



(10) **DE 10 2012 218 108 A1** 2014.04.10

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2012 218 108.3**

(22) Anmeldetag: **04.10.2012**

(43) Offenlegungstag: **10.04.2014**

(51) Int Cl.: **C09D 133/06** (2006.01)

C09D 125/04 (2006.01)

(71) Anmelder:

Evonik Industries AG, 45128, Essen, DE

(72) Erfinder:

**Hermes, Florian, Dr., 60318, Frankfurt, DE; Sturm,
Dominik, 64560, Riedstadt, DE; Golditz, Christian,
63628, Bad Soden-Salmünster, DE; Wicke,**

**Michael, 64342, Seeheim-Jugenheim, DE; Jung,
Herbert, 63791, Karlstein, DE; Hartmann, Jürgen,
64295, Darmstadt, DE; Keller, Bruno, Dr., 55263,
Wackernheim, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Wässrige Bindemittel für Heißsiegelanwendungen**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft wässrige Bindemittel und daraus hergestellte Heißsiegellacke für heißsiegelbare Beschichtungen, welche ohne Einsatz eines Primers auf Aluminium haften, eine gute Siegelbarkeit der beschichteten Aluminiumfolie gegen PS und/oder PVC ermöglichen und sich weiterhin durch eine gute Blockfestigkeit auch bei Temperaturen über 40 °C auszeichnen.

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft wässrige Bindemittel und daraus hergestellte Heisiegellacke für heißsiegelbare Beschichtungen, welche ohne Einsatz eines Primers auf Aluminium haften, eine gute Siegelbarkeit der beschichteten Aluminiumfolie gegen PS und/oder PVC ermöglichen und sich weiterhin durch eine gute Blockfestigkeit auch bei Temperaturen über 40 °C auszeichnen.

[0002] Heisiegelsysteme zur Beschichtung von Aluminiumfolien gegenüber PS-, PVC- oder auch PP-Oberflächen sind bereits seit Jahren etablierte Beschichtungsmittel in der Lebensmittelindustrie. So finden sich solche Heisiegelbeschichtungen auf Yoghurtbecherdeckeln genauso wie auf der Innenseite von Blistern, z.B. für Medikamente. Etablierte Systeme sind zumeist basierend auf organischen Lösungen oder organischen Dispersionen. Schon seit Jahren ist daher die Entwicklung eines wässrigen Heisiegellacks im Interesse der Entwicklung.

Stand der Technik

[0003] US 6,194,514 beschreibt explizit wässrige Zweischichtsysteme bestehend aus einem Primer auf Aluminium sowie einer zweiten Schicht eines wässrigen Bindemittels auf dem getrockneten Primer. Als Primer wird z.B. eine wässrige Poly(meth)acrylat-Dispersion beschrieben, welche aus zwei Copolymerisaten besteht. Eines dieser Copolymerisate enthält dabei 2 bis 10 Gew% glycidyl- oder hydroxylfunktionelle Monomere und das andere Copolymerisat enthält 2 bis 10 Gew% Acryl- oder Itaconsäure. EP 0 417 570 offenbart eine wässrige Copolymer-Dispersion zur Versiegelung oben genannter Materialien. Dieses Copolymerisat besteht zumindest zu 70 Gew% aus Methacrylaten mit C1- bis C4-Alkylestern sowie aus mindestens einem funktionellen Monomer aus der Gruppe der Acrylamide, Methacrylamide, Aminoalkyl-Acrylate oder Aminoalkylmethacrylaten. Diese Systeme zeigen zwar exzellente Heißsiegelfestigkeiten, funktionieren aber ausschließlich als Zweischichtsysteme und benötigen deutlich längere Einbrennzeiten der Lacke als etablierte Lösungsmittel basierte Systeme.

[0004] In DE 3921256 ist eine wässrige Polymerdispersionen als Heißsiegellack beschrieben. Hier werden aus Lsungspolymerisaten unter Zugabe von Wasser und Ammoniak und anschließender destillativen Entfernung des Lösungsmittels Sekundrdispersionen hergestellt. Dieses Verfahren ist sehr aufwendig. Zudem ist es sehr schwierig, die Lösungsmittelreste wirklich vollständig zu entfernen, was insbesondere bei Anwendungen mit Lebensmittelkontakt von Nachteil sein kann.

[0005] EP 0 574 803 beschreibt wässrige Dispersionen für siegelbare Beschichtungen, die zwei Copolymerisate mit Glasübergangstemperaturen von 50 bis 150 °C bzw. von -50 bis 50 °C enthalten. Dabei weist eines der beiden Copolymerisate einen Gehalt an säurefunktionellen Monomeren zwischen 3 und 70 Gew% auf. Diese Systeme weisen jedoch keine gute Kombination aus Block- und Heisiegelnahftfestigkeit auf. Unter der Blockfestigkeit wird dabei die unerwünschte Haftung des Heisiegellacks gegenüber einer zweiten Aluminiumfolie bzw. einer zweiten mit einem Lack beschichteten Aluminiumfolie bei Temperaturen unterhalb der Siegeltemperatur verstanden. Die Blockfestigkeit spielt insbesondere in Bezug auf die Lagerung von beschichteten Aluminiumfolien eine Rolle.

