

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges  
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales  
Veröffentlichungsdatum  
15. September 2016 (15.09.2016)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2016/142422 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

**C08L 23/12** (2006.01) **C09J 9/00** (2006.01)  
**B29B 9/12** (2006.01) **C08L 91/06** (2006.01)  
**C08J 3/12** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/055018

(22) Internationales Anmeldedatum:  
9. März 2016 (09.03.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2015 204 468.8 12. März 2015 (12.03.2015) DE

(71) Anmelder: **HENKEL AG & CO. KGAA** [DE/DE];  
Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder: **HEEMANN, Marcus**; Von-Kempis-Str. 8,  
41468 Neuss (DE). **KOSTYRA, Sebastian**; Robert-Koch-  
Str. 25, 40789 Monheim (DE). **PÜRKNER, Eckhard**; Bad  
Harzburger Straße 23, 40595 Düsseldorf (DE). **PETRY,**  
**Gerald**; Hagbrucherstr. 9 a, 41836 Hückelhoven (DE).  
**DAVIS, Riju**; Grüntenstrasse 15, 86830 Schwabmünchen  
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,  
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,  
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,  
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,  
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,  
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,  
ZW.

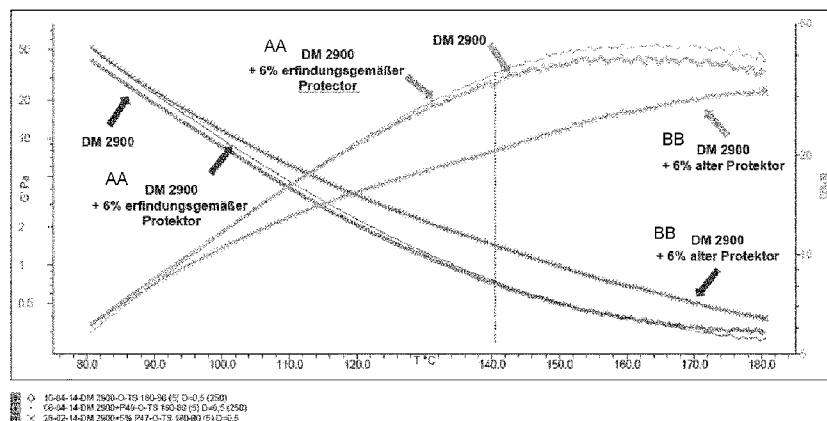
(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,  
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,  
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,  
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,  
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,  
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,  
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz  
3)

(54) Title: COVERING MATERIAL FOR ADHESIVE HOT-MELT GLUES

(54) Bezeichnung : HÜLLENMATERIAL FÜR HAFTKLEBRIGE SCHMELZKLEBSTOFFE



Figur 1

AA DM 2900 + 6% protektor according to invention  
BB DM 2900 + 6% old protektor

(57) Abstract: The invention relates to a non-adhesive film-forming polymer composition (covering material) and to adhesive hot-melt glues in the form of pellets, which are covered with said polymer composition and can be produced by coextruding the hot-melt glue and the covering material. The film-forming composition comprises 5 to 40 wt% of at least one Fischer-Tropsch wax having a melting point of > 95 °C and 30 to 70 wt% of at least one metallocene-catalyzed polyolefin having a softening point of > 95 °C and a melt flow index (MFI) (230 °C, 2.16 kg) of ≤ 1000 and ≥ 300 g/10 minutes. The invention further relates to suitable uses for such hot-melt glues, to methods for using said hot-melt glues, and to products that contain said glues.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2016/142422 A1



---

Die Erfindung betrifft eine nicht haftklebrige, filmbildende Polymerzusammensetzung (Hüllenmaterial) sowie haftklebrige Schmelzklebstoffe in Form von Pellets, die mit dieser ummantelt und mittels Koextrusion von Schmelzklebstoff und Hüllenmaterial herstellbar sind. Die filmbildende Zusammensetzung umfasst dabei 5 bis 40 Gew.-% mindestens eines Fischer-Tropsch-Wachses mit einem Schmelzpunkt  $>95^{\circ}\text{C}$  und 30 bis 70 Gew.-% mindestens eines Metallocen-katalysierten Polyolefins mit einem Erweichungspunkt  $>95^{\circ}\text{C}$  und einem Schmelzflussindex (MFI) ( $230^{\circ}\text{C}$ , 2, 16kg) von  $\leq 1000$  und  $\geq 300$  g/10 Minuten. Des Weiteren betrifft die Erfindung geeignete Verwendungen für derartige Schmelzklebstoffe, Verfahren zu deren Anwendung und Produkte die diese Klebstoffe enthalten.

„Hüllenmaterial für haftklebrige Schmelzklebstoffe“

Die Erfindung betrifft Schmelzklebstoffe in Form von Pellets, welche einen Schmelzklebstoffkern aufweisen, welcher haftklebrig ist, und die mit einem speziellen nicht haftklebrigen Hüllenmaterial aus einem polymeren Film ummantelt sind und mittels Koextrusion von Schmelzklebstoffkern und Hüllenmaterial herstellbar sind. Die derartigen resultierenden Schmelzklebstoffpellets sind durch ihre geringe Größe und die geringe bzw. nicht vorhandene Oberflächenhaftklebrigkeit für automatische Dosiersysteme beim Endanwender geeignet und zeichnen sich ferner dadurch aus, dass das Hüllenmaterial die Eigenschaften des resultierenden Schmelzklebstoffs, insbesondere dessen Verarbeitbarkeit, nicht negativ beeinflusst, gute Barriereigenschaften gegenüber niedermolekularen Bestandteilen des Schmelzklebstoffkerns aufweist und auf Rohstoffen basiert, die für die Endanwendung zugelassen sind, z.B. für die Lebensmittelverpackung zugelassen sind. Weiterhin werden geeignete Verwendungen für derartige Schmelzklebstoffe, Verfahren zu deren Anwendung und Produkte die diese Klebstoffe enthalten beschrieben.

Schmelzklebstoffe, die mit einem nicht haftklebrigen filmbildenden Material (Hüllenmaterial) ummantelt sind, sind beispielsweise aus der US Patentschrift 2013/0143997 A1 bekannt. Derartige Schmelzklebstoffe in Pelletform haben den Vorteil, dass die Oberflächenbeschichtung das Verkleben der einzelnen Schmelzklebstoffpellets während der Herstellung, dem Transport und der Lagerung verhindert, wobei die Pelletform eine einfache Dosierung und Handhabung erlaubt.

Die bekannten Hüllenmaterialien haben allerdings den Nachteil, dass sie einen deutlichen Einfluss auf die Verarbeitbarkeit der resultierenden Schmelzklebstoffpellets haben, indem sie beispielsweise die rheologischen Eigenschaften derart verändern, dass für die Verarbeitung des Schmelzklebstoffs über Düsensysteme (Sprühbarkeit) deutlich höhere Temperaturen, typischerweise um etwa 20K höhere Temperaturen, notwendig sind als für den Klebstoff ohne Hüllenmaterial.

Es besteht daher die Aufgabe, verbesserte Polymerzusammensetzungen, welche als Hüllenmaterial geeignet sind, bereitzustellen, die auf der einen Seite die Herstellung, den Transport und die Lagerung von haftklebrigen Schmelzklebstoffen in granulierter Form die automatisiert dosiert werden können, ermöglichen, und auf der anderen Seite beim Schmelzen mit dem Schmelzklebstoffkern homogen mischbar sind und dessen Verarbeitungseigenschaften nicht nachteilig beeinflussen. Derartige Polymerzusammensetzungen haben daher vorteilhafterweise folgende Eigenschaften:

- Geringe bzw. nicht haftklebrige Oberfläche
- Verträglichkeit (inkl. homogene Mischbarkeit) mit dem zu ummantelnden Schmelzklebstoff
- Weniger oder kein nachteiliger Einfluss auf die Verarbeitbarkeit des Schmelzklebstoffs

- Gute Barriereigenschaften gegenüber niedermolekularen Bestandteilen des Schmelzklebstoffs, wie z.B. Weichmacheröle
- Basieren auf Rohstoffen, die für die Endanwendung, wie beispielsweise im Lebensmittelverpackungsbereich, zugelassen sind.

