



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **226 581 A1**4(51) C 09 J 3/06
C 09 J 3/16**AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 09 J / 267 371 4	(22)	18.09.84	(44)	28.08.85
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71) VEB Forschungszentrum Verpackung, 8017 Dresden, Reisstraße 42, DD

(72) Bohlmann, Achim, Dr. rer. nat., DD

(54) Modifizierter Stärkeklebstoff

(57) Die Erfindung betrifft einen modifizierten Stärkeklebstoff für die wasserfeste Verklebung von Papier und Karton und dgl. Sie bezweckt die Vermeidung eines gesundheitsschädigenden Einflusses bei Verarbeitbarkeit auf für wäßrige Systeme üblichen Maschinen, indem der Austritt von Formaldehyd vermieden wird. Dies wird erreicht, indem ein Gemisch, bestehend aus 5 bis 99,5 Masse-% Stärke und 95 bis 0,5 Masse-% eines Kondensationsproduktes aus 1 Mol Cydohexanon und 0,8 bis 3 Mol Formaldehyd zu einem Anteil von 15 bis 85 Masse-% in Wasser dispergiert ist.

Dresden, den 6.8.1984

44-Ho/bi - P 53

Modifizierter Stärkeklebstoff

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft einen modifizierten Stärkeklebstoff für die wasserfeste Verklebung von Papier und Karton und dgl.

5 Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Eine Erhöhung der mechanischen Festigkeit, wie sie z.B. notwendig ist in der Wellenbahn von Wellpappe, wird erzielt durch Imprägnieren des Wellenmaterials oder durch Verkleben von zwei Bahnen untereinander. Dabei wird verlangt, daß die Klebeverbindungen auch bei einer hohen relativen Luftfeuchtigkeit die erhöhte mechanische Festigkeit gewährleisten. Von Wellpappe wird weiterhin verlangt, daß die Klebeverbindungen der Wellenbahn mit den Deckbahnen auch bei Wassereinwirkung erhalten bleibt. Schließlich sollen die Klebeverbindungen in den üblichen Maschinen, die für die Anwendung wäßriger Systeme ausgelegt sind, ausführbar sein.

Bekannt ist der Einsatz von Klebstoffen auf Basis synthetischer Polymere unter Zusatz verschiedener Harze oder auf Basis von harzverstärkten Leimen.

20 Aus DE-OS 1800834 ist ein Wellpappenklebemittel, bestehend aus 10 bis 40 Masse% Stärkefeststoff und einem Zusatz von 2 bis 25 Teilen Harnstoff-Formaldehyd- oder Melamin-Formaldehyd-Harz auf 100 Teile Stärke mit einem pH-Wert von 8 bis 13, einem Gelierungspunkt von 57 bis 71° C und einer Stein-Hall-Viskosität

von 15 bis 60 Sekunden bekannt. Dabei erfolgt die pH-Einstellung und der Abbruch der Reaktion durch den Zusatz geringer Mengen von Alaun oder Borax.

Aus DE-OS 2340509 ist bekannt, daß der Stärke während des alkalischen Aufschlusses Harnstoff und Formaldehyd als Umsetzungsprodukt aus beiden Reaktionspartnern hinzugefügt wird, wobei 0,5 bis 1,6 Mol Formaldehyd mit 1 Mol Harnstoff bei Temperaturen von 20 bis 100°C und einem pH $\geq$ 10 reagieren. Der Harnstoff kann bis zu 10 % durch andere mit Formaldehyd kondensierbare Stoffe, wie Phenol, Thioharnstoff, Dicyandiamid oder Melamin ersetzt werden.

USP 3984275 beschreibt eine Stärkeklebstoffkomposition mit einem Feststoffgehalt von 20 bis 65 Masse% bei einem Stärkeanteil von 15 bis 35 Masse%. Hinzugefügt werden 8 bis 12 Masse% EVA-Copolymer, 2 bis 4 Masse% Polyvinylacetat und 0,01 bis 0,2 Masseteile eines wasserresistenten Harzes, bezogen auf Stärke. Als Harze werden angeführt Harnstoff- und Melamin-Formaldehyd-Kondensationsharze, bei denen das Verhältnis Formaldehyd zu Harnstoff 1,5 bis 2,1 beträgt.