[0006] In WO 2011/017388 wird eine wässrige Dispersionen für heißsiegelbare Beschichtungen, enthaltend ein erstes Copolymer mit einer Glasübergangstemperatur T_g zwischen -60 und 0 °C, sowie 0,2 bis 10 Gew% einer ethylenisch ungesättigten Säure bzw. dessen Anhydrid, beschrieben. Zusätzlich ist ein zweites, hartes Copolymer mit einer Glasübergangstemperatur zwischen 50 und 120 °C enthalten. Auch diese Systeme weisen keine ausreichende Kombination aus Block- und Heisiegelnahftfestigkeit auf.

[0007] US 6,368,707 beschreibt heißsiegelbare Substrate bestehend aus einer Copolymer-Dispersion, in der ein (meth)acrylat-basiertes Polymer mit einer Glasübergangstemperatur von höchstens -10 °C, welche mittels Emulsionspolymerisation hergestellt wurde, mit einem weiteren Copolymer mit einer Glasübergangstemperatur von über 20°C, welches ein wasserlöslich bzw. wasserdispersierbares Copolymer ist, dessen Carboxyl-Gruppen mit einer Basen neutralisiert wurden, enthalten sind. Siegelbarkeit gegen Aluminium wird nicht beschrieben.

Aufgabe

[0008] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es vor dem Hintergrund des Standes der Technik, ein neuartiges Verfahren zur Beschichtung von Aluminiumfolien mit einer wässrigen Bindemitteldispersion als Heißsiegellack und zur Versiegelung der Aluminiumfolie gegen PS oder PVC zu entwickeln.

[0009] Insbesondere war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein entsprechendes Bindemittel zu entwickeln, mit dem Heißsiegelnahtfestigkeiten nach Auftrag ohne Primer von mindestens 5 N/15 mm realisiert werden können.

[0010] Ganz besonders war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zum Heißsiegeln mit wässrigen Dispersionen zur Verfügung zu stellen, welches angemessene Trocknungszeiten und nach dem Siegeln gute Blockfestigkeiten aufweist.

[0011] Darüber hinaus war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zu entwickeln, in dem eine wässrige Bindemitteldispersion verwendet wird, die frei von organischen Lösungsmitteln ist, und die ohne die Verwendung solcher Lösungsmittel hergestellt werden kann. Insbesondere war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine wässrige Bindemitteldispersion zur Verfügung zu stellen, die auch ohne Zusatz von Ammoniak funktioniert.

[0012] Insbesondere war es Aufgabe der Erfindung, dass bei Versiegelung von Aluminium gegen Polystyrol die Bruchstelle auf Seite des Polystyrols liegt.

[0013] Weitere nicht explizit genannte Aufgaben können sich aus der Beschreibung, den Beispielen oder direkt aus dem Stand der Technik ergeben.

Lösung

[0014] Gelöst werden die Aufgaben durch die neuartige Verwendung einer wässrigen Dispersion in einem Heißsiegellack zur Versiegelung von Aluminiumoberflächen gegen Styrol, PET, PLA (Polymilchsäure) oder PVC. Dabei setzt sich der Heißsiegellack zu mindestens 50 Gew%, bevorzugt zu 70 bis 95 Gew% aus dieser wässrigen Dispersion zusammen.

[0015] Die erfindungsgemäß verwendete wässrige Dispersion weist dabei eine erste Polymerphase mit einer Glasübergangstemperatur zwischen -20 und $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, bevorzugt zwischen -10 und $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt zwischen -5 und $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ und eine zweite Polymerphase mit einer Glasübergangstemperatur zwischen 20 und unter $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, bevorzugt zwischen 30 und $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf. Dabei enthält die zweite Polymerphase bezogen auf die Summe beider Polymerphasen 2 bis 10 Gew% mit Methacrylaten copolymerisierbare Säuren enthält.

[0016] Der Heißsiegellack wird vor dem Siegeln bevorzugt einschichtig auf die Aluminiumoberfläche aufgetragen. Die enthaltene wässrige Dispersion enthält dabei bevorzugt zwischen 15 und 64 Gew% Polymer oder Polymere. Diese wiederum weisen bevorzugt zwischen 25 und 78 Gew%, besonders bevorzugt 37 bis 70 Gew%, insbesondere bevorzugt 49 bis 65 Gew% eines Alkylester der Methacrylsäure, bevorzugt zwischen 4 und 40 Gew%, besonders bevorzugt 12 bis 35 Gew% und insbesondere bevorzugt 17 bis 30 Gew% eines Alkylester der Acrylsäure, bevorzugt zwischen 2 und 9 Gew%, besonders bevorzugt 3 bis 8 Gew% einer mit Methacrylaten copolymerisierbaren Säure, bei der es sich bevorzugt um (Meth)acrylsäure handelt, und bevorzugt bis 20 Gew%, besonders bevorzugt 4 bis 20 Gew% und ganz besonders bevorzugt 8 bis 15 Gew% eines weiteren Monomer, das mit (Meth)acrylaten copolymerisierbar ist, jedoch selbst kein (Meth)acrylat ist, und bei dem es sich bevorzugt um Styrol handelt, auf.