Die vorliegende Erfindung löst diese Aufgabe durch die Bereitstellung einer Polymerzusammensetzung, die mit olefin-basierten Haftklebstoffen verträglich ist und alle oben genannten Eigenschaften erfüllt. Insbesondere erlaubt es die Verarbeitung der Schmelzklebstoffpellets über Düsensysteme (d.h. das Sprühen) ohne Einschränkungen und Anpassungen gegenüber dem Schmelzklebstoff ohne das entsprechende Hüllenmaterial.

In einem ersten Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung daher eine Polymerzusammensetzung, die bezogen auf ihr Gesamtgewicht:

- a) 5 bis 40 Gew.-%, insbesondere 10 bis 20 Gew.-%, mindestens eines Fischer-Tropsch-Wachses mit einem Schmelzpunkt  $>95^{\circ}\text{C}$ ;
- b) 30 bis 70 Gew.-%, insbesondere 40 bis 65 Gew.-%, mindestens eines Metallocen-katalysierten Polyolefins, insbesondere Polypropylens, mit einem Erweichungspunkt  $>95^{\circ}\text{C}$  und einem Schmelzflussindex (MFI) ( $230^{\circ}\text{C}$ , 2,16kg) von  $\leq 1000$  und  $\geq 300$  g/10 Minuten
- c) 0 bis 65 Gew.-%, insbesondere 20 bis 40 Gew.-%, mindestens eines Metallocen-katalysierten Polyolefins, insbesondere Polypropylens, mit einem Erweichungspunkt  $>85^{\circ}\text{C}$  und einem Schmelzflussindex (MFI) ( $230^{\circ}\text{C}$ , 2,16kg) von  $>1000$  g/10 Minuten;
- d) 0 bis 40 Gew.-% mindestens eines Metallocen-katalysierten Polyolefins, insbesondere Polypropylens, mit einem Erweichungspunkt  $>115^{\circ}\text{C}$  und einem Schmelzflussindex (MFI) ( $230^{\circ}\text{C}$ , 2,16kg) von  $<300$  g/10 Minuten;
- e) 0 bis 60 Gew.-% mindestens eines Polyolefins, insbesondere eines Metallocen-katalysierten Polyolefins, dass von b) bis d) verschieden ist, mit einem Molekulargewicht  $M_n < 140.000$  g/mol; und
- f) 0 bis 20 Gew.-% Additive und Zusatzstoffe ausgewählt aus Antioxidantien, Stabilisatoren, Weichmachern, anderen Polymeren oder einer Kombination davon umfasst.

In einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung einen Schmelzklebstoff in Form eines Pellets, umfassend:

- (1) einen Kern aus einem Schmelzklebstoff mit einem Erweichungspunkt von  $65$  bis  $140^{\circ}\text{C}$ , enthaltend mindestens ein Polyolefin und mindestens ein klebrig machendes Harz; und
- (2) einen Film aus einer Polymerzusammensetzung gemäß der Erfindung, die den Kern im Wesentlichen vollständig umhüllt und vorzugsweise bei einer Temperatur von  $20^{\circ}\text{C}$  bis  $60^{\circ}\text{C}$  nicht haftklebrig ist.

Weitere Aspekte der Erfindung betreffen die Verwendung der hierin beschriebenen Schmelzklebstoffpellets als Haftklebstoffe, beispielsweise zum Verkleben von folienförmigen Substraten mit Nonwovens, sowie ein Verfahren zur Beschickung einer Schmelzvorrichtung mit einem Schmelzklebstoff, umfassend Zuführung

eines oder mehrerer Schmelzklebstoffpellets wie hierin beschrieben in die Schmelzvorrichtung mittels einer Fördervorrichtung, insbesondere Vakuumfördervorrichtung.

Die im vorliegenden Text angegebenen Molekulargewichte beziehen sich, soweit nicht anders angegeben, auf das Zahlenmittel des Molekulargewichts ( $M_n$ ). Alle Molekulargewichtsangaben beziehen sich, soweit nicht anders angegeben ist, auf Werte, wie sie durch Gelpermeationschromatographie (GPC) erhältlich sind. Als Referenz werden Polystyrole verwendet.

„Mindestens ein“, wie hierin verwendet, bedeutet 1 oder mehr, d.h. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder mehr. Bezogen auf einen Inhaltsstoff bezieht sich die Angabe auf die Art des Inhaltsstoffs und nicht auf die absolute Zahl der Moleküle. „Mindestens ein Polymer“ bedeutet somit beispielsweise mindestens eine Art von Polymer, d.h. dass eine Art von Polymer oder eine Mischung mehrerer verschiedener Polymere verwendet werden kann. Zusammen mit Gewichtsangaben bezieht sich die Angabe auf alle Verbindungen der angegebenen Art, die in der Zusammensetzung/Mischung enthalten sind, d.h. dass die Zusammensetzung über die angegebene Menge der entsprechenden Verbindungen hinaus keine weiteren Verbindungen dieser Art enthält.

Der Begriff „im Wesentlichen“ gemäß der vorliegenden Erfindung entspricht 97%, bevorzugt 98%, stärker bevorzugt 99%, am stärksten bevorzugt 100% des jeweiligen Wertes auf den er sich bezieht. Zum Beispiel ist unter „im Wesentlichen vollständig umhüllt“ zu verstehen, dass mindestens 97% des Kerns aus dem haftklebrigen Schmelzklebstoff von dem Film der Polymerzusammensetzung der vorliegenden Erfindung umhüllt sind.

Alle Prozentangaben, die im Zusammenhang mit den hierin beschriebenen Zusammensetzungen gemacht werden, beziehen sich, sofern nicht explizit anders angegeben auf Gew.-%, jeweils bezogen auf die betreffende Mischung.

„Ungefähr“ oder „ca.“, wie hierin im Zusammenhang mit einem Zahlenwert verwendet bezieht sich auf den Zahlenwert  $\pm 10\%$ , vorzugsweise  $\pm 5\%$ .

Der Schmelzpunkt, wie hierin verwendet, kann mittels DSC (Dynamische Differenzkalorimetrie, EN differential scanning calorimetry) nach ISO 11357-3:2011 bestimmt werden. Sofern nicht anders angegeben, beziehen sich die hierin beschriebenen Werte auf die mit diesem Verfahren ermittelten Werte.

Der Erweichungspunkt, wie hierin verwendet, kann mittels der Ring und Kugel Methode gemäß ISO 4625-1:2004 bestimmt werden. Sofern nicht anders angegeben, beziehen sich die hierin beschriebenen Werte auf die mit diesem Verfahren ermittelten Werte.

Der Schmelzflussindex (EN melt flow index, MFI), wie hierin verwendet, kann mittels der Methode nach DIN EN ISO 1133 bzw. ASTM D1238 bei einer Prüftemperatur von 230°C und einem Prüfgewicht von 2,16

kg ermittelt werden. Sofern nicht anders angegeben, beziehen sich die hierin beschriebenen Werte auf die mit diesem Verfahren ermittelten Werte.

Der Ausdruck „Pellet“, wie hierin verwendet, schließt kleine Körper des Schmelzklebstoffs mit symmetrischer oder asymmetrischer Form mit einem Gewicht von bis zu 15 g, vorzugsweise bis 10 g, noch bevorzugter bis 5 g ein. Die Größe der Pellets beträgt maximal 25 mm, vorzugsweise bis 20 mm, in alle Richtungen, vorzugsweise in der größten Ausdehnung und mindestens 1 mm, vorzugsweise 3 mm, in Richtung der kleinsten Ausdehnung. Die Form der Pellets kann abhängig vom Herstellungsprozess variieren. So können die Pellets kissenförmig, beispielsweise mit Abmessungen von ungefähr 15mmx5mmx5mm, annähernd sphärisch, beispielsweise kugelförmig ggf. mit einem Durchmesser von 10 bis 20 mm, oder zylindrisch, beispielsweise mit einer Länge von 25 mm und einem Durchmesser von 2 bis 10 mm sein. Die Form muss nicht gleichmäßig sein, so können sphärische Formen beispielsweise gestaucht oder gestreckt sein. Die Pellets können eine Mischung von Pellets unterschiedlicher Formen sein, es ist allerdings bevorzugt, dass sie alle annähernd gleich geformt sind. Kleinere Pellets haben typischerweise bessere Fließeigenschaften.