Aus USP 4400480 ist eine Klebstoffkomposition für die Herstellung von Wellpappe bekannt, die aus 10 bis 40 Masse% ungelatinierter und gelatinierter Stärke mit einem Alkaligehalt von 0,3 bis 5 Masse%, bezogen auf Stärke bei einem Wassergehalt von 54 bis 89 Masse% und 5 Masse% Borax besteht. Hinzugefügt werden 0,3 bis 10 Masse%, bezogen auf den trockenen Stärkeanteil, wasserlösliches Reaktionsprodukt aus Aceton und Formaldehyd, das bei 20-80°C unter alkalischen Bedingungen bei einem Molverhältnis von 1 Mol Aceton zu 2 bis 5,7 Mol Formaldehyd erzeugt wurde. Unter den Bedingungen verbleibt ein nichtreagierender Anteil von 0,1 bis 2 Masse% Formaldehyd.

Aus USP 4094718 ist ein mit Polyvinylalkohol modifizierter Stärkeklebstoff für die Herstellung von Wellpappe bekannt, der bis 20 Masse% Stärke (ungelatiniert : gelatiniert = 85 % : 15 %) und bis 5 Masse% Polyvinylalkohol enthält. Zu der alkalischen Stärkelösung werden geringe Mengen Borax und 3 bis 7 Masse% eines Harzes aus der Kondensation von Harnstoff/For-

maldehyd, Keton/Formaldehyd, Melamin/Formaldehyd und Resorcinol/Formaldehyd hinzugefügt.

Nachteilig ist bei diesen Lösungen, daß die Klebstoffe nach ihrer Anwendung Formaldehyd abgeben, so daß damit geklebte Gegenstände gesundheitsschädlich sind. Dadurch ist beispielsweise die Anwendung zur Herstellung von Verpackungsmitteln für Lebensmittel nicht möglich.

Ziel der Erfindung

Die Erfindung bezweckt die Schaffung eines Klebstoffes, der bei seiner Anwendung keinen gesundheitsschädigenden Einfluß ausübt, feuchtigkeitsbeständige Verklebungen von Papier sichert und auf üblichen Maschinen, die für die Anwendung wäßriger Systeme ausgelegt sind, verarbeitbar ist.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Erfindung hat die Aufgabe, kein freies Formaldehyd zuzulassen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe gelöst, indem ein Gemisch, bestehend aus 5 bis 99,5 Masse% Stärke und 95 bis 0,5 Masse%, jeweils auf die Gesamtmasse des Gemischs bezogen, eines Kondensationsproduktes aus 1 Mol Cyclohexanon und 0,8 bis 3 Mol Formaldehyd zu einem Anteil von 15 bis 85 Masse%, bezogen auf die Gesamtmasse der Dispersion, in Wasser dispergiert ist. Die Stärke kann aus Kartoffeln oder Getreide z.B. Weizen, Mais oder Roggen oder einer anderen pflanzlichen Stärkequelle gewonnen sein. In weiterer Ausgestaltung der Erfindung sind im Cyclohexanonring des Cyclohexanon-Formaldehydharzes ein oder zwei Wasserstoffatome durch Alkyl-, Allyl-, Aryl-, Alkoxy- oder Arylalkoxy-Gruppen ersetzt. Im Gemisch können auch 0,25 bis 10 Masse% Polyvinylalkohol oder nichtionogene Tenside auf Basis höhermolekularer Polyäthylenglycole oder Alkylpolyglycolether zur Stabilisierung der Dispersion eingesetzt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt das Cyclohexanon-Formaldehydharz im Gemisch mit einem Anteil von 0,5 bis 20 Masse%, bezogen auf die Gesamtmasse des Gemischs vor.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert.