[0017] Darüber hinaus können das oder die Polymere in der Dispersion zusätzlich 2 bis 12 Gew%, bevorzugt 3 bis 7 Gew% und besonders bevorzugt 4 bis 6 Gew% eines Alkylesters der (Meth)acrylsäure mit mindestens einer weiteren funktionellen Gruppe enthalten. Bei diesem Alkylester der (Meth)acrylsäure mit mindestens einer weiteren funktionellen Gruppe handelt es sich bevorzugt um Hydroxyethyl(meth)acrylat.

[0018] Die Formulierung (Meth)acrylsäure beschreibt in diesem Zusammenhang Methacrylsäure, Acrylsäure oder eine Mischung aus diesen. Entsprechendes gilt für die Formulierung (Meth)acrylat, welche sowohl Methacrylate als auch Acrylate oder Mischungen dieser umfasst. Die Formulierungen Acrylat bzw. Methacrylat sind dagegen jeweils genau als solche zu verstehen.

[0019] Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung einer wässrigen Dispersion in einem Heißsiegellack, wobei die Polymere in dieser Dispersion in Summe zusammengesetzt sind aus 25 bis 78 Gew %, bevorzugt 37 bis 70 Gew%, besonders bevorzugt 49 und 65 Gew% Methylmethacrylat und/oder Butylmethacrylat, 4 bis 40 Gew%, besonders bevorzugt 12 bis 35 Gew%, insbesondere bevorzugt 17 bis 30 Gew % und, ganz besonders bevorzugt 20 bis 30 Gew% eines C₁-C₄-Alkylesters der Acrylsäure, 3 bis 7 Gew%, bevorzugt 4 bis 6 Gew% eines hydroxyfunktionellen (Meth)acrylats, bei dem es sich insbesondere bevorzugt um Hydroxyethylacrylat handelt, 2 bis 9 Gew%, bevorzugt 5 bis 7 Gew% (Meth)acrylsäure, wobei es sich besonders bevorzugt um eine Mischung aus Acrylsäure und Methacrylsäure handelt, und zu 4 bis 20 Gew%, bevorzugt 8 bis 15 Gew% Styrol.

[0020] Bevorzugt wird die wässrige Dispersion mittels Emulsionspolymerisation hergestellt. Dabei wird eine erste Monomermischung, die zu dem Polymer mit einer Glasübergangstemperatur zwischen -20 und 30 °C führt, vorgelegt und nach Polymerisation dieser Monomermischung wird eine zweite Monomermischung, die zu einem Polymer mit einer Glasübergangstemperatur zwischen 20 und unter 50 °C führt, zugegeben und polymerisiert.

[0021] Besonders bevorzugt enthält die erste Monomermischung dabei die hydroxyfunktionellen (Meth)acrylate und die zweite Monomermischung die mit (Meth)acrylaten copolymerisierbaren Carbonsäuren. Dabei liegt das Gewichtsverhältnis der beiden Monomermischungen zueinander zwischen 1 zu 9 und 8 zu 2.

[0022] Insbesondere kann die zweite Monomermischung unter Zuhilfenahme eines Reglers, vorzugsweise 0, 2 Gew% n-DDM (n-Dodecylmercaptan) bezogen auf Monomer, auspolymerisiert werden.

[0023] Insbesondere wird die Emulsionspolymerisation in wässriger Phase in Gegenwart von an sich bekannten anionischen, kationischen oder nichtionischen Emulgatoren und mindestens eines radikalbildenden Initiators in zweistufiger Reaktion hergestellt. Eine solche Emulsionspolymerisation kann bezüglich der Durchführung beispielsweise in H. Rauch-Puntigam, Th. Völker (Acryl- und Methacrylverbindungen, Springer-Verlag 1967, S. 217-230) nachgelesen werden. Dabei wird die erste Polymerisationsstufe mittels eines Zulaufverfahrens, wobei man zu einer Vorlage aus entionisiertem Wasser und Emulgator in einem geeigneten mit Rührer und Heizung ausgestatteten Reaktionsgefäß, nach Erreichen einer bestimmten Temperatur den Initiator, insbesondere anorganische Peroxide wie Kaliumoder Ammoniumperoxodisulfat (KPS, APS), vorzugsweise in Wasser gelöst, zugibt, durchgeführt. Der Gehalt an Initiator in der Vorlage liegt beispielsweise in einem Bereich zwischen 0,01 Mol% und 2 Mol% bezogen auf die Monomeren des Zulaufs der ersten Stufe.

