



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 280 542 A1

4(51) C 09 J 5/06
C 09 J 3/14

PATENTAMT der DDR

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 09 J / 326 722 7	(22)	20.03.89	(44)	11.07.90
(71)	VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, Leuna 3, 4220, DD				
(72)	Morgeneyer, Thomas, Dipl.-Chem.; Eckhardt, Gunther, Dr. Dipl.-Chem.; Seener, Ute, Dipl.-Chem.; Weickert, Gisela; Koch, Karlheinz, DD				
(54)	Verfahren zur Erzeugung von Klebverbindungen mittels Schmelzklebstoffen				

(55) Klebverbindung: Schmelzklebstoffe; EVA-Copolymer; Harze; phenolverkappte Di- und Triisocyanate; Wärmestandfestigkeit; Zugscherfestigkeit; Vernetzung

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von Klebverbindungen mittels Schmelzklebstoffen aus Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, hydroxyfunktionalisierten Polymeren, klebrigmachenden Harzen und weiteren Bestandteilen, bei denen phenolverkappte Di- und bzw. oder Triisocyanate bei Temperaturen von 370 bis 410 K zugemischt werden. Die nach Auftragen der schmelzbaren Zubereitung auf die Fügepartner und Fügen bei erhöhter Temperatur unter Kontaktdruck erzeugten Klebverbindungen besitzen eine erhöhte Wärmestand- und Zugscherfestigkeit gegenüber den bisherigen Schmelzklebstoffen, die durch die ablaufende Vernetzung erzielt wird. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren liegen die Hydroxylzahlen der verwendeten Polymere bei 0,5 bis 15; der Anteil der Isocyanate bei 1 bis 20 Masseteilen und der Anteil von Hexamethylentetramin bei 0,5 bis 5 Masseteilen.

Patentanspruch:

Verfahren zur Erzeugung von Klebverbindungen mittels Schmelzklebstoffen durch den Einsatz einer schmelzbaren Zubereitung aus Polyolefincopolymeren, Harzen, verkappten Isocyanaten und ggf. weiteren Zusätzen, Auftragen der Schmelze auf einen oder beide Fügepartner, Halten unter Kontaktdruck und ggf. thermische Nachbehandlung, **dadurch gekennzeichnet**, daß die schmelzbare Zubereitung besteht aus

- 10 bis 60 Masseteilen von einem oder von mehreren Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren mit einem Vinylacetatgehalt im Bereich von 10 bis 45 Masseprozent und einem Schmelzindex im Bereich von 25 bis 5000 g/10 min (bei 463 K und 21,6 N)
- 0,5 bis 45 Masseteilen von hydroxyl- und bzw. oder carboxylfunktionalisierten Oligomeren und bzw. Hochpolymeren
- 10 bis 50 Masseteilen klebrigmachender Harze
- 1 bis 20 Masseteilen phenolverkappter multifunktionaler Isocyanate
- 0,1 bis 5 Masseteilen Hexamethylentetramin

die feste Zubereitung bei Temperaturen von 370 bis 410 K aufgeschmolzen, auf einen oder beide Fügepartner aufgetragen und die Schmelze kurz vor dem Auftragen und dem sofortigen Fügen oder nach dem Auftragen und dem Fügen auf Temperaturen von 420 bis 480 K erwärmt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Klebverbindungen mit hoher Wärmestand- und Zugscherfestigkeit mittels schmelzbarer Mischungen.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Schmelzklebstoffe auf der Grundlage von Polyolefincopolymeren, insbesondere Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, klebrigmachenden Harzen und unter Zusatz weiterer Modifikatoren wie Wachsen, Pigmenten und Stabilisatoren werden seit Jahren mit großem Erfolg für Verbindungsaufgaben in der Möbelindustrie, der polygrafischen Industrie, der Verpackung und im Montagekleben eingesetzt (v. Jordan, Monographie Schmelzklebstoffe, Band 4a bis c Hinterwaldner Verlag, München). Trotz einer Reihe sehr wertvoller Eigenschaften besitzen diese Schmelzklebstoffe den Nachteil, schon bei relativ niedrigen Temperaturen zu erweichen. Das führt bei gleichzeitiger Einwirkung von mechanischen Belastungen und von Wärme zu einem Lösen der Klebverbindung oder infolge Fließens der Klebstoffschicht zu einer unerwünschten Lagewanderung der Fügepartner. Zur Verbesserung des Erweichungsverhaltens und damit zur Erhöhung der Wärmestandfestigkeit sind zahlreiche Möglichkeiten bekannt. Durch Anwendung anderer Polymerer in Schmelzklebstoffen wie beispielsweise von Polyamiden, Polyaminoamiden oder Polyestern kann der Anwendungsbereich nach höheren Temperaturen verschoben werden, jedoch ist das mit einer erheblichen Kostensteigerung verbunden.

