



(10) **DE 10 2008 024 089 B4** 2011.09.22

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2008 024 089.3**
(22) Anmeldetag: **17.05.2008**
(43) Offenlegungstag: **19.11.2009**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **22.09.2011**

(51) Int Cl.: **C09J 105/00** (2006.01)
C09J 101/10 (2006.01)
C09J 103/06 (2006.01)
C09J 105/02 (2006.01)
C08B 31/02 (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:
Friedrich-Schiller-Universität Jena, 07743, Jena, DE; Innovent e.V., 07745, Jena, DE

(74) Vertreter:
Patentanwälte Liedtke & Partner, 99096, Erfurt, DE

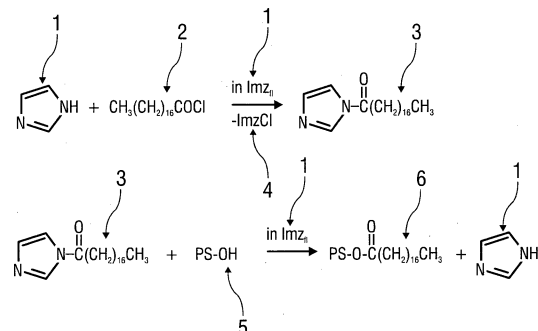
(72) Erfinder:
Grünler, Bernd, Dr., 07937, Zeulenroda, DE; Heft, Andreas, Dr., 07545, Gera, DE; Homuth, Marion, 07745, Jena, DE; Heinze, Thomas, Prof.Dr., 07743, Jena, DE; Liebert, Tim, Dr., 07743, Jena, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

DE	199 54 960	A1
DE	22 30 884	A
DE	15 93 152	A
DE	693 17 635	T2
US	54 34 201	A

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung eines Klebers und Verwendung eines Polysaccharidesters**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Herstellung eines heißschmelzbaren Klebers, wobei Imidazol (1) geschmolzen und ein Säurechlorid (2) und/oder ein Säureanhydrid und/oder ein Lacton in und mit dem geschmolzenen Imidazol (1) zu einem Imidazolid (3) umgesetzt wird, wobei anschließend dem geschmolzenen Imidazol (1) mindestens ein Polysaccharid (5) zugesetzt wird, wobei das Polysaccharid (5) mit dem Imidazolid (3) zu einem Polysaccharidester (6) umgesetzt wird, dadurch gekennzeichnet, dass als Polysaccharid (5) mindestens ein Stoff aus der Gruppe Cellulose, Scleroglucan, Curdlan, Xylan, Pullulan, Stärke, Dextran verwendet wird.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Klebers und eine Verwendung eines Polysaccharidesters.

[0002] Heißschmelzbare Kleber sind solche Klebstoffe, die im warmen oder heißen Zustand auf zu verbindende Teile aufgetragen werden. Die Teile werden anschließend zusammen gefügt. Beim Abkühlen des heißschmelzbaren Klebers erstarrt dieser und verbindet die Teile miteinander. Unter erneuter Anwendung von Wärme wird der heißschmelzbare Kleber wieder verflüssigt, so dass die Verbindung der Teile lösbar oder ihre Position zueinander veränderbar ist. Stetig steigende Rohstoffpreise für Erdöl bei gleichzeitig abnehmender Verfügbarkeit führen zu steigenden Kosten bei der Herstellung solcher heißschmelzenden Kleber, da deren Hauptbestandteile Erdölprodukte sind.

[0003] Aus der US 5,434,201 A ist ein Verfahren zur Herstellung eines Heißschmelzklebers bekannt, der einen Stärkeester mit einem Substitutionsgrad von 0.3 bis 3.0 sowie einen ausgewählten nichtflüchtigen organischen Weichmacher enthält, wobei der Stärkeester ein wässriges System mit mindestens 40 Gewichts-% Feuchtigkeit ist. Solche Heißschmelzkleber neigen beim Erstarren zu Phasenseparationen. Eine transparente Matrix ist auf diese Weise nicht realisierbar.

[0004] Aus der DE 2 230 884 A ist ein Verfahren zur Herstellung von Stärkeestern bekannt, die als Klebstoffe Verwendung finden können. Der Stärkeester wird durch Umsetzung von Stärke mit einem Imidazolid einer Carbonsäure erhalten.

[0005] Aus der DE 1 593 152 A ist ein Verfahren zur Herstellung von N-Desulfo-N-acylheparinen zur physiologisch-pharmakologischen Verwendung bekannt. Hierbei wird Heparamin in einer Imidazolschmelze mit einem Acylderivat umgesetzt.

[0006] Aus der DE 199 54 960 A1 ist ein Klebstoff bekannt, der magnetische Nanopartikel enthält.

[0007] Der Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung eines Klebers und eine Verwendung anzugeben.

[0008] Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung eines Klebers nach den Ansprüchen 1 oder 2 und eine Verwendung eines Polysaccharidesters nach Anspruch 9.

[0009] Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind Gegenstand der Unteransprüche.