[0024] Als ionische Emulgatoren, die in Mengen von 0,01 bis 2,0 Gew% bezogen auf die gesamte Monomermenge eingesetzt werden, kommen insbesondere anionische Emulgatoren infrage. Beispiel dafür sind AERO-SOL OT75(R) der Cyanamid BV, REWOPOL SB DO 75 der Evonik Tego Chemie GmbH oder Dowfax 2A1 der Dow Europa SA. Dazu gibt man im Zulaufverfahren über einen gewissen Zeitraum, z.B. innerhalb von 2 Stunden, in erster Stufe das vorstehend charakterisierte Gemisch als Zulauf zu. Zulauf 1 enthält beispielsweise 20 bis 60 Gew% des gesamten Wassers zusammen mit den Monomeren der ersten Stufe.

[0025] Nach Polymerisation der ersten Stufe kann man noch über einen gewissen Zeitraum, beispielsweise über einen Zeitraum von einer Stunde bei erhöhter Temperatur, z. B. bei 80 °C nachrühren. Darauf kann, z.B. auf 30 °C, abgekühlt werden, bevor mit dem Zulauf der zweiten Monomierzusammensetzung begonnen wird. Dieser zweite Zulauf kann beispielsweise über einen Zeitraum von 30 min erfolgen. Es kann danach vorteilhaft sein, die Mischung über einen längeren Zeitraum von beispielsweise 4 Stunden einquellen zu lassen, bevor man auf die zweite Polymerisationstemperatur von z.B. 40 °C erhitzt und erneut Initiatoren zugibt. Hierbei werden bevorzugt Redoxinitiatoren verwendet. Beispiele dafür sind Peroxodisulfate, Dithionite und Eisensulfat. Nach der Zugabe wird eine Exothermie beobachtet, nach deren Erreichen, die Temperatur höher, z.B. auf 80 °C, eingestellt wird. Abschließend wird beispielsweise für 2 Stunden zur Vervollständigung der Polymerisation nachgerührt. Alternativ kann die zweite Polymerisationsstufe gleichfalls als Zulaufpolymerisation, z.B. über einen Zeitraum von 2 Stunden, durchgeführt werden.

[0026] Alternativ zur Verwendung von ionischen Emulgatoren ist auch die Zugabe von 0,01 bis 5,0 Gew% nichtionischer Emulgatoren z. B. ethoxylierter Alkohole oder Methacrylsäureester von Methoxy-polyethylenglycolen, wie beispielsweise Carbowax 550 oder Alkylphenole möglich. Auch ist die Kombination von ionischen und nicht-ionischen Emulgatoren einsetzbar.

[0027] In einer optionalen Verwendung der erfindungsgemäßen Dispersion wird dieser vor der Versiegelung zur Einstellung des pH-Wertes in kleinen Mengen Ammoniak zugesetzt. Mit dieser Ausführungsform kann eine Verbesserung der kolloidalen Stabilität und der Beschichtungseigenschaften erreicht werden.

[0028] In der Regel kann die so hergestellte Dispersion unmittelbar als solche zur Beschichtung eingesetzt werden. In besonderen Fällen können begrenzte Mengen Verdickungsmitteln; Antiblockiermittel oder Filmbildungshilfsmitteln zugesetzt werden. Die Beschichtung kann durch Sprühen, Streichen, Giessen, Tauchen, Rakeln oder Walzen aufgebracht werden. In der Regel erfolgt der Auftrag auf der Aluminiumfolie in einer solcher Dicke, dass beim Trocknen eine Schicht von 2 bis 10 µm gebildet wird.

[0029] Möglich ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen wässrigen Dispersion unter Zusatz einer organischen Lösung aus einem Polymethacrylat, z.B. in Form eines gelösten Suspensionspolymerisats wie z.B. DEGALAN® P 24 der Evonik Industries. Alternativ ist auch die Zugabe von wässrigen Methacrylat-Dispersionen nach EP 0 417 570 A1 wie z. B. DEGALAN® 4032 D der Evonik Industries zu der erfindungsgemäßen Dispersion möglich.

[0030] In einer weiteren Anwendungsmöglichkeit kann auch die getrocknete Beschichtung, die mittels der erfindungsgemäßen Dispersion hergestellt wurde, mit einer Schicht eines Bindemittels nach EP 0 417 570 A1, wie z. B. DEGALAN® 4032 D, zur weiteren Verbesserung der Blockfestigkeit und Wasserfestigkeit beschichtet werden. Diese optionale Anwendung ist jedoch nicht bevorzugt, da mit einem solchen Vorgehen der Vorteil einer einschichtigen Heißsiegelschicht verloren würde und die erfindungsgemäßen Dispersionen bereits zu sehr guten Heißsiegeleigenschaften führen.