Außerdem sind beim Aufbringen der Schmelzklebstoffe auf die Substrate relativ hohe Temperaturen erforderlich. Deshalb wurden Verfahren entwickelt, nach denen bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen aufschmelzende Zubereitungen, deren Bestandteile zur Vernetzung geeignete funktionelle Gruppen tragen, verwendet werden und in einem zweiten Schritt die Vernetzung zu hochschmelzenden Klebschichten erfolgt.

So können gemäß DE-OS 1 594 118 Polyester mit Hydroxylzahlen von 30 bis 60 in einem sehr aufwendig durchzuführenden zweistufigen Härtingsverfahren mit Di- (1. Stufe) und Tri-Isocyanaten (2. Stufe) zugesetzt werden.

Polyesterschmelzklebstoffe mit endständigen Hydroxylgruppen werden gemäß DE-OS 2 228 975 mit Diisocyanaten vernetzt und damit die Wärmestandfestigkeit erhöht. Nachteil eines nach dieser Erfindung hergestellten Klebstoffes ist, daß die polyesterhaltige Klebstoffkomponente teilgehärtet ist und damit erhöhte Aufwendungen für Transport, Umschlag und Lagerung erfordert. Außerdem muß diese Klebstoffkomponente aktiven Wasserstoff mit einem Äquivalentgewicht von 27 bis 500 enthalten.

Die DE-OS 2 237 674 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Beschichtungs- bzw. Klebmassen, bei denen hochviskose Schmelzklebstoffe die Viskosität herabsetzende Polyoxyverbindungen und Polyisocyanate zugesetzt werden. Angestrebt wird dabei eine Verarbeitungsviskosität von 1 bis 20 Pas bei Auftragstemperaturen von 373 bis 433 K. Vorzugsweise wird der Heißschmelzklebstoff in der Polyoxyverbindung, wie in Polyetheralkoholen oder Polyesteralkoholen gelöst oder dispergiert und anschließend granuliert. Die als Vernetzungsmittel wirkenden Polyisocyanate werden dem aufgeschmolzenen Granulat vor dessen Auftrag auf die zu beschichtende Fläche zugesetzt.

Nachteilig bei dieser Vorgehensweise ist die zur Lösung benötigte hohe Menge von niedermolekularen Polyetheralkoholen bzw. Polyesteralkoholen und die damit verbundene hohe Einsatzmenge von Polyisocyanaten sowie die Notwendigkeit, in der Verarbeitungszeit einen möglichst hohen Umsetzungsgrad der niedermolekularen reaktiven Zumischungen zu erhalten. Da dies unter den üblichen Verarbeitungsbedingungen nur unvollkommen erfolgt, können nur relativ geringe Wärmestandfestigkeiten des ausgehärteten Schmelzklebstoffes erzielt werden.

Die Patentschrift DE 2 401 320 beschreibt einen Schmelzklebstoff, der aus einem Urethan-Prepolymeren mit Isocyanatgruppen an beiden Enden, einem thermoplastischen Polymeren und einem klebrigmachenden Harz besteht.

