartoffelstivelsesether, 176 g hydroxypropylether af oxide-
ret kartoffelstivelse (se eksempel 3) og 2 g af et i hande-
len almindeligt forekommende afskumingsmiddel på silikone-
basis og opvarmet til 80°C efter homogenisering. Efter omrøring i
10 minutter afkøledes til 40°C og 0,3 g 1,2-benzisothiazolin-
3-on og 30 g naturlig kartoffelstivelse tilsattes. Det re-

35

sulterende produkt havde ved 25°C en viskositet på ca. 70.000 mPa · s og egnede sig specielt til etikettering med højt omdrejningstal af varme flasker på automater med limpumpe og opvarmning.

5

Til sammenligning blev stivelsesoplukningen derpå gennemført som tidligere beskrevet, og efter afkøling til 40°C tilsattes polyakrylamidopløsningen. Den således opnåede opløsning havde en viskositet på 180.000 mPa · s (ved ellers fuldstændig samme kemiske sammensætning) og havde en lang og sej struktur. Den var fuldstændig uegnet til anvendelse på etiketteringsmaskiner.

10

Eksempel 5.

15

Under vedvarende omrøring blev 3 g methylhydroxypropylcellulose (substitutionsgrad: 19 - 24 vægt% methoxygrupper og 4 - 12 vægt% hydroxypropylgrupper; viskositet af en 2 vægt%-ig vandig opløsning ca. 15.000 mPa · s efter Brookfield RTV, 20 UpM) i kold tildstand opløst i 153,5 g vand. Efter at sammensætningen var blevet homogen tilsattes efter hinanden 22,9 g majsstivelse, 6,5 g af en kationisk stivelsesether (omsætningsprodukt med 3-chlor-2-hydroxypropyltrimethylammoniumchlorid, DS = 0,03), 25 g urinstof, 88 g hydroxypropylether af oxideret kartoffelstivelse ifølge eksempel 1 og 1 g af et i handelen almindeligt forekommende afskumningsmiddel på silikonebasis rørt i og homogent fordelt. Efter opvarmning til 70-80°C omrørtes i 15 minutter, derpå afkøledes til ca. 40-50°C, og 0,1 g 1,2-benzisothiazolon-3-on og manglende vand indtil 300 g netto tilsattes.

20

25

30

35

Det således opnåede produkt havde ved 30°C en viskositet på ca. 40.000 mPa · s efter Brookfield. Det egnede sig til etikettering af kolde og varme flasker på hurtigtløbende automater, som var udstyret med limpumpe og varme-station.

Eksempel 6.

Under vedvarende omrøring blev til 307 g vand sat 6 g carb-
oxymethylcellulose (substitutionsgrad: 27 - 29 vægt% methoxy-
5 grupper, 2-5 vægt% carboxymethylgrupper; viskositet af den
2 vægt%-ige vandige opløsning ved 20°C: 2.000 mPa · s efter
Brookfield RVT, 20 UpM), 45,8 g majsstivelse, 13 g kationisk
stivelsesether (se eksempel 1), 176 g hydroxypropylether af
den oxiderede kartoffelstivelse (se eksempel 1) og 2 g af et
10 i handelen almindeligt forekommende afskumningsmiddel på mi-
neraloliebasis og omrørt indtil carboxymethylmethylcellulo-
sen var fuldstændigt opløst. De andre ovenfor anførte stof-
blev herved suspenderet. Nu fulgte tilsætning af 40 g urin-
stof og 10 g natriumnitrat, som ligeledes opløstes under om-
15 ring.

Efter opvarmning til 80°C og omrøring i 20 minutter blev
sammensætningen afkølet til 40°C og tilsat 0,2 g 1,2-benz=
isothiazolin-3-on og vand indtil 600 g netto.

20 Det resulterende produkt havde ved 20°C en viskositet på
80.000 mPa · s efter Brookfield og udmærkede sig ved en høj
lagerstabilitet. Det egnede sig til maskinel etikettering af
kolde og varme flasker på hurtigtløbende automater
med limpumpe uden opvarmning.

25 Til sammenligning blev stivelsesoplukningen dernæst gen-
nemført - som tidligere beskrevet - og efter afkøling til
50°C blev den endnu manglende mængde carboxymethylmethyl-
cellulose rørt i. Det resulterede i en masse, som i løbet
30 af få dage blev stadigt mere sej og efter en uge blev
inhomogen.

Eksempel 7.

35 59 g kationisk kartoffelstivelsesether ifølge eksempel 1,
30 g polyvinylpyrrolidon (molvægt ca. 40.000), 176 g hydroxy-

propylether af den oxiderede kartoffelstivelse ifølge eksempel 1 blev i kold tilstand under omrøring, homogent fordelt i 190 g vand og omrørt, indtil polyvinylpyrrolidonen var opløst. De andre bestanddele var ganske vist homogent fordelt, men forblev suspenderede i uopløst form. Efter tilsætning af 2 g af et i handelen almindeligt forekommende afskumningsmiddel på basis af mineralolie blev der opvarmet i 20 minutter til 90-95°C. Under afkølingsfasen til ca. 50°C tilsattes portionsvist 40 g urinstof, 10 g sukker og 0,6 g 1,2-benzisothiazolin-3-on.

Det således opnåede produkt blev efter afkøling til 30°C indstillet på et refraktometrisk faststofindhold på 46,5% ved tilsætning af en 20%-ig urinstofopløsning og havde derpå en viskositet på ca. 35.000 mPa · s efter Brookfield ved 20°C. Det var særligt egnet til etikettering med højt omdrejningstal af moderat kolde (15-20°C) og varme flasker på automater med limpumpe, men uden yderligere opvarmningsmulighed.

P a t e n t k r a v .

1. Fremgangsmåde til fremstilling af klæbemidler på basis af stivelsesderivater med et indhold af midler til regulering af flydeevnen og eventuelt yderligere, almindelige tilsætningsstoffer, k e n d e t e g n e t ved, at man i en opløsning af en i vandig fase opløst polymerforbindelse fra gruppen vandopløselige cellulosederivater, kasein og syntetiske polymerer i en mængde fra 0,1 til 10 vægt%, beregnet på det færdige klæbemiddel, opløser en sådan mængde af en hydroxyalkylether af oxidativt nedbrudt stivelse med en MS mellem 0,01 og 0,1, hvis viskositet i 25 vægt% opløsning ved 65°C ligger i intervallet 40-200 mPa·s (Drage-Rheomat 15), at det total faststofindhold af det færdige klæbemiddel ligger mellem 30 og 60 vægt% og viskositeten ligger mellem 20.000 og 200.00 mPa·s ved 25°C.

2. Fremgangsmåde til fremstilling af midler ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at man som i vandig fase opløste polymerforbindelser anvender homo- og/eller copolymerisater af vinylalkohol, vinylpyrrolidon, eventuelt substitueret acrylamid og/eller (meth)acrylsyre eller deres vandopløselige salte, hydroxyalkylcellulose og/eller deres blandingsethere.

3. Fremgangsmåde til fremstilling af klæbemidler ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at man som kendte lavmolekylære midler til regulering af flydeevnen anvender urinstof, thiourinstof, dicyandiamid, til dette anvendelsesformål sædvanlige uorganiske og/eller organiske vandopløselige salte i mængder fra 2 til 20 vægt%, fortrinsvis fra 5 til 12 vægt%, beregnet på det færdige klæbemiddel.

4. Anvendelse af klæbemidlerne ifølge krav 1-3 til maskinel etikettering af glasvarer, især til etikettering af flasker.