[0031] In der Praxis wird die Trocknung der beschichteten Aluminiumfolie zweckmäßig in einen Trockenofen oder in einem kontinuierlich durchlaufenden Trockentunnel, gegebenenfalls bei vermindertem Druck und bei Temperaturen zwischen 100 und 240 °C vorgenommen. Die erforderliche Trockenzeit ist im Allgemeinen umso kürzer, je höher die Trocknungstemperatur liegt und beträgt beispielsweise zwischen 5 sec und 5 min. Gegebenenfalls ist auch ein Mehrfachauftrag möglich. Vorzugsweise eignen sich die wässrigen Dispersionen zum Auftrag auf nicht-poröse, geschlossene Substrat-Oberflächen wie die von Kunststoff-Folien oder insbesondere von Metallfolien, beispielsweise Aluminiumfolien oder Eisen.

[0032] Zum Heißsiegeln muss in der Beschichtung die Glasübergangstemperatur des Poly(meth)acrylats überschritten werden. Die Temperatur der Heißversiegelung muss umso höher über der erforderlichen Siegeltemperatur liegen, je kürzer die Kontaktzeit und umso schlechter die Wärmeleitung durch die Substratschicht ist. Dünne Metallfolien haben eine sehr gute Wärmeleitung und lassen eine Temperatur der Heißsiegelbacken zu, die nur wenig über der Schmelztemperatur des Poly(meth)acrylats liegt, wenn auch in der Praxis im Interesse einer möglichst schnellen Versiegelung meist deutlich höhere Heißsiegeltemperaturen, z.B. von 100 bis 240 °C gewählt werden. Die Glasübergangstemperatur eines Kunststoffsubstrats kann der Heißsiegeltemperatur Grenzen setzen. Um eine Versiegelung hoher Festigkeit zu erreichen, sollte ein Druck beim Heißversiegeln von mindestens 1, vorzugsweise von 3 bis 6 kp/qcm angewendet werden.

[0033] Die Prüfung der Siegelnahtfestigkeit der Heißsiegelproben wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung gemäß DIN 51 221 durchgeführt.

[0034] Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung.

Beispiele

[0035] Herstellvorschriften Beispiele 1–11 sowie Vergleichsbeispiele 1 und 3. Die Durchführung einer Synthese und die Art der verwendeten Einsatzstoffe sind ausführlich anhand von Beispiel 9 beschrieben. Beispiel 9 unterscheidet sich von den Beispielen 1–8, Beispielen 10 und 11 sowie von den Vergleichsbeispielen 1 und 3 in der Monomerzusammensetzung der ersten und zweiten Stufe, welche Tabelle 1 entnommen werden kann, sowie in der Verteilung einiger Einsatzstoffe, die sich wie folgt berechnen: Die Polymerisationen wurden alle zweistufig geführt, dabei wurden jeweils 520 g Monomer auf beide Stufen verteilt. Der Emulgatorgehalt beträgt 0,52%, von dem 52,4% in der ersten Stufe, 47,6 % in der zweiten Stufe eingesetzt werden. Vom Emulgator der ersten Stufe werden dabei 10% in die Reaktorvorlage, 90% in der Emulsion eingesetzt. Die Emulsionen werden jeweils mit einem Wassergehalt von 34 Gew% angesetzt. Als Initiator werden 0,09505 mol% Ammoniumpersulfat (APS) bezogen auf die Monomere der ersten Stufe eingesetzt. Weiterhin werden 0,1062 mol% Initiator bezogen auf die Monomere der zweiten Stufen zu der Emulsion der zweiten Stufe zugesetzt.

Herstellvorschrift Beispiel 9

[0036] In einen 1 Liter Quick-Fit Rundkolben mit Quick-Fit Deckel, Thermometer und Rührer werden 224 g VE-Wasser und 0,19 g Emulgator Rewopol SBDO 75 eingewogen und in einem Wasserbad unter Rühren (150 UpM) auf ca. 80 °C Innentemperatur aufgeheizt. Zur Herstellung der Emulsion der ersten Stufe werden in einer Woulfeschen Flasche 1,70 g Rewopol SBDO 75, 36,40g Hydroxyethylacrylat, 162,0g MMA, 165,6g n-Butylacrylat und 188,0g VE-Wasser eingewogen. Dieses Gemisch wird 5 min gerührt, 1 min ruhen gelassen und dann nochmals 15 min gerührt.

[0037] Die Reaktorvorlage wird auf eine Innentemperatur von 80 °C aufgeheizt und darauf werden 7,0 mL APS (10 gew%ig) zugegeben und für 5 min eingerührt. Für drei Minuten wird die Emulsion mit einer Dosierate von 3,3 g/min dosiert. Dabei kommt es zu einem leichten Temperaturanstieg und die Dosierung wird für 4 min unterbrochen. Nun wird die restliche Emulsion mit einer Dosiergeschwindigkeit von 3,3 g/Min dosiert und nach Abschluss wird 20 min nachgerührt.

[0038] Zur Herstellung der Emulsion für die zweite Stufe werden in einer Woulfeschen Flasche 1,72 g Emulgator Rewopol SBDO 75, 15,6 g Acrylsäure, 31,2 g Styrol, 109,2 g n-Butylmethacrylat und 81 g VE-Wasser eingewogen. Dieses Gemisch wird 5 min gerührt, 1min ruhen gelassen und dann nochmals 15 min gerührt. Dazu werden 3,1 g Ammoniumpersulfat gegeben und kräftig eingerührt.