Es wird die Zielstellung verfolgt, eine hohe Topfzeit, hohe Anfangshaftung und hohe Wärmestandfestigkeit miteinander zu kombinieren. Nachteilig bei der Anwendung dieses Schmelzklebstoffes ist seine hohe Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit sowie eine starke Abhängigkeit der erzielbaren Wärmestandfestigkeit von den Lager- und Verarbeitungsbedingungen. Da eine Vernetzung nur unter Mitwirkung von Wasser unter Bildung von Polyharnstoffstrukturen und Freisetzung von Kohlensäure erfolgt, ist die Vernetzung im erstarrten Zustand der Klebverbindung sehr zeitaufwendig und die gewünschte Wärmestandfestigkeit wird erst nach längerer Zeit erreicht.

Gemäß JP 5004318 können Klebstoffe aus Ethylen-Vinylacetat- und Vinylchlorid-Copolymeren mit 50 bis 80 Ma.-% Vinylchlorid und einer oder mehrerer Hydroxyl- oder Carboxylgruppen mit Diisocyanaten eingesetzt werden. Nachteilig bei diesen Klebstoffen ist die Notwendigkeit eines hohen Vinylchloridgehaltes, der bei hohen Temperaturen zu einer Abspaltung von Chlorwasserstoff und damit zu einer Schädigung der Verklebung und der Substrate führen kann.

Die Reaktion von Isocyanaten mit Alkoholen und Phenolen zu Verbindungen relativ geringer thermischer Beständigkeit ist bekannt (s. Ullmanns Enzyklopädie).

Diese sogenannten verkappten Isocyanate werden dort eingesetzt, wo der Einsatz von Isocyanaten zu unerwünschten vorzeitigen Reaktionen, wie beispielsweise der Umsetzung mit Wasser und nachfolgender Vernetzung führen kann.

Ein wesentlicher Nachteil des an sich eleganten Weges des Einsatzes von verkappten Isocyanaten ist das Freiwerden von Alkoholen oder Phenolen bei höheren Temperaturen, was zum Ausgasen dieser Verbindungen, ggf. unter Bildung von Schäumen, zu Problemen des Arbeitsschutzes und zur Verfärbung bzw. Geruchsbelästigungen führen kann.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung von Klebeverbindungen mit hohen Zugscher- und Wärmefestigkeiten mittels schmelzbarer Zubereitungen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, durch Einsatz von Schmelzklebstoffen aus Polyolefincopolymeren, Polyurethanen, verkappten Isocyanaten und ggf. weiteren Zusätzen ein Verfahren zur Herstellung von Klebeverbindungen mit erhöhten Zugscher- und Wärmestandfestigkeiten gegenüber den bisherigen Schmelzklebstoffen zu entwickeln.

Diese Aufgabe wird durch Einsatz einer schmelzbaren Zubereitung aus Polyolefincopolymeren, Polyurethanen, Harzen, verkappten Isocyanaten und ggf. weiteren Zusätzen erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß diese schmelzbare Zubereitung bestehend aus

- 10 bis 60 Masseteilen von einem oder von mehreren EVA-Copolymeren mit einem Vinylacetatgehalt im Bereich von 10 bis 45 Masseanteilen in Prozent und einem Schmelzindex im Bereich von 25 bis 5000 g/10 min (bei 463 K und 21,6 N)
- 0,5 bis 45 Masseteilen von hydroxyl- und bzw. carboxylfunktionalisierten Oligomeren und bzw. oder Hochpolymeren
- 10 bis 50 Masseteilen klebrigmachender Harze
- 1 bis 20 Masseteilen phenolverkappter Isocyanate
- 0,1 bis 5 Masseteilen Hexamethylentetramin,

auf einen oder beide Fügepartner aufgetragen wird, derart, daß die Herstellung und der Auftrag der schmelzbaren Zubereitung bei Temperaturen von 370 bis 410 K erfolgt und anschließend bei 420 bis 480 K gefügt wird.