Die Polymerzusammensetzung und die Schmelzklebstoffpellets gemäß der Erfindung sind an der Oberfläche nicht haftklebrig. Dabei ist „nicht haftklebrig“ gemäß der vorliegenden Erfindung definiert als „frei fließend“ bei einer Temperatur von 20 bis 60°C. „Frei fließend“ bedeutet, dass bei der angegebenen Temperatur (20 bis zu 60°C) eine größere Menge der Schmelzklebstoffpellets oder der Polymerzusammensetzung (ebenfalls als Pellets) unter Einfluss der Schwerkraft durch eine senkrechte Röhre mit einem Durchmesser von 10 cm und einer Länge von 50 cm fließen, wobei kein Festkleben, Verklumpen oder Blockieren der Röhre beobachtet wird. Diese Eigenschaft soll auch nach längerer Lagerung bei erhöhter Temperatur erhalten bleiben. Dies wird wie folgt getestet: Eine Röhre mit 10 cm Durchmesser aus Metall oder Kunststoff wird bis zu einer Höhe von 10 cm mit den Pellets (vorzugsweise jeweils in einer Größe von 15mmx5mmx5mm) gefüllt. Dann wird eine Platte mit einem 500 g Gewicht auf den Pellets platziert und die Testvorrichtung bei 60°C bzw. 20 °C für 7 Tage in einem Ofen gelagert. Nach diesem Zeitraum werden die Pellets, falls nötig, auf 20°C abgekühlt und mit der oben beschriebenen Methode auf ihre Fließeigenschaften (Schütten in eine senkrechte Röhre mit einem Durchmesser von 10 cm und einer Länge von 50 cm) getestet.

Die filmbildenden, nicht haftklebrigen Polymerzusammensetzungen der Erfindung, die hierin auch als „Hüllenmaterial“, „filmbildende Polymerzusammensetzungen“ oder „filmbildende Zusammensetzung“ bezeichnet wird, enthalten mindestens ein Wachs, wobei es sich bei diesem Wachs um ein Fischer-Tropsch-Wachs mit einem Schmelzpunkt von mehr als 95°C handelt. Fischer-Tropsch-Wachse, wie hierin verwendet, sind mittels des Fischer-Tropsch-Verfahrens hergestellte synthetische Wachse, die aus Kohlenwasserstoffen bestehen. In verschiedenen Ausführungsformen handelt es sich bei den Wachsen um synthetische Paraffine. Diese bestehen im Unterschied zu mineralölstämmigen Produkten überwiegend aus unverzweigten *n*-Alkanen.

Die Wachse werden in den Polymerzusammensetzungen in Mengen von 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 13-17 Gew.-%, noch bevorzugter ungefähr 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, eingesetzt.

Des Weiteren enthalten die filmbildenden Zusammensetzungen mindestens ein Polyolefin, das mittels Metallocen-katalysierte Polymerisation erhältlich ist. Bei den Monomeren, die zur Herstellung des Polyolefins eingesetzt werden handelt es sich insbesondere um Propylen, d.h. das Polyolefin ist in verschiedenen Ausführungsformen ein Polypropylen. Alternativ können aber auch Ethylen oder bekannte mit Ethylen oder Propylen copolymerisierbare C<sub>4</sub> bis C<sub>20</sub>-Olefin-Monomere eingesetzt werden. Bei den copolymerisierbaren Monomeren handelt es sich insbesondere um lineare oder verzweigte C<sub>4</sub> bis C<sub>20</sub>-Olefine, die auch als  $\alpha$ -Olefine bezeichnet werden, wie Buten, Hexen, Methylpenten, Octen; cyclisch ungesättigte Verbindungen wie Norbonen oder Norbonadien; symmetrisch oder unsymmetrisch substituierte Ethylen-Derivate, wobei als Substituenten C<sub>1</sub> bis C<sub>12</sub>-Alkylreste geeignet sind; sowie ggf. ungesättigte Carbonsäuren oder Carbonsäureanhydride. Generell kann es sich bei den Polyolefinen, die erfindungsgemäß eingesetzt werden, um Homopolymere, Copolymere, Terpolymere handeln, die auch weitere Monomere enthalten können. Bevorzugt sind allerdings Homopolymere, insbesondere Polypropylen-Homopolymere.

Eine wichtige Eigenschaft der in dem Hüllenmaterial eingesetzten Polyolefine ist ihre Viskosität. Da es sich um aufschmelzbare Massen handelt, die als Schmelze eingesetzt werden, wird die Viskosität gemessen als MFI angegeben. Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyolefine haben einen Erweichungspunkt von > 95°C (ISO 4625) und einen MFI zwischen 300 und 1000 g/10 Minuten (gemessen bei einer Temperatur von 230°C und einem Prüfgewicht von 2,16 kg gemäß ISO 1133). In bevorzugten Ausführungsformen liegt der MFI zwischen 350 und 1000 g/10 Minuten oder zwischen 400 und 1000 g/10 Minuten. Das Molekulargewicht dieser Polyolefine liegt üblicherweise unter 100000 g/mol, insbesondere unter 90000 g/mol, ganz besonders bevorzugt unter 80000 g/mol. Die Untergrenze beträgt 50000 g/mol (zahlenmittleres Molekulargewicht, wie über GPC bestimmbar). Diese Polymere zeichnen sich dadurch aus, dass sie eine enge Molekulargewichtsverteilung aufweisen. Solche Polymere sind in der Literatur bekannt und können von verschiedenen Herstellern kommerziell erhalten werden. Ein geeignetes Polymer ist beispielsweise unter dem Handelsnamen L-Modu™ S600 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.) erhältlich. Dieses Polyolefin hat einen MFI von 350, ein Molekulargewicht von 70000 g/mol und einen Erweichungspunkt von 100°C.

Das Polyolefin mit einem Erweichungspunkt von > 95°C Polymerzusammensetzung in Mengen von 30 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 65 Gew.-%, noch bevorzugter 55 bis 65 Gew.-% eingesetzt.

Zusätzlich zu dem oben beschriebenen Polyolefin können weitere mittels Metallocen-Katalyse erhältliche Polyolefine eingesetzt werden. „Metallocen-Katalyse“ oder „Metallocen-katalysierte Polymerisation“, wie hierin austauschbar verwendet, bezeichnet die durch Verwendung von Metallocenen als Katalysator katalysierte Polymerisation von Olefinen. Dadurch lassen sich beispielsweise streng isotaktische Polypropylene herstellen.

In bevorzugten Ausführungsformen kann zusätzlich zu dem oben beschriebenen Polyolefin beispielsweise ein Polyolefin das mittels Metallocen-Katalyse erhältlich ist mit einem Erweichungspunkt  $>85^{\circ}\text{C}$  und einem Schmelzflussindex (MFI) ( $230^{\circ}\text{C}$ , 2,16kg) von  $>1000$  g/10 Minuten eingesetzt werden. Das Polyolefin kann wie oben definiert sein, ist aber vorzugsweise ein Polypropylen. Das Molekulargewicht dieser Polyolefine liegt üblicherweise unter 50000 g/mol (zahlenmittleres Molekulargewicht, wie über GPC bestimmbar). Diese Polyolefine werden vorzugsweise in Mengen von 0 bis 65 Gew.-%, noch bevorzugter 20 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 22-27 Gew.-%, am bevorzugtesten ungefähr 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Polymerzusammensetzung, eingesetzt. Ein geeignetes Polyolefin ist beispielsweise unter dem Handelsnamen L-Modu™ S400 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.) erhältlich. Dieses Polyolefin hat einen MFI von ca. 2000, ein Molekulargewicht von 45000 g/mol und einen Erweichungspunkt von  $90^{\circ}\text{C}$ .