[0039] Nach Abschluss der Reaktionszeit für die erste Stufe wird die zweite Stufe mit einer Dosierate von 3,3 g/min zudosiert, gefolgt von einer 60 minütigen Nachreaktionszeit. Nach Abkühlen der Dispersion wird diese über ein 150 µm Sieb filtriert.

Herstellvorschrift Vergleichsbeispiel VB2

[0040] Vergleichbeispiel VB2 wurde gemäß Stand der Technik WO2011017388, Beispiel 2 hergestellt.

Verwendetes Folienmaterial

[0041] Weichaluminiumfolien mit einer Dicke von 38 µm sowie PS- und PVC-Folien mit einer Dicke von 500 µm wurden verwendet.

Auftrag der Heißsiegeldispersion im Labor

[0042] Das wässrige Bindemittel wurde mit dem K-Handcoater Nr. 3 aufgezogen.

Trocknung der beschichteten Folien im Labor

[0043] Die Folien wurden direkt nach Applikation des wässrigen Bindemittels für 15 Sekunden bei 180°C im Umluftofen getrocknet.

Heißversiegelung und Ermittlung der Siegelnahtfestigkeit

[0044] Die Versiegelungen wurden einem Heißsiegelgerät der Firma LOWA GmbH versiegelt.

Siegelbedingungen:

Temperatur:	180°C
Druck:	3 bar
Zeit:	1 sec.
Siegelfläche:	10 × 100 mm

[0045] Zur Ermittlung der Siegelnahtfestigkeit wurden Proben in 15 mm breite Streifen geschnitten und mit der Zugprüfmaschine von Instron, Modell Nr. 1195 oder Zwick, Modell Nr. 1454 bei einer Geschwindigkeit von 100 mm/min. gezogen. Es wurde darauf geachtet, dass während des Abzugsversuches die bereits voneinander getrennten Folienteile mit dem noch unbeanspruchten Rest einen Winkel von 90 °C bilden.

Wasserlagerung

[0046] Zur Bestimmung der Wasserbeständigkeit des Lackes werden die gesiegelten Streifen für 48 h in Leitungswasser gelegt, im Anschluss abgetrocknet und darauf wird, wie oben beschrieben, die Heißsiegelfestigkeit bestimmt.

Bestimmung des Blockpunktes:

[0047] Zur Bestimmung des Blockpunktes wird das oben beschriebene Heißsiegelgerät verwendet, bei dem jedoch eine der beheizten Backen durch eine nicht-beheizte Gummibacke ersetzt wurde. Es wurden zwei lackierten Aluminiumstreifen (Vorbereitung wie oben beschrieben) Lack gegen Lack bei einer definierten Temperatur mit einem bar Druck für 30 Sekunden in dem Gerät aneinandergepresst. Der Blockpunkt ist die Temperatur, an dem die Aluminiumstreifen aneinander haften bleiben, wenn nur einer der Streifen festgehalten wird. Bei geringeren Temperaturen reicht das Eigengewicht der Aluminiumstreifen, diese voneinander zu trennen. Es wurde in Abständen von 5 °C gemessen.

Tabelle 1: Zusammensetzungen und Herstellung der Beispiele 1–9

Probe	Anteil Stufe 1 in %	Stufe 1			Stufe 2				
		MMA	n-BA	HEA	BMA	AS	Styrol	n-DDM	TGS
Beispiel 1	50	57	33	10	70	10	20		
Beispiel 2	60	44,5	45,5	10	69,8	10	20	0,2	
Beispiel 3	50	44,5	45,5	10	70	10	20		
Beispiel 4	60	44,5	45,5	10	80	10	10		
Beispiel 5	60	44,5	45,5	10	69,8	10	20		0,2
Beispiel 6	50	48	52		70	10	20		
Beispiel 7	50	48	42	10	70	10	20		
Beispiel 8	30	44,5	45,5	10	70	10	20		
Beispiel 9	70	44,5	45,5	10	70	10	20		

MMA: Methylmethacrylat; n-BA: n-Butylacrylat; HEA: 2-Hydroxyethylacrylat; BMA: n-Butylmethacrylat; AS: Acrylsäure; n-DDM: n-Dodacylmercaptan; TGS: Thioglycolsäure

Tabelle 2: Zusammensetzung und Herstellung der Vergleichsbeispiele 1–3 sowie von Beispiel 10–11

Probe	Anteil Stufe 1 in %	Stufe 1						Stufe 2				
		MMA	BMA	EA	AS	BA	HEA	MMA	BMA	Styrol	EHMA	AS
VB1	50	44,5				45,5	10	70	10		10	10
VB2		siehe WO2011017388, Beispiel 2										
VB3	30	70	20		10			70	10	20		
B10	60	24		66			10	70	10	20		
B11	15	44,5			0	45,5	10	0	70	20	0	10