Ein Klebstoffauftrag bei 420 bis 480 K ist möglich, wenn sofort nach dem Klebstoffauftrag beide Fügepartner gefügt werden und die Verweilzeit des Schmelzklebstoffes in der Aufschmelzeinheit bei diesen Temperaturen weniger als 60 s beträgt.

Als phenolverkappte Isocyanate werden vorzugsweise phenolverkappte, aromatische Di- und bzw. oder Triisocyanate eingesetzt.

Als hydroxyl- und bzw. oder carboxylfunktionalisierte Oligomere bzw. oder Hochpolymere können erfindungsgemäß eingesetzt werden:

- 3 bis 45 Masseteile partiell bis nahezu vollständig, homogen oder heterogen hydrolysierte EVA-Copolymere mit einem Ausgangsvinylacetatgehalt von 5 bis 65 Masseanteilen in Prozent
- 10 bis 35 Masseteile eines mittels Alkalialkoholat modifizierten EVA-Copolymeren mit einem Schmelzindex von 5 bis 100 g/10 min (bei 463 K und 21,6 N) und einem Ausgangsvinylacetatgehalt von 10 bis 35 Masseteilen in Prozent
- 10 bis 45 Masseteile eines thermoplastischen Polyurethans mit einer Hydroxylzahl von 0,5 bis 5
- 5 bis 45 Masseteile von partiell bis nahezu vollständig hydrolysiertes Polyvinylacetat und dessen partielle Umsetzungsprodukte mit Aldehyden wie Formaldehyd, Acetaldehyd und Butyraldehyd
- 0,5 bis 45 Masseteile eines partiell verseilten Mischpolymerisats des Vinylacetats mit anderen Vinylmonomeren, wie beispielsweise mit Vinylchlorid
- 0,5 bis 45 Masseteile von Derivaten der Acrylsäure und bzw. oder der Methacrylsäure sowie auch dieser Säuren untereinander oder mit anderen Vinylmonomeren
- partiell hydrolysierte Mischpolymerisate von Estern der Acrylsäure und bzw. oder der Methacrylsäure untereinander oder mit anderen Vinylmonomeren.

Die nachteiligen Veränderungen der Klebeverbindungen, die verkappte Isocyanate enthalten, werden durch Zusatz von Hexamethylentetramin verhindert, das dem Freiwerden von Phenolen entgegenwirkt. Das erfindungsgemäße Verklebungsverfahren zeichnet sich besonders durch eine wesentlich höhere Wärmestandfestigkeit, gemessen nach der Methode WPS 68 (Zeitschrift Adhäsion, 1969, S. 28 bis 31) im Vergleich zu den Wärmestandfestigkeiten üblicher Schmelzklebstoffe aus. Außerdem wird die Zugscherfestigkeit derartiger Verklebungen deutlich verbessert.

Überraschenderweise wurde dabei gefunden, daß bereits die erfindungsgemäßen Anteile hydroxylgruppenhaltiger Polymere mit dabei sehr niedrigen Hydroxylzahlen (0,5 bis 15) ausreichen, um mit den phenolverkappten Di- und Triisocyanaten zu

vernetzen. Dies steht im Gegensatz zum bekannten Stand der Technik, der von höheren Anteilen hydroxylgruppenhaltiger Polymerer (Polyester) mit vorzugsweise Hydroxylzahlen von 30 bis 100 ausgeht, bzw. wo bei niedrigen Hydroxylzahlen die Verwendung von Prepolymeren mit beschränkter Lagerstabilität bzw. mehrstufige Härtingsverfahren nötig sind.

Ausführungsbeispiele Vergleichsbeispiel

Eine schmelzbare Masse aus 45 Masseteilen Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren mit 23 Masseanteilen in % Vinylacetat; einem Schmelzindex von 150 g/10 min; 45 Masseteilen thermoplastisches Polyurethan mit einer Hydroxylzahl von 3; 40 Masseteilen Pentaerythritester von hydriertem Kolophonium wird auf den ersten Fügepartner aufgetragen und mit einem zweiten Fügepartner (Buchenholz/Buchenholz/AlMgF₆/AlMgF₆) bei 450 K unter einem Kontaktdruck von 0,1 N/mm² gefügt. (Tabelle 1)
Von Verklebungen Buchenholz/Buchholz; AlMgF₆/AlMgF₆ wird die Zugscherfestigkeit; von Verklebungen Buchenholz/Buchenholz die Wärmestandfestigkeit gemessen (Kennwerte Tabelle 1).