In bevorzugten Ausführungsformen kann zusätzlich zu dem oben beschriebenen Polyolefin oder Polyolefinen beispielsweise ein Polyolefin das mittels Metallocen-Katalyse erhältlich ist mit einem Erweichungspunkt  $>115^{\circ}\text{C}$  und einem Schmelzflussindex (MFI) ( $230^{\circ}\text{C}$ , 2,16kg) von  $<300$  g/10 Minuten eingesetzt werden. Das Polyolefin kann wie oben definiert sein, ist aber vorzugsweise ein Polypropylen. Das Molekulargewicht dieser Polyolefine liegt üblicherweise über 100000 g/mol aber unter 200000 g/mol (zahlenmittleres Molekulargewicht, wie über GPC bestimmbar). Diese Polyolefine werden vorzugsweise in Mengen von 0 bis 40 Gew.-% bezogen auf die Polymerzusammensetzung, eingesetzt. Ein geeignetes Polyolefin ist beispielsweise unter dem Handelsnamen L-Modu™ S901 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.) erhältlich. Dieses Polyolefin hat einen MFI von ca. 50, ein Molekulargewicht von 120000 g/mol und einen Erweichungspunkt von  $120^{\circ}\text{C}$ .

Weitere Polymere, die in den filmbildenden Polymerzusammensetzungen enthalten sein können schließen weitere Polyolefine, beispielsweise mindestens ein Metallocen-katalysiertes Polyolefin, mit einem Molekulargewicht  $M_n < 140.000$  g/mol, ein. Diese könne in Mengen von 0 bis 60 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Hüllenmaterials in diesem enthalten sein.

Die filmbildenden Zusammensetzungen, die erfindungsgemäß als Hüllenmaterial eingesetzt werden, können ferner auch 0 bis 20 Gew.-% Zusatz- und Hilfsstoffe enthalten, die als solche im Stand der Technik bekannt sind. Insbesondere werden derartige Additive und Zusatzstoffe ausgewählt aus Antioxidantien, Stabilisatoren, Weichmachern, anderen Polymeren oder einer Kombination davon.

Geeignete Weichmacher werden unten beschrieben und schließen insbesondere Kohlenwasserstofföle, wie Paraffin-, naphthenische und/oder Mineralöle und Poly(iso)butylen ein. Die Weichmacher können dazu beitragen, beim Schmelzen und der Anwendung der Schmelzklebstoffpellets eine homogene Mischung aus filmbildender Polymerzusammensetzung und Schmelzklebstoffkern zu erhalten.

In verschiedenen Ausführungsformen enthält die filmbildende Zusammensetzung

- a) 10 bis 20 Gew.-%, insbesondere 13-17 Gew.-%, mindestens eines Fischer-Tropsch-Waxes mit einem Schmelzpunkt  $>95^{\circ}\text{C}$ ;

b) 40 bis 65 Gew.-%, insbesondere 55-65 Gew.-%, mindestens eines Metallocen-katalysierten Polyolefins, insbesondere Polypropylens, mit einem Erweichungspunkt  $>95^{\circ}\text{C}$  und einem Schmelzflussindex (MFI) ( $230^{\circ}\text{C}$ , 2,16kg) von  $\leq 1000$  und  $\geq 300$  g/10 Minuten;

c) 20 bis 40 Gew.-%, insbesondere 22-27 Gew.-%, mindestens eines Metallocen-katalysierten Polyolefins, insbesondere Polypropylens, mit einem Erweichungspunkt  $>85^{\circ}\text{C}$  und einem Schmelzflussindex (MFI) ( $230^{\circ}\text{C}$ , 2,16kg) von  $>1000$  g/10 Minuten; und

d) 0 bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% eines Antioxidationsmittels.

Das filmbildende Material hat in bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung einen Schmelzpunkt von  $<130^{\circ}\text{C}$ .

Im Folgenden wird das Kernmaterial genauer beschrieben.

Das Kernmaterial der Schmelzklebstoffe der vorliegenden Erfindung enthält mindestens ein thermoplastisches Polymer, insbesondere mindestens ein Polyolefin und mindestens ein klebrig machendes Harz. Die verwendeten Polymere sind vorzugsweise nicht reaktiv. Durch die Verwendung des klebrig machenden Harzes wird ein Schmelzklebstoff erhalten der eine Haftklebrigkeit der Oberfläche bei  $25^{\circ}\text{C}$  aufweist.

Beispiele für geeignete Polymere schließen ein, ohne darauf beschränkt zu sein, Polyethylen, Polypropylen und Copolymere davon sowie amorphe Poly- $\alpha$ -Olefine (APAO).

In verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung sind die Basispolymere der Schmelzklebstoffzusammensetzung (Kernmaterial) ausgewählt aus Polyolefinen, Polyolefin-Copolymeren oder Polyolefin/ $\alpha$ -Olefin-Interpolymeren, sowie amorphen Poly- $\alpha$ -Olefinen, wie ataktisches Propylen und Propylen-Copolymere mit Ethylen, Buten, Hexen und Octan, oder Ethylen bzw. Propylen-Homo- oder Copolymere und Mischungen der vorgenannten.

Die vorstehend beschriebenen Polymere sind für den Einsatz in haftklebrigen Schmelzklebstoffen bekannt und in unterschiedlichen Zusammensetzungen und Molekulargewichten im Handel erhältlich. Der Fachmann auf diesem Gebiet kann abhängig von dem gewünschten Einsatzgebiet geeignete thermoplastische Polymere, unter anderem in Bezug auf Schmelzpunkt, Viskosität oder Haftung, ohne weiteres auswählen.

Die genannten Polymere werden in den haftklebrigen Schmelzklebstoffen zusammen mit mindestens einem klebrig machenden Harz und gegebenenfalls auch mit mindestens einem Weichmacher formuliert.

Das Harz, das das Basispolymer klebrig machen soll, wird im Allgemeinen in einer Menge von 10 bis 60 Gew.-% eingesetzt, insbesondere 20 bis 60 Gew.-% jeweils bezogen auf die haftklebrige Schmelzklebstoffzusammensetzung, d.h. der Kernmaterial des erfindungsgemäßen Schmelzklebstoffs.

Es können im Prinzip die bekannten Harze, wie beispielsweise aromatische, aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffharze, jeweils auch in voll oder teilweise hydrierter Form, sowie modifizierte oder hydrierte Naturharze eingesetzt werden. Geeignete im Rahmen der Erfindung anwendbare Harze schließen ein, ohne darauf beschränkt zu sein, Terpen-Harze, wie Terpolymere oder Copolymere des Terpens, Naturharze auf Kolophonium- oder Tallharzbasis inklusive ihrer Derivate, wie beispielsweise ihrer Pentaerythrol- oder Glycerinester, andere modifizierte Naturharze wie Harzsäuren aus Balsamharz, Tallharz oder Wurzelharz, ggf. auch Hydroabietylalkohol und seine Ester, Acrylsäure-Copolymerisate, wie Styrol-Acrylsäure-Copolymere oder Copolymerisate aus Ethylen, Acrylatestern und Maleinsäureanhydrid, oder Harze auf Basis funktioneller Kohlenwasserstoffharze. Diese sind teilweise auch als Additive oder Zusatzstoffe einsetzbar.

Bei dem mindestens einen klebrig machenden Harz kann es sich um ein einzelnes Harz oder bevorzugt eine Harzmischung handeln.

In verschiedenen Ausführungsformen umfasst das Harz ein voll- oder teilhydriertes Kohlenwasserstoffharz und/oder mindestens ein Naturharz auf Kolophonium- oder Tallharzbasis oder eines Pentaerythrol- oder Glycerinesters davon. Das mindestens eine voll- oder teilhydrierte Kohlenwasserstoffharz kann insbesondere ein aromatisch modifiziertes Harz, ein Polyterpen, ein Terpen-Phenolharz, ein 1,3-Pentadienharz, ein Cyclopentadienharz, ein 2-Methyl-2-Buten-Copolymer oder ein Derivat der vorgenannten umfassen.

Es ist bevorzugt, dass die klebrig machenden Harze einen Erweichungspunkt von etwa 80°C bis 150°C (Ring und Kugelmethode; ISO 4625 bzw. ASTM E28-58) aufweisen.