[0010] Ein erfindungsgemäß hergestellter heißschmelzbarer Kleber umfasst mindestens einen durch Reaktion eines Polysaccharids mit einem Imidazolid in geschmolzenem Imidazol gewonnenen Polysaccharidester. Erfindungsgemäß wird der heißschmelzbare Kleber mittels eines Verfahrens hergestellt, bei dem Imidazol geschmolzen und ein Säurechlorid und/oder ein Säureanhydrid und/oder ein Lacton in und mit dem geschmolzenen Imidazol zu einem Imidazolid umgesetzt wird. Dem geschmolzenen Imidazol wird mindestens ein Polysaccharid zugesetzt. Das Polysaccharid wird mit dem Imidazolid zu einem Polysaccharidester umgesetzt. Dieser bildet erfindungsgemäß einen transparenten heißschmelzbaren Kleber, der auch nach dem Erstarren transparent bleibt. Mit einem solchen thermoplastischen Kleber lassen sich beispielsweise Glasteile reversibel miteinander verkleben ohne dass die Transparenz beeinträchtigt wird.

[0011] Polysaccharide und deren Derivate sind gut geeignet für die Herstellung von Spezialpolymeren, da sie aus nachwachsenden Rohstoffen verfügbar, recycelbar, sehr gut modifizierbar, biokompatibel und strukturbildend sind.

[0012] Das geschmolzene Imidazol dient im erfindungsgemäßen Verfahren zum einen als Suspensions- und Quellmedium für die Polysaccharide und wird zum Teil mit dem Säurechlorid, Säureanhydrid bzw. Lacton intermediär zu Imidazoliden umgesetzt. Die Imidazole stellen eine sehr effektive und gleichmäßige Veresterung der Polysaccharide sicher. Der Schmelzpunkt des Polysaccharidesters wird bei der erfindungsgemäßen Verwendung durch die Wahl eines Polymerrückgrats, einer Verzweigungsstruktur, von Substituenten und eines Funktionalisierungsgrades eingestellt. Das Polymerrückgrat bezeichnet bei Mehrfachzuckern die Auswahl der Stellen in den Monosacchariden, an denen diese miteinander verbunden sind. Die Verzweigungsstruktur bezeichnet die Belegung von bei der Verbindung der Monosaccharide mit gleichen oder anderen Mono- oder Oligosacchariden freibleibenden Stellen der Grundstruktur des Monosaccharids. Der Funktionalisierungsgrad ist ein Maß dafür, wie viele dieser Stellen mit chemischen Gruppen oder Verbindungen (Substituenten) belegt werden. Mit der Auswahl dieser Parameter lässt sich außer einer Erweichungstemperatur auch die optische Transparenz, eine Viskosität der Schmelze, ein Haftverhalten und ein Suspensionsvermögen für eingebettete Partikel einstellen. Ein so gestalteter heißschmelzender Kleber kann wiederholt aufgeschmolzen werden und erstarren ohne dass seine mechanischen und optischen Eigenschaften sich ändern.

[0013] In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden dem Polysaccharidester funktionalisierte Nanopartikel zur Mo-

difikation mindestens einer Eigenschaft des Polysaccharidesters zugesetzt. Mit diesen Nanopartikeln kann beispielsweise eine Farbe und/oder eine elektrische Leitfähigkeit des Polysaccharidesters modifiziert werden. Die elektrische Leitfähigkeit kann dabei so gestaltet werden, dass bei Anlegen einer Spannung ein Stromfluss zustande kommt, der den Kleber so erwärmt, dass dieser schmilzt, um die miteinander verbundenen Teile zu repositionieren oder ihre Verbindung zu lösen.

[0014] Die Nanopartikel können permanente oder photochrom schaltende Farbstoffe enthalten. Photochrom schaltende Farbstoffe ändern ihre Farbe unter Einwirkung von Licht.

[0015] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens wird der Polysaccharidester durch Waschen mit Isopropanol isoliert, insbesondere nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung. Das Isopropanol wird anschließend abgezogen, beispielsweise mittels Erwärmen und Vakuum, und mit ethanolischer Natronlauge gewaschen, wodurch das Imidazol regeneriert wird. Damit steht es als Reaktionsmedium anschließend wieder zur Verfügung.

[0016] Als Polysaccharid kommt erfindungsgemäß mindestens ein Stoff aus der Gruppe Cellulose, Scleroglucan, Curdlan, Xylan, Pullulan, Stärke, Dextran zum Einsatz. Diese Stoffe lassen sich bei Temperaturen von mehr als 90°C in geschmolzenem Imidazol ohne erkennbaren Abbau suspendieren. In den entstehenden Schmelzen können die Polysaccharide direkt zu den entsprechenden Derivaten umgesetzt werden. Als Derivate kommen dabei aromatische ungesättigte und aliphatische Ester, vorzugsweise Fettsäureester (Carbonsäuren mit Kettenlängen von vier bis 18 Kohlenstoffatomen) in Frage. Das Imidazolid kann in situ oder in einem separaten Reaktionsgefäß hergestellt werden.

[0017] Beim Einsatz von Dextran ergeben sich Dextranester mit Schmelzpunkten in einem Bereich von 40°C bis 70°C. Mit Stärke entstehen entsprechende Stärkederivate mit Schmelzpunkten im Bereich von 160°C bis 280°C.