Beispiel 1

Eine schmelzbare Masse aus 30 Masseteilen alkalikoholatmodifiziertem Ethylen-Vinylacetat-Copolymer mit einem Vinylacetatgehalt von 15 Masseanteilen in Prozent und einem Schmelzindex von 80 g/10 min; 15 Masseteilen thermoplastisches Polyurethan mit einer Hydroxylzahl von 3; 30 Masseteilen Glyzerolester von disproportioniertem Kolophonium wird bei 360 bis 380 K mit 15 Masseteilen phenoverkapptem Hexamethylen-diisocyanat sowie 0,1 Masseteilen Hexamethylentetramin gemischt. Der fertige Klebstoff wird mit dieser Temperatur auf den ersten Fügepartner aufgetragen. Anschließend erfolgt die Verklebung mit dem zweiten Fügepartner bei 450 K unter einem Kontaktdruck von 0,1 N/mm² innerhalb von 60 s.

Beispiel 2

Die schmelzbare Masse analog Beispiel 1 enthält anstelle des alkalikoholatmodifizierten Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren 60 Masseteile Ethylen-Vinylacetat-Copolymer mit 40 Masseanteilen in Prozent Vinylacetat und einem Schmelzindex von 400 g/10 min. Der Anteil der phenolverkappten Isocyanate (Diphenylmethantriisocyanat) liegt bei 5 Masseteilen, der des Hexamethylentetramins ebenfalls bei 5 Masseteilen. (Tabelle 1)

Beispiel 3

Die schmelzbare Masse analog Beispiel 1, allerdings ohne den Anteil des thermoplastischen Polyurethans, wird auf den ersten Fügepartner aufgebracht und innerhalb von 60 s bei 440 K bei einem Kontaktdruck von 0,01 N/mm² gefügt. (Tabelle 1)

Beispiel 4

Eine schmelzbare Masse gemäß Beispiel 1 wird in einer Schmelzrichtung innerhalb von 50 s auf eine Temperatur von 470 K gebracht, auf den ersten Fügepartner aufgetragen und sofort mit dem zweiten Fügepartner bei einem Kontaktdruck von 0,1 N/mm² über weitere 5 s gefügt.

Beispiel 5

Eine schmelzbare Masse gemäß Beispiel 1, aber anstelle des alkalikoholatmodifiziertem Ethylen-Vinylacetat-Copolymer mit hydrolysiertem Vinylacetat (Restvinylacetatgehalt 2; Hydroxylzahl 15), wird gemäß Beispiel 1 verarbeitet.

Beispiel 6

Es wird analog Beispiel 1 verfahren, die schmelzbare Zubereitung enthält neben dem verkappten Isocyanat: 10 Masseteile Ethylen-Vinylacetat-Copolymer mit einem Vinylacetatgehalt von 11 Masseanteilen in Prozent und einem Schmelzindex von 4600 g/10 min; 45 Masseteilen thermoplastisches Polyurethan mit einer Hydroxylzahl von 3; 10 Masseteilen Glyzerinester von disproportioniertem Kolophonium.

Tabelle 1

	Wärmestand- festigkeit (K)	Zugscherfestigkeit (Holz/Holz) (AlMgF ₆ /AlMgF ₆) (N/mm ²)	
Vergleichsbeispiel	323–328	2,5	1,3
Beispiel 1	348–353	5,3	4,9
Beispiel 2	348–353	3,9	3,9
Beispiel 3	345–348	3,5	3,4
Beispiel 4	348–353	3,3	3,2
Beispiel 5	353–358	4,1	3,1
Beispiel 6	353–358	3,9	3,3