Ein weiterer Bestandteil, der in dem Schmelzklebstoff des Kerns enthalten sein kann, sind Weichmacher. Diese können ausgewählt werden aus Mineralölen, Poly(iso)butylen, flüssigen oder pastösen hydrierten Kohlenwasserstoffen und niedermolekularen Polyolefinen. Geeignete Weichmacher umfassen, sind aber nicht beschränkt auf medizinische Weißöle, naphthenische Mineralöle, Polypropylen-, Polybutylen-, Polyisopren-Oligomere, hydrierte Polyisopren- und/oder Polybutadien-Oligomere, Benzoatester, Phthalate, Adipate, pflanzliche oder tierische Öle und deren Derivate. Hydrierte Weichmacher werden beispielsweise ausgewählt aus der Gruppe der paraffinischen Kohlenwasserstofföle. Auch Polypropylenglykol und Polybutylenglykol, sowie Polymethylenglykol sind geeignet. Dabei soll das Molekulargewicht von Polyalkylenglykolen oder Polybutylenoligomeren vorzugsweise im Bereich 200 bis 6 000 g/mol liegen, Polyolefine sollten ein Molekulargewicht bis etwa 2000 g/mol aufweisen, insbesondere bis 1000 g/mol.

Es können auch Ester als Weichmacher eingesetzt werden, z. B. flüssige Polyester und Glycerinester, wie Glycerindiacetat, Glycerintriacetat, Neopentylglykoldibenzoat, Glycerintribenzoat, Pentaerythritoltetrabenzoat und 1,4-Cyclohexandimethanoldibenzoat. Es können auch aromatische

Dicarbonsäureester verwendet werden, wie beispielsweise Phthalsäure-, Isophthalsäure- oder Terephthalsäureester. Auch Sulfonsäureester oder Fettsäuren sind als Weichmacher einsetzbar.

Insbesondere sind Weißöle, mineralische Öle, Poly(iso)butylene und flüssige oder pastöse hydrierte Kohlenwasserstoffe bevorzugt.

Die Menge an Weichmachern in dem haftklebrigen Schmelzklebstoff sollte zwischen 0 bis 25 Gew.-%, insbesondere 5 bis 20 Gew.-% betragen. Ein zu hoher Anteil von Weichmachern führt zu verringerten kohäsiven Eigenschaften des Klebstoffs.

Gegebenenfalls können dem Schmelzklebstoff des Kerns auch Wachse in Mengen von 0 bis 20 Gew.-% zugegeben werden. Die Menge ist dabei so bemessen, dass einerseits die Viskosität auf den gewünschten Bereich abgesenkt wird, andererseits aber die Adhäsion nicht negativ beeinflusst wird. Das Wachs kann natürlichen, ggf. auch in chemisch modifizierter Form, oder synthetischen Ursprungs sein. Als natürliche Wachse können pflanzliche Wachse, tierische Wachse eingesetzt werden oder Mineralwachse oder petrochemische Wachse. Als chemisch modifizierte Wachse können Hartwachse wie Montanesterwachse, Sasolwachse usw. eingesetzt werden. Als synthetische Wachse finden Polyalkylenwachse sowie Polyethylenglykolwachse Verwendung. Vorzugsweise werden petrochemische Wachse wie Petrolatum, Paraffinwachse, mikrokristalline Wachse sowie synthetische Wachse eingesetzt. Besonders bevorzugt sind paraffinische und/oder mikrokristalline Wachse und/oder hydrierter Versionen davon, insbesondere Polypropylen- oder Polyethylenwachs mit einem Tropfpunkt bestimmt nach ASTM D-3954 von 130 bis 170°C.

Die erfindungsgemäßen Schmelzklebstoffe des Kerns können neben den oben genannten Bestandteilen noch weitere, üblicherweise in Schmelzklebstoffen eingesetzte Bestandteile als Additive enthalten. Hierzu zählen beispielsweise Stabilisatoren, Haftvermittler, Antioxidantien, Füllstoffe, Pigmente oder Kombinationen davon. Damit können bestimmte Eigenschaften des Klebstoffs, wie z. B. Kohäsion, Stabilität, Haftung oder Festigkeit beeinflusst werden. Die Menge der Additive und Zusatzstoffe kann vorzugsweise 0 bis 3 Gew.-%, typischerweise 0,1 bis 2 Gew.-% betragen. Besonders bevorzugte Additive schließen Stabilisatoren gegen thermischen und oxidativen Abbau und Abbau durch UV-Strahlung ein.

Additive, wie Stabilisatoren oder Haftvermittler sind dem Fachmann bekannt. Es sind kommerzielle Produkte und der Fachmann kann sie entsprechend den gewünschten Eigenschaften auswählen. Dabei ist darauf zu achten, dass eine Verträglichkeit mit der Polymermischung gegeben ist.

Der Schmelzklebstoff wird durch bekannte Verfahren durch Mischen in der Schmelze hergestellt. Dabei können alle Komponenten gleichzeitig vorgelegt, erwärmt und dann homogenisiert werden, oder es werden zuerst die leichter schmelzenden Komponenten vorgelegt und gemischt, danach die weiteren Harzbestandteile zugegeben. Es ist auch möglich und bevorzugt, den Schmelzklebstoff kontinuierlich in

einem Extruder herzustellen. Der geeignete Schmelzklebstoff ist fest und, bis auf Verunreinigungen, im Wesentlichen frei von Lösemitteln.

Der Schmelzklebstoff des Kerns weist vorzugsweise einen Erweichungspunkt (Ring & Ball, ASTM E 28) von 65 bis 140°C, vorzugsweise bis zu 130°C, insbesondere weniger als 120°C auf.

Im Folgenden werden die Schmelzklebstoffpellets im Detail beschrieben.

Die filmbildende Polymerzusammensetzung bildet in verschiedenen Ausführungsformen einen im Wesentlichen kontinuierlichen Film, der den Schmelzklebstoffkern im Wesentlichen vollständig überzieht. Das kann dadurch erreicht werden, dass die filmbildende Zusammensetzung für die Auftragung über ihre Schmelztemperatur erhitzt und dann im geschmolzenen Zustand aufgetragen wird. Die Auftragung erfolgt vorzugsweise mittels Koextrusion. Die beiden Materialien der Hülle und des Kerns sind vorzugsweise derart kompatibel, dass sie beim Schmelzen eine stabile, homogene Mischung bilden. In einer Ausführungsform der Erfindung hat das Schalenmaterial einen Schmelzpunkt, der gleich dem Schmelzpunkt des Kernmaterials ist oder niedriger als dieser ist.

Die filmbildende Polymerzusammensetzung, wie oben definiert, bildet einen Überzug oder Film, der vorzugsweise bei einer Temperatur von 20°C bis zu 60°C nicht haftklebrig ist und den Klebstoffkern vor Einflüssen aus der Umgebung schützt. Bei der Applikation des erfindungsgemäßen Schmelzklebstoffs in Pelletform wird dieser geschmolzen, wobei eine homogene Mischung aus Schalen- und Kernmaterial entsteht. Dieser Prozess kann durch Mischvorrichtungen, wie statische oder dynamische Mischer, durch Pumpen beschleunigt werden. Die resultierende Schmelze ist ein homogener Haftklebstoff und wird in dieser flüssigen Form angewendet/aufgetragen.

Typischerweise hat der polymere Film eine Dicke im Bereich von 2 bis 200 µm, insbesondere 10 bis 100 µm, ganz besonders bevorzugt etwa 20 µm. Die Dicke des Films hängt aber auch von der Größe der Pellets ab. Die Menge des polymeren Films in dem Schmelzklebstoff in Pelletform beträgt daher üblicherweise bis zu 12 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, noch bevorzugter 3 bis 8 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 7 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Schmelzklebstoffpellets.

Wie bereits oben erwähnt werden die pellet-förmigen Schmelzklebstoffe der Erfindung vorzugsweise mittels Koextrusion hergestellt. In dem Koextrusionsverfahren werden der Schmelzklebstoff bzw. dessen Bestandteile in einer Mischvorrichtung geschmolzen und homogenisiert und danach durch eine Extruderöffnung oder -düse extrudiert. Die Düse kann jede herkömmliche Form haben, hat aber typischerweise eine spalt- oder kreis-förmige Öffnung, durch die die Zusammensetzung gepumpt wird. Die Extruderdüse wird dabei üblicherweise bei einer Temperatur über dem Schmelzpunkt des Materials gehalten, üblicherweise im Bereich von 80 bis 150°C. Bei der Koextrusion wird die filmbildende Polymerzusammensetzung gleichzeitig aus der Extruderdüse extrudiert und zwar in einer Art und Weise, dass es den zu umhüllenden Kern als kontinuierlicher Film im Wesentlichen umhüllt und somit den

Schmelzklebstoff im Wesentlichen einschließt. Derartige Koextrusionsverfahren sowie die dazu eingesetzten Vorrichtungen sind im Stand der Technik bekannt.