Auf ein Wellenpapier mit einer flächenbezogenen Masse von 125 g/m² wird mittels Walzenauftrag ein Klebstoff mit einer flächenbezogenen Masse von 21 g/m² Feststoff folgender Zusammensetzung aufgetragen:

	Stärke	27 %
	Cyclohexanon-Formaldehydharz: (50%ige Lösung)	4 %
10	Wasser	68 %
	Polyvinylalkohol	1 %

Dieses Papier wird zwischen einem Walzenpaar mit einem gleichen Wellenpapier mit einer flächengezogenen Masse von 125 g/m² zusammengeführt und in einem auf 175°C erhitzten Riffelwalzenpaar gewellt.

Zum Vergleich wurde ein Wellenpapier mit einer flächenbezogenen Masse von 125 g/m² mittels Walzenauftrag mit ca. 20-22 g/m² Feststoff einer reinen Stärke vollflächig beschichtet und mit einem Wellenpapier mit einer flächenbezogenen Masse von 125 g/m² zusammengeführt und in einem auf 175°C erhitzten Riffelwalzenpaar gewellt. Die so hergestellten gewellten Papiere wurden durch Verkleben mit je einer oberen und einer unteren Deckbahn von 175 g/m² zu Wellpappe weiterverarbeitet.

Die erzeugten Wellpappen wiesen folgende Kennwerte auf:

25 Tabelle 1

Kennwert	Reiner Stärkeklebstoff	Modifizierter Stärkeklebstoff
Flachstauchwiderstand K Pa	399	603
Kantenstauchwiderstand N cm ⁻¹	53	72
Knickwiderstand N cm ⁻¹	59	74
30 Berstwiderstand B ₁₀ K Pa	825	900
Durchstoßarbeit J	6,8	7,0

zu Tabelle 1

Kennwert	Reiner Stärkeklebstoff	Modifizierter Stärkeklebstoff
Stauchwiderstand N der Faltschachtel mit einer 5 Grundfläche von 41 x 31 cm berechnet aus dem Kanten- stauchwiderstand	920	1110

Entscheidende Verbesserungen durch den Einsatz des modifizierten Stärkeklebstoffs wurden bei den Kennwerten der Wellpappe

10 - Flachstauchwiderstand

- Kantenstauchwiderstand

erzielt, die eine Einordnung der doublierten Wellpappe in die Wellpappe 5fach nach TGL 3195/02 gestattet. Durch die Doublie-

15 die Einsparung der mittleren Papierbahn möglich.

Neben der Verbesserung der Werkstoffkennwerte der Wellpappe wird durch den erfindungsgemäßen Klebstoff eine wasserbeständige Verbindung erhalten. Es wurden Lamine aus Karton 175 g/m² bei ca. 185°C mit herkömmlicher Stärke und mit modifi-

20 ziertem Stärkeklebstoff hergestellt. Nach dem Konditionieren bei 20°C und 65 % relativer Luftfeuchtigkeit wurden die 15 mm breiten Streifen 1, 5 oder 24 Stunden in Wasser gegeben. Am Ende des Zeitraumes wurden die Lamine mit saugfähigem Papier ausgedrückt, um das überschüssige Wasser zu entfernen. Die

25 Abschälbeständigkeit wurde mittels eines Schälrades entsprechend TGL 29784 ermittelt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in

Tabelle 2

Klebstoff	Schälkraft N·cm ⁻¹ nach Wassereinwirkung		
	1 Stunde	5 Stunden	24 Stunden
1 Stärke	1,0*	Delaminierung des Klebstoff-Filmes	
2 modifizierter Stärkeklebstoff entsprechend 35 Erfindung	1,45*	1,09*	0,94*

*beim Laminat erfolgte Aufspaltung im Karton bei unbeschädigter Klebeverbindung

Der modifizierte Stärkeklebstoff, der Cyclohexanon-Formaldehyd-kondensatharz enthielt, ergab somit Bindungen, die auch nach 5 24stündiger Wassereinwirkung eine höhere Festigkeit aufwiesen als die Spaltfestigkeit des Kartons, während die mit Stärke hergestellten Lamine durch längere Wassereinwirkung aufspalteten.