MMA: Methylmethacrylat; EA: Ethylacrylat; BA: n-Butylacrylat; HEA: 2-Hydroxyethylacrylat; BMA: n-Butylmethacrylat; AS: Acrylsäure; n-DDM: n-Dodacylmercaptan; TGS: Thioglycolsäure; EHMA: Ethylhexylmethacrylat

Tabelle 3: Eigenschaften der hergestellten Bindemittel aus Beispielen 1–11 sowie Vergleichsbeispielen 1–3

Probe	HSF vs PS [N/15 mm]				HSF vs. PVC [N/15 mm]				Blockp. [°C]	Pg	Tg	Tg
			H2O				H2O				Stufe 1	Stufe 2
	Bruch.		Bruch.		Bruch.		Bruch.			[nm]	[°C]	[°C]
B 1	6	PS	nb	nb	<1	teils	nb	nb	50	146	20	41
B 2	8	PS	8	PS	7	Al	8	teils	45	161	0	41
B 3	7	PS	nb	nb	6	Al	nb	nb	45	172	0	41
B 4	7	PS	nb	nb	6	Al	nb	nb	40	145	0	34
B 5	8	PS	8	teils	6	Al	5	teils	45	143	0	41
B 6	2	PS	nb	nb	5	Al	nb	nb	45	150	0	41
B 7	7	PS	nb	nb	5	teils	nb	nb	45	124	5	41
B 8	7	PS	7	PS	2	teils	6	teils	50-55	181	0	41
B 9	8	PS	7	PS	6	Al	4	Al	45	153	0	41
B10	9	PS	6	Al	6	Al	5	Al	40	141	1	41
B11	4	PS	5	PS	1	nb	1	nb	55	263	0	41
VB1	1	PS	nb	nb	1	PVC	nb	nb	55-60	158	0	79
VB2	6	Beide Seiten	7	teils	5	teils	6	teils	<35	78	-15*	56*
VB3	3	Al			1	teils			60	155	43	41

[0048] Mit „*“ markierte Glasübergangstemperaturen wurden aus WO2011017388 übernommen. In der Tabelle sind in der Spalte „HSF“ die gemessenen Heißsiegelfestigkeiten gegen Polystyrol (PS) bzw. Polyvinylchlorid (PVC) angegeben. Die mit „H₂O“ gekennzeichnete Spalte beschreibt die Heißsiegelfestigkeiten nach Wasserlagerung. In der Spalte „Blockp.“ sind die gemessenen Blockpunkte aufgezeigt. „Pg“ beschreibt die Partikelgröße (bestimmt mit dem Gerät Beckmann Coulter LS 13320, angegeben sind die d₅₀-Werte aus der Anzahl-Statistik), Tg (Stufe 1) und Tg (Stufe 2) enthält die rechnerischen Glasübergangstemperaturen der jeweiligen Stufen. Die Berechnung der T_g erfolgt mittels der Fox-Gleichung.

[0049] Beispiele 1–9 und 11 enthalten Dispersionen mit identischen Monomerbausteinen, jedoch deutlich unterschiedlichen Zusammensetzungen innerhalb der einzelnen Stufen und insbesondere deutlich unterschiedlichen Verhältnissen von Stufe 1 zu Stufe 2. Trotz dieser breiten Variationen werden dennoch durchgehende gute Heißsiegelfestigkeiten bei guten Blockfestigkeiten erhalten. Bei Beispiel 11 – mit nur noch geringem Anteil an Stufe 1 – sind überraschenderweise noch gute Festigkeiten gegen PS nach Wasserlagerung zu beobachten. Beispiel 10 zeigt, dass die Verwendung von Butylacrylat nicht zwingend notwendig ist und dieses Monomer zum Beispiel durch Ethylacrylat ersetzt werden kann, sofern die dem Fachmann verständlichen Veränderungen an den Verhältnissen der einzelnen Monomere eingehalten werden. Die Verwendung von Monomeren mit längeren Seitenketten, wie z.B. n-Butylacrylat oder Ethylhexylacrylat lässt jedoch u.a. bessere Wasserbeständigkeiten der Lacke erwarten.

[0050] Vergleichsbeispiel 1 entspricht den Systemen aus dem Stand der Technik gemäß EP 0 574 803 und zeigt keine signifikanten Heißsiegelfestigkeiten.

[0051] Vergleichsbeispiel 2 entspricht Beispiel 2 aus WO2011017388. Die Blockfestigkeit ist lediglich ungenügend.