In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Herstellung durch Formen der Pellets mit einer Quetschwalze im Kühlwasser in welches der Schmelzklebstoff und der polymere Film koextrudiert werden. Danach werden die einzelnen Pellets in einer Trockenzentrifuge voneinander getrennt. Dies ist ein dem Fachmann bekanntes Verfahren.

Nach dem Abkühlen können die Pellets für den Transport in einem Behälter, einer Kiste oder einem Beutel verpackt werden. Der Behälter kann aus einem mechanisch stabilen Material sein, so dass auch der Transport und die Handhabung von großen Mengen Pellets möglich sind.

Die Pellets sind vorzugsweise bei Temperaturen von 20°C bis 60°C nicht haftklebrig und können daher gelagert und transportiert werden ohne zu verkleben.

Die hierin beschriebenen Schmelzklebstoffpellets sind insbesondere als Haftklebstoffe (PSA, pressure sensitive adhesive) geeignet und werden für diesen Zweck verwendet. Einsatzgebiete sind beispielsweise das Verkleben von Folien miteinander oder mit anderen Substraten, wie Geweben oder Vliesstoffen, beispielsweise bei der Herstellung von Hygieneartikeln, insbesondere Baby-Windeln. Mit den Schmelzklebstoffen der Erfindung verklebte Produkte sind daher ebenfalls ein Bestandteil der Erfindung.

Bei der Verwendung der Schmelzklebstoffpellets der Erfindung werden diese üblicherweise in größeren Gebinden eingesetzt und in einem ersten Schritt in einer Fördervorrichtung gegeben, die die Pellets dann in die Schmelzvorrichtung transportiert. Bei dieser Fördervorrichtung kann es sich Förderschnecken, Förderbänder oder ähnliche handeln, wobei es aber bevorzugt ist, dass die Pellets mittels eines Gasstroms, beispielsweise Druckluft oder Unterdruck (Vakuum), transportiert werden. Da es bei einer solchen Förderung zu mechanischer Reibung zwischen der Partikeloberflächen kommt, verhindert auch hier die Beschichtung ein Verkleben und Verklumpen in der Fördervorrichtung. Die Erfindung betrifft daher auch Verfahren zur Beschickung einer Schmelzvorrichtung mit einem Schmelzklebstoff, umfassend Zuführung einer Vielzahl von Schmelzklebstoffpellets gemäß der Erfindung in die Schmelzvorrichtung mittels einer Fördervorrichtung, insbesondere Vakuumfördervorrichtung. Nach dem Schmelzen der Pellets in der Schmelzvorrichtung wird die Schmelze dann zu geeigneten Abgabevorrichtungen, beispielsweise Sprühdüsen oder Walzen, transportiert, üblicherweise gepumpt, und darüber auf das gewünschte zu verklebende Substrat aufgetragen.

Die hierin beschriebenen Schmelzklebstoffpellets können in automatisierten Verfahren zur Aufbringung des Schmelzklebstoffs der Schmelzklebstoffpellets eingesetzt werden.

Da die Pellets ein vergleichsweise kleines Volumen haben können, erlauben sie die einfache und gezielte Portionierung, beispielsweise in einer Fördervorrichtung. Dadurch kann die Menge an Klebstoff, die gleichzeitig in der Schmelzvorrichtung vorliegt, reduziert und somit lange Schmelzzeiten, eine

Überdosierung oder lange Standzeiten in der Schmelzvorrichtung, die zum Abbau der Klebstoffbestandteile führen können, vermieden werden.

Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung, die Erfindung ist aber nicht darauf beschränkt.

Beispiele

## Beispiel 1: Klebstoffformulierung

Es wurden filmbildende Zusammensetzungen hergestellt, die bezogen auf die Zusammensetzung die folgenden Bestandteile enthielten (in Gew.-%):

|                                       | Konventionelle Beschichtung | E1    | E2    | E3    | E4    |
|---------------------------------------|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Hochmolekulares Polyethylen, MFI 155  | 59,5                        | -     | -     | -     | -     |
| Synthetisches Paraffinwachs           | 20,0                        | 15,0  | 15,0  | 15,0  | 20    |
| Metallocen-katalysiertes PP, MFI 2000 | 20,0                        | 44,5  | 34,5  | 24,5  | -     |
| Metallocen-katalysiertes PP, MFI 350  | -                           | 40,0  | 50,0  | 60,0  | 69,5  |
| Metallocen-katalysiertes PP, MFI 50   | -                           | -     | -     | -     | 10    |
| Antioxidans                           | 0,5                         | 0,5   | 0,5   | 0,5   | 0,5   |
|                                       |                             |       |       |       |       |
| Viskosität (mPas bei 180°C)           | 17120                       | 14240 | 17200 | 21600 | 29300 |

E = erfindungsgemäß

Synthetisches Paraffinwachs: Sasolwax® H1 (Sasol)

Metallocen-katalysiertes PP, MFI 2000: L-Modu™ S400 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), Erweichungspunkt 90°C, M<sub>n</sub> 45.000

Metallocen-katalysiertes PP, MFI 350: L-Modu™ S600 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), Erweichungspunkt 100°C, M<sub>n</sub> 70.000

Metallocen-katalysiertes PP, MFI 50: L-Modu™ S901 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), Erweichungspunkt 120°C, M<sub>n</sub> 120.000

## Beispiel 2: Rheologische Untersuchung

Im Folgenden wurden dann die rheologischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Formulierung E3 aus Beispiel 1 (in Figur 1 als DM 2900 + 6% erfindungsgemäßer Protektor bezeichnet) mit denen der konventionellen Formulierung aus Beispiel 1 verglichen (in Figur 1 als DM 2900 + 6% alter Protektor bezeichnet). Dazu wurden jeweils 6 Gew.-% der filmbildenden Zusammensetzung einem handelsüblichen Schmelzhaftklebstoff (Technomelt® DM2900, Henkel AG) zugesetzt und das Speichermodul  $G'$  bzw. das Verhältnis aus Verlustmodul (viskoses Modul) und Speichermodul (elastisches Modul) als Verlustfaktor ( $\tan \Delta$ ) bestimmt.

Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Figur 1 dargestellt. Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass sich durch die Verwendung der erfindungsgemäßen filmbildenden Zusammensetzungen im Vergleich zu den bisher verwendeten Überzugsmaterialien keine Verschlechterung der Verarbeitbarkeit des Schmelzklebstoffs ergibt. Insbesondere konnte der Schmelzklebstoff bei derselben Temperatur verarbeitet (gesprüht) werden, wie beim Weglassen der filmbildenden Zusammensetzung, wohingegen bei der bekannten Überzugsformulierung eine Temperaturerhöhung um etwa 20°C notwendig war, um die Sprühbarkeit zu gewährleisten.

Diese rheologischen Untersuchungen wurden durch Praxistests bestätigt. Es wurde ebenfalls durch Praxistests bestätigt, dass das neuartige Hüllenmaterial keinen negativen Einfluss auf weitere wichtige Klebstoffparameter, insbesondere die Klebeeigenschaften, hat.