Eine Untersuchung der Feuchtigkeitsbeständigkeit von Faltschachteln aus doublierter Wellpappe bei Einsatz von herkömmlichen 10 Stärkeklebstoff mit modifiziertem Stärkeklebstoff für die Laminierung der Wellenbahn ergab hinsichtlich des Stauchwiderstandes die in Tabelle 3 angeführten Ergebnisse.

Tabelle 3

15	Prüfbedingungen	Stauchwiderstand in N	
		Wellpappe laminiert mit herkömmlichem Stärkeklebstoff Faltschachtel 304 x 253 x 171	Wellpappe laminiert mit modifiziertem Stärkeklebstoff Faltschachtel 320 x 190 x 180
20	Ausgangswert bei 20°C und 65 % rel. Luftfeuchte	2365	2430
	Lagerung bei 20°C und 90 % rel. Luftfeuchte		
25	2 Stunden	1765	1845
	6 Stunden	1422	1600
	8 Stunden	1104	1615

Die Faltschachteln aus Wellpappe mit einer Wellenbahn, die mit 30 dem modifizierten Stärkeklebstoff laminiert wurde, streben mit zunehmender Lagerungszeit bei erhöhter Luftfeuchtigkeit einen Endwert des Stauchwiderstandes an, der ca. 65 % des Ausgangswertes bei Normalbedingungen von 20°C und 65 % relativer Luftfeuchte beträgt.

35 Bei vergleichsweise hergestellten Faltschachteln aus Wellpappe

mit einer Wellenbahn, die mit herkömmlichen Stärkeklebstoff laminiert wurde, sinkt der Stauchwiderstand bei zunehmender Lagerzeit bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 90 % kontinuierlich, so daß deren Schutzwirkung unter diesen Bedingungen 5 abnimmt. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Wellpappe stellt somit einen Verpackungswerkstoff speziell für den Export in Ländern mit tropischem Klima dar.

Reizende und toxische flüchtige Bestandteile wie bei der Verwendung von Resorcin, Harnstoff, Melamin und Aceton mit Formaldehyd 10 wurden vermieden, wodurch keine zusätzliche Belastung der der Maschine umgebenden Luft eintritt.

Patentansprüche

1. Modifizierter Stärkeklebstoff für die wasserfeste Verklebung von Papier, Karton und dgl., dadurch gekennzeichnet, daß ein Gemisch, bestehend aus 5 bis 99,5 Masse% Stärke und 95 bis 0,5 Masse%, jeweils auf die Gesamtmasse des Gemisches bezogen, eines Kondensationsproduktes aus 1 Mol Cyclohexanon und 0,8 bis 3 Mol Formaldehyd zu einem Anteil von 15 bis 85 Masse%, bezogen auf die Gesamtmasse der Dispersion, in Wasser dispergiert ist.
- 10 2. Modifizierter Stärkeklebstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im Cyclohexanonring des Cyclohexanon-Formaldehydharzes ein oder zwei Wasserstoffatome durch Alkyl-, Allyl-, Aryl-, Alkoxy- oder Aryloxy-Gruppen ersetzt sind.
- 15 3. Modifizierter Stärkeklebstoff nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich 0,25 bis 10 Masse% eines stabilisierenden Dispersionsmittels, z.B. Polyvinylalkohol, höhermolekulare Polyethylenglycole oder Alkylpolyglycolether, bezogen auf die Gesamtmasse der Dispersion ohne das stabilisierende Dispersionsmittel enthalten sind.
- 20 4. Modifizierter Stärkeklebstoff nach Anspruch 1 oder 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Cyclohexanon-Formaldehydharz im Gemisch mit einem Anteil von 0,5 bis 25 Masse%, bezogen auf die Gesamtmasse des Gemisches, vorliegt.