[0052] Vergleichsbeispiel 3 zeigt nur ungenügende Heißsiegelfestigkeiten. Die Glasübergangstemperatur der ersten Stufe ist zu hoch.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- EP 0417570 [0003]
- DE 3921256 [0004]
- EP 0574803 [0005, 0050]
- WO 2011/017388 [0006]
- US 6368707 [0007]
- EP 0417570 A1 [0029, 0030]
- WO 2011017388 [0040, 0048, 0051]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- ßsigelproben wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung gemäß DIN 51 221 d [0033]

Patentansprüche

1. Verwendung einer wässrigen Dispersion in einem Heißsiegellack zur Versiegelung von Aluminiumoberflächen gegen Styrol, PET, PLA oder PVC, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Heißsiegellack vor dem Siegeln einschichtig auf die Aluminiumoberfläche aufgetragen wird, dass der Heißsiegellack zu mindestens 50 Gew% aus der wässrigen Dispersion besteht, und dass die wässrige Dispersion eine erste Polymerphase mit einer Glasübergangstemperatur zwischen -20 und 30 °C und eine zweite Polymerphase mit einer Glasübergangstemperatur zwischen 20 und unter 50 °C aufweist, wobei die zweite Polymerphase bezogen auf die Summe beider Polymerphasen 2 bis 10 Gew% mit Methacrylaten copolymerisierbare Säuren enthält.
2. Verwendung einer wässrigen Dispersion gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Dispersion aus mindestens zwei Polymerphasen zwischen 15 und 64 Gew% Polymer enthält, die 25 bis 78 Gew% Alkylester der Methacrylsäure, 4 bis 40 Gew% Alkylester der Acrylsäure, 2 bis 9 Gew% mit Methacrylaten copolymerisierbare Säuren und bis 20 Gew% weitere Monomere, die mit (Meth)acrylaten copolymerisierbar sind, jedoch selbst kein (Meth)acrylate sind, aufweisen.
3. Verwendung einer wässrigen Dispersion gemäß Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Polymere in der Dispersion 49 bis 65 Gew% eines Alkylesters der Methacrylsäure, 17 bis 30 Gew% eines Alkylesters der Acrylsäure, 3 bis 8 Gew% (Meth)acrylsäure und 8 bis 15 Gew% Styrol enthalten.
4. Verwendung einer wässrigen Dispersion gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass die erste Polymerphase eine Glasübergangstemperatur zwischen -10 und 25 °C, insbesondere zwischen -5 und 5 °C aufweist und die zweite Polymerphase eine Glasübergangstemperatur zwischen 30 und 45 °C aufweist.
5. Verwendung einer wässrigen Dispersion gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Polymere in der Dispersion zusätzlich 2 bis 12 Gew% eines Alkylesters der (Meth)acrylsäure mit mindestens einer weiteren funktionellen Gruppe enthält.
6. Verwendung einer wässrigen Dispersion gemäß Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass es sich bei dem Alkylester der (Meth)acrylsäure mit mindestens einer weiteren funktionellen Gruppe um Hydroxyethyl (meth)acrylat handelt, und dass dieses zu 3 bis 7 Gew%, bevorzugt 4 bis 6 Gew% in den Polymeren enthalten ist.
7. Verwendung einer wässrigen Dispersion gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Polymere in Summe zusammengesetzt sind aus 37 bis 70 Gew% Methylmethacrylat und/oder Butylmethacrylat, 12 bis 35 Gew% eines C_1 - C_4 -Alkylesters der Acrylsäure, 3 bis 7 Gew% eines hydroxyfunktionellen (Meth)acrylats, 2 bis 9 Gew% (Meth)acrylsäure und zu 4 bis 20 Gew% Styrol.
8. Verwendung einer wässrigen Dispersion gemäß Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Polymere in Summe zusammengesetzt sind aus 49 bis 65 Gew% Methylmethacrylat und/oder Butylmethacrylat, 20 bis 30 Gew% eines C_1 - C_4 -Alkylesters der Acrylsäure, 4 bis 6 Gew% eines hydroxyfunktionellen (Meth)acrylats, 5 bis 7 Gew% (Meth)acrylsäure und zu 8 bis 15 Gew% Styrol.
9. Verwendung einer wässrigen Dispersion gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass die wässrige Dispersion mittels Emulsionspolymerisation hergestellt wurde, wobei eine erste Monomermischung, die zu dem Polymer mit einer Glasübergangstemperatur zwischen -20 und 30 °C führt, vorgelegt wird und nach Polymerisation dieser Monomermischung eine zweite Monomermischung zugegeben wird, die zu dem Polymer mit einer Glasübergangstemperatur zwischen 20 und unter 50 °C führt, zugegeben und polymerisiert wird, und dass die beiden Polymerphasen in Form eines Kern-Schale-Partikels vorliegen.
10. Verwendung einer wässrigen Dispersion gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass die erste Monomermischung die hydroxyfunktionellen (Meth)acrylate enthält, dass die zweite Monomermischung die mit (Meth)acrylaten copolymerisierbare Carbonsäure enthält, und dass das Gewichtsverhältnis der beiden Monomermischungen zueinander zwischen 1 zu 9 und 8 zu 2 liegt.

11. Verwendung einer wässrigen Dispersion gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass die zweite Monomermischung unter Zuhilfenahme eines Reglers, vorzugsweise 0,2 Gew% n-DDM bezogen auf Monomer, auspolymerisiert wird.

Es folgen keine Zeichnungen