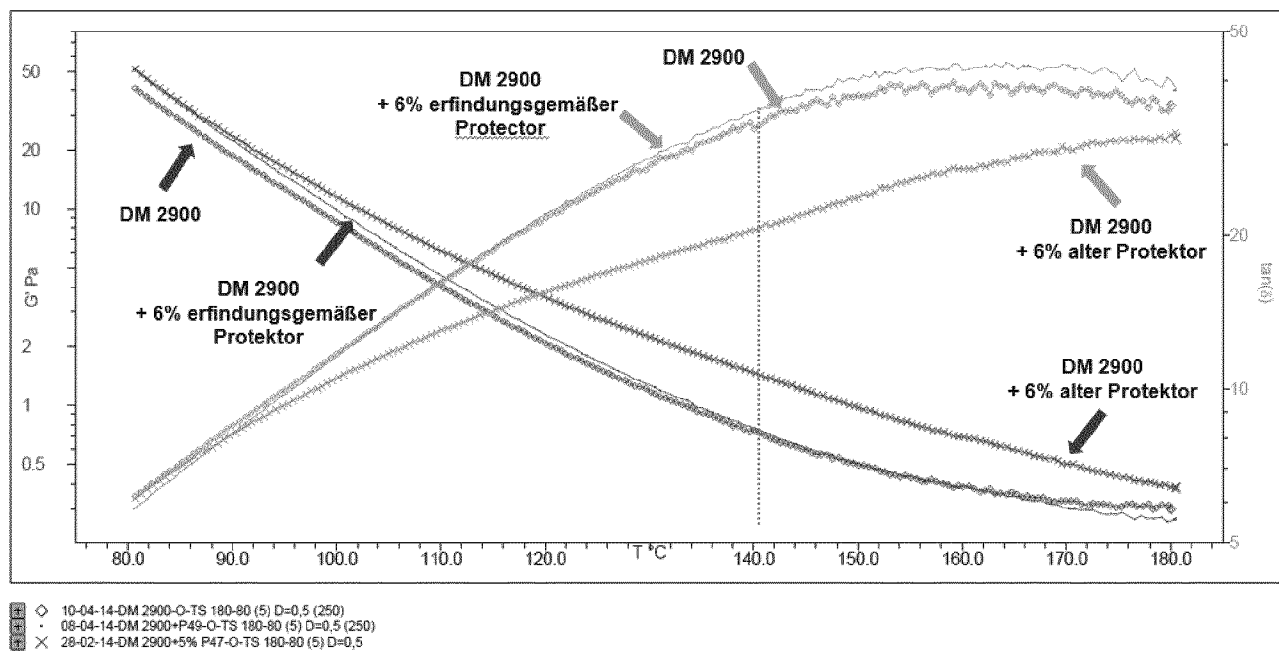
Patentansprüche

1. Polymerzusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerzusammensetzung bezogen auf ihr Gesamtgewicht:
  - a) 5 bis 40 Gew.-%, insbesondere 10 bis 20 Gew.-%, mindestens eines Fischer-Tropsch-Wachses mit einem Schmelzpunkt  $>95^{\circ}\text{C}$ ;
  - b) 30 bis 70 Gew.-%, insbesondere 40 bis 65 Gew.-%, mindestens eines Metallocen-katalysierten Polyolefins, insbesondere Polypropylens, mit einem Erweichungspunkt  $>95^{\circ}\text{C}$  und einem Schmelzflussindex (MFI) ( $230^{\circ}\text{C}$ , 2,16kg) von  $\leq 1000$  und  $\geq 300$  g/10 Minuten;
  - c) 0 bis 65 Gew.-%, insbesondere 20 bis 40 Gew.-%, mindestens eines Metallocen-katalysierten Polyolefins, insbesondere Polypropylens, mit einem Erweichungspunkt  $>85^{\circ}\text{C}$  und einem Schmelzflussindex (MFI) ( $230^{\circ}\text{C}$ , 2,16kg) von  $>1000$  g/10 Minuten;
  - d) 0 bis 40 Gew.-% mindestens eines Metallocen-katalysierten Polyolefins, insbesondere Polypropylens, mit einem Erweichungspunkt  $>115^{\circ}\text{C}$  und einem Schmelzflussindex (MFI) ( $230^{\circ}\text{C}$ , 2,16kg) von  $<300$  g/10 Minuten;
  - e) 0 bis 60 Gew.-% mindestens eines Polyolefins, insbesondere eines Metallocen-katalysierten Polyolefins, dass von b) bis d) verschieden ist, mit einem Molekulargewicht  $M_n < 140.000$  g/mol; und
  - f) 0 bis 20 Gew.-% Additive und Zusatzstoffe ausgewählt aus Antioxidantien, Stabilisatoren, Weichmachern und/oder anderen PolymerenUmfasst, wobei die Polymerzusammensetzung vorzugsweise bei einer Temperatur von  $20^{\circ}\text{C}$  bis  $60^{\circ}\text{C}$  nicht haftklebrig ist.
2. Polymerzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Fischer-Tropsch-Wachs ein synthetisches Paraffin ist.
3. Polymerzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Weichmacher ausgewählt wird aus Kohlenwasserstoffölen, insbesondere Paraffin-, naphthenischen und/oder Mineralölen, und Poly(iso)butylen.
4. Polymerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Schmelzpunkt der Polymerzusammensetzung  $\leq 130^{\circ}\text{C}$  ist.
5. Polymerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerzusammensetzung bezogen auf ihr Gesamtgewicht:
  - a) 10 bis 20 Gew.-%, insbesondere 13-17 Gew.-%, mindestens eines Fischer-Tropsch-Wachses mit einem Schmelzpunkt  $>95^{\circ}\text{C}$ ;
  - b) 40 bis 65 Gew.-%, insbesondere 55-65 Gew.-%, mindestens eines Metallocen-katalysierten Polyolefins, insbesondere Polypropylens, mit einem Erweichungspunkt  $>95^{\circ}\text{C}$  und einem Schmelzflussindex (MFI) ( $230^{\circ}\text{C}$ , 2,16kg) von  $\leq 1000$  und  $\geq 300$  g/10 Minuten;

- c) 20 bis 40 Gew.-%, insbesondere 22-27 Gew.-%, mindestens eines Metallocen-katalysierten Polyolefins, insbesondere Polypropylens, mit einem Erweichungspunkt  $>85^{\circ}\text{C}$  und einem Schmelzflussindex (MFI) ( $230^{\circ}\text{C}$ , 2,16kg) von  $>1000$  g/10 Minuten; und
- d) 0 bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% eines Antioxidationsmittels umfasst.
6. Schmelzklebstoff in Form eines Pellets, umfassend:
- (1) einen Kern aus einem Schmelzklebstoff mit einem Erweichungspunkt von  $65$  bis  $140^{\circ}\text{C}$ , enthaltend mindestens ein Polyolefin und mindestens ein klebrig machendes Harz; und
  - (2) einen Film aus einer Polymerzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, der den Kern im Wesentlichen vollständig umhüllt und vorzugsweise bei einer Temperatur von  $20^{\circ}\text{C}$  bis  $60^{\circ}\text{C}$  nicht haftklebrig ist.
7. Schmelzklebstoff nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Pellets
- (1) jeweils ein Gewicht von weniger als 15 g haben; und/oder
  - (2) einen Durchmesser von weniger als 25 mm in jeder Dimension aufweisen; und/oder
  - (3) eine zylindrische, sphärische oder kissenförmige Form haben; und/oder
  - (4) durch Koextrusion des Kern- und des Films aus der Polymerzusammensetzung hergestellt werden.
8. Schmelzklebstoff nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass
- (a) der Film aus der Polymerzusammensetzung eine Dicke von 2 bis  $200\text{ }\mu\text{m}$ , vorzugsweise von 2 bis  $20\text{ }\mu\text{m}$  aufweist; und/oder
  - (b) der Schmelzklebstoff das Schalenmaterial in einer Menge von weniger als 12 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, noch bevorzugter 3 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Schmelzklebstoffs enthält.
9. Schmelzklebstoff nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem mindestens einen klebrig machenden Harz um ein Harz oder eine Harzmischung handelt, die mindestens ein voll- oder teilhydriertes Kohlenwasserstoffharz und/oder mindestens ein Naturharz auf Kolophonium- oder Tallharzbasis oder eines Pentaerythrol- oder Glycerinesters davon umfasst.
10. Schmelzklebstoff nach einem der Ansprüche 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass
- (a) die Pellets bei einer Temperatur im Bereich von  $20$  bis  $60^{\circ}\text{C}$  nicht haftklebrig sind; und/oder
  - (b) die Pellets im geschmolzenen Zustand eine homogene Mischung bilden.
11. Verwendung eines Schmelzklebstoffs in Form von Pellets nach einem der Ansprüche 5 bis 10 als Haftklebstoff.

12. Verfahren zur Beschickung einer Schmelzvorrichtung mit einem Schmelzklebstoff, umfassend Zuführung eines oder mehrerer Schmelzklebstoffpellets nach einem der Ansprüche 5 bis 10 in die Schmelzvorrichtung mittels einer Fördervorrichtung, insbesondere Vakuumfördervorrichtung.

## Figuren



Figur 1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2016/055018

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. C08L23/12 B29B9/12 C08J3/12 C09J9/00 C08L91/06  
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
C08L B29B C08J C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                            | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | US 2006/093764 A1 (MEHTA ATUL [US] ET AL)<br>4 May 2006 (2006-05-04)<br>claims 35,62<br>paragraph [0087] - paragraph [0099]<br>-----                          | 1-12                  |
| A         | WO 2014/194087 A2 (FULLER H B CO [US])<br>4 December 2014 (2014-12-04)<br>claim 1<br>page 13, line 1 - line 5<br>-----                                        | 1-12                  |
| A         | US 2013/143997 A1 (BURGSMUELLER MILAN [DE]<br>ET AL) 6 June 2013 (2013-06-06)<br>cited in the application<br>claims 1,8<br>paragraphs [0031], [0032]<br>----- | 1-12                  |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 May 2016

Date of mailing of the international search report

19/05/2016

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

van Bergen, Marc

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/055018

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s)  | Publication<br>date       |
|-------------------------------------------|---------------------|-----------------------------|---------------------------|
| US 2006093764                             | A1                  | 04-05-2006                  | AT 476367 T 15-08-2010    |
|                                           |                     | AU 2005302486 A1 11-05-2006 |                           |
|                                           |                     | BR PI0518211 A 04-11-2008   |                           |
|                                           |                     | CA 2585785 A1 11-05-2006    |                           |
|                                           |                     | CN 101094791 A 26-12-2007   |                           |
|                                           |                     | EP 1812297 A1 01-08-2007    |                           |
|                                           |                     | ES 2350300 T3 20-01-2011    |                           |
|                                           |                     | JP 5009804 B2 22-08-2012    |                           |
|                                           |                     | JP 2008518851 A 05-06-2008  |                           |
|                                           |                     | SG 141470 A1 28-04-2008     |                           |
|                                           |                     | US 2006093764 A1 04-05-2006 |                           |
|                                           |                     | US 2008118689 A1 22-05-2008 |                           |
|                                           |                     | WO 2006050108 A1 11-05-2006 |                           |
| -----                                     |                     |                             |                           |
| WO 2014194087                             | A2                  | 04-12-2014                  | CN 105264030 A 20-01-2016 |
|                                           |                     | CN 105392855 A 09-03-2016   |                           |
|                                           |                     | EP 3004271 A2 13-04-2016    |                           |
|                                           |                     | EP 3004272 A2 13-04-2016    |                           |
|                                           |                     | KR 20160014061 A 05-02-2016 |                           |
|                                           |                     | US 2014356562 A1 04-12-2014 |                           |
|                                           |                     | US 2014357145 A1 04-12-2014 |                           |
|                                           |                     | WO 2014194087 A2 04-12-2014 |                           |
|                                           |                     | WO 2014194094 A2 04-12-2014 |                           |
| -----                                     |                     |                             |                           |
| US 2013143997                             | A1                  | 06-06-2013                  | CA 2807394 A1 09-02-2012  |
|                                           |                     | CN 103079783 A 01-05-2013   |                           |
|                                           |                     | EP 2415572 A1 08-02-2012    |                           |
|                                           |                     | EP 2601025 A1 12-06-2013    |                           |
|                                           |                     | JP 2013537575 A 03-10-2013  |                           |
|                                           |                     | KR 20130096703 A 30-08-2013 |                           |
|                                           |                     | RU 2013109245 A 10-09-2014  |                           |
|                                           |                     | US 2013143997 A1 06-06-2013 |                           |
|                                           |                     | US 2015091202 A1 02-04-2015 |                           |
|                                           |                     | WO 2012016842 A1 09-02-2012 |                           |
| -----                                     |                     |                             |                           |

| <b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b><br>INV. C08L23/12 B29B9/12 C08J3/12 C09J9/00 C08L91/06<br>ADD.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                             |                                                       |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                             |                                                       |
| <b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b><br>Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)<br>C08L B29B C08J C09J                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                             |                                                       |
| Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                             |                                                       |
| Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)<br>EPO-Internal, WPI Data                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                             |                                                       |
| <b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                             |                                                       |
| Kategorie*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                                                          | Betr. Anspruch Nr.                                    |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | US 2006/093764 A1 (MEHTA ATUL [US] ET AL)<br>4. Mai 2006 (2006-05-04)<br>Ansprüche 35,62<br>Absatz [0087] - Absatz [0099]<br>-----                          | 1-12                                                  |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | WO 2014/194087 A2 (FULLER H B CO [US])<br>4. Dezember 2014 (2014-12-04)<br>Anspruch 1<br>Seite 13, Zeile 1 - Zeile 5<br>-----                               | 1-12                                                  |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | US 2013/143997 A1 (BURGSMUELLER MILAN [DE] ET AL) 6. Juni 2013 (2013-06-06)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>Ansprüche 1,8<br>Absätze [0031], [0032]<br>----- | 1-12                                                  |
| <input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                             |                                                       |
| * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :<br>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist<br>"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)<br>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht<br>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist<br>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist<br>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden<br>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist<br>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist |                                                                                                                                                             |                                                       |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                             | Absendedatum des internationalen Recherchenberichts   |
| 11. Mai 2016                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                             | 19/05/2016                                            |
| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde<br>Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                             | Bevollmächtigter Bediensteter<br><br>van Bergen, Marc |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/055018

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument |    | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie |               | Datum der<br>Veröffentlichung |
|----------------------------------------------------|----|-------------------------------|-----------------------------------|---------------|-------------------------------|
| US 2006093764                                      | A1 | 04-05-2006                    | AT                                | 476367 T      | 15-08-2010                    |
|                                                    |    |                               | AU                                | 2005302486 A1 | 11-05-2006                    |
|                                                    |    |                               | BR                                | PI0518211 A   | 04-11-2008                    |
|                                                    |    |                               | CA                                | 2585785 A1    | 11-05-2006                    |
|                                                    |    |                               | CN                                | 101094791 A   | 26-12-2007                    |
|                                                    |    |                               | EP                                | 1812297 A1    | 01-08-2007                    |
|                                                    |    |                               | ES                                | 2350300 T3    | 20-01-2011                    |
|                                                    |    |                               | JP                                | 5009804 B2    | 22-08-2012                    |
|                                                    |    |                               | JP                                | 2008518851 A  | 05-06-2008                    |
|                                                    |    |                               | SG                                | 141470 A1     | 28-04-2008                    |
|                                                    |    |                               | US                                | 2006093764 A1 | 04-05-2006                    |
|                                                    |    |                               | US                                | 2008118689 A1 | 22-05-2008                    |
|                                                    |    |                               | WO                                | 2006050108 A1 | 11-05-2006                    |
| WO 2014194087                                      | A2 | 04-12-2014                    | CN                                | 105264030 A   | 20-01-2016                    |
|                                                    |    |                               | CN                                | 105392855 A   | 09-03-2016                    |
|                                                    |    |                               | EP                                | 3004271 A2    | 13-04-2016                    |
|                                                    |    |                               | EP                                | 3004272 A2    | 13-04-2016                    |
|                                                    |    |                               | KR                                | 20160014061 A | 05-02-2016                    |
|                                                    |    |                               | US                                | 2014356562 A1 | 04-12-2014                    |
|                                                    |    |                               | US                                | 2014357145 A1 | 04-12-2014                    |
|                                                    |    |                               | WO                                | 2014194087 A2 | 04-12-2014                    |
| US 2013143997                                      | A1 | 06-06-2013                    | CA                                | 2807394 A1    | 09-02-2012                    |
|                                                    |    |                               | CN                                | 103079783 A   | 01-05-2013                    |
|                                                    |    |                               | EP                                | 2415572 A1    | 08-02-2012                    |
|                                                    |    |                               | EP                                | 2601025 A1    | 12-06-2013                    |
|                                                    |    |                               | JP                                | 2013537575 A  | 03-10-2013                    |
|                                                    |    |                               | KR                                | 20130096703 A | 30-08-2013                    |
|                                                    |    |                               | RU                                | 2013109245 A  | 10-09-2014                    |
|                                                    |    |                               | US                                | 2013143997 A1 | 06-06-2013                    |
|                                                    |    |                               | US                                | 2015091202 A1 | 02-04-2015                    |
|                                                    |    |                               | WO                                | 2012016842 A1 | 09-02-2012                    |