[0018] Die kennzeichnenden Merkmale der Ansprüche 3 bis 7 sind auch mit anders hergestellten und/oder anders zusammengesetzten heißschmelzbaren Klebern kombinierbar.

[0019] Ausführungsbeispiele der Erfindung werden im Folgenden anhand einer Zeichnung näher erläutert.

[0020] Darin zeigen:

[0021] [Fig. 1](#) Reaktionsgleichungen für die Herstellung eines heißschmelzenden Klebers.

[0022] [Fig. 1](#) zeigt beispielhaft zwei Reaktionsgleichungen, die Reaktionen bei der Herstellung eines heißschmelzenden Klebers beschreiben. Dabei wird zunächst Imidazol **1** geschmolzen. Dem geschmolzenen Imidazol **1** wird ein Säurechlorid **2** zugegeben. Dabei entsteht ein Imidazolid **3**. Imidazoliumchlorid **4** wird frei. Dem geschmolzenen Imidazol **1** mit dem Imidazolid **3** wird ein Polysaccharid **5** zugesetzt. Dabei entsteht ein Polysaccharidester **6** während Imidazol **1** regeneriert wird. Exemplarisch wird als Säurechlorid **2** ein Stearinsäurechlorid verwendet. Dementsprechend ist der Polysaccharidester **6** ein Polysaccharidstearat. Es können jedoch auch andere Säurechloride **2** verwendet werden.

[0023] Statt des Säurechlorids **2** kann ein Säureanhydrid und/oder ein Lacton verwendet werden.

[0024] In einem weiteren, nicht illustrierten Ausführungsbeispiel des Verfahrens zur Herstellung des heißschmelzenden Klebers werden 45 g Imidazol **1** bei einer Temperatur von 90°C bis 95°C aufgeschmolzen. Zum geschmolzenen Imidazol **1** werden als Polysaccharid **5** fünf Gramm Kartoffelstärke gegeben. Die Schmelze wird etwa zwei Stunden lang auf dieser Temperatur gehalten. Danach wird als Säurechlorid **2** eine Menge von 93,6 ml Palmitoylchlorid zugesetzt. Nach weiteren 24 Stunden bei der angegebenen Temperatur wird die Wärmezufuhr gestoppt, so dass die Schmelze langsam abkühlt. Danach werden 500 ml Isopropanol zugesetzt. Die entstehende Mischung wird in 1 l Isopropanol überführt. Das dabei isolierte Produkt wird dreimal mit je 200 ml Isopropanol gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Als Polysaccharidester **6** werden dabei 25 g Stärkepalmitat erhalten. Dieses ergibt bei 160°C eine transparente Schmelze. Zu Filmen gegossen werden daraus klare, farblose Schichten.

[0025] Dem Polysaccharidester **6** können funktionalisierte Nanopartikel zur Modifikation mindestens einer Eigenschaft des Polysaccharidesters **6** zugesetzt werden. Mit diesen Nanopartikeln kann beispielsweise eine Farbe und/oder eine elektrische Leitfähigkeit des Polysaccharidesters **6** modifiziert werden. Die elektrische Leitfähigkeit kann dabei so gestaltet werden, dass bei Anlegen einer Spannung ein Stromfluss zustande kommt, der den Kleber so erwärmt, dass dieser schmilzt, um durch den Kleber miteinander verbundene Teile zu repositionieren oder ihre Verbindung zu lösen.

[0026] Die Nanopartikel können permanente oder photochrom schaltende Farbstoffe enthalten. Photochrom schaltende Farbstoffe ändern ihre Farbe unter Einwirkung von Licht.

[0027] In einem nicht illustrierten Ausführungsbeispiel wurde ein grobpulvriger thermoplastischer Polysaccharidester **6** mit einem Schmelzpunkt in ei-

nem Bereich von 90°C bis 120°C mit 2% Nanopartikeln in Form nanoskaliger Alumosilikatkäfige mit darin verkapselten photochrom schaltenden Farbstoffen durch ein mechanisches Mahl-/Mischverfahren versetzt. Durch das Mischverfahren wurde eine Homogenisierung der Nanopartikel in der nun feinpulvrigen Matrix des Polysaccharidesters **6** erzielt. Diese Mischung wurde zwischen zwei Glasplatten verbracht und unter leichtem Druck von etwa $0,7 \cdot 10^5$ Pa bei einer Temperatur von 95°C geschmolzen. Dadurch wurde ein transparenter, bei Normaltemperatur fest haftender Glasverbund hergestellt, welcher bei intensiver Sonnenstrahlung eine leichte Blaufärbung annimmt. Durch erneutes Erwärmen auf über 90°C kann dieser Glasverbund wieder gelöst oder die Position der Glasplatten zueinander verändert werden. Nach dem erneuten Abkühlen des heißschmelzbaren Klebers sind sowohl seine optischen als auch mechanischen Eigenschaften unverändert gegenüber der ersten hergestellten Konfiguration.

[0028] Als Polysaccharid **5** kommt erfindungsgemäß mindestens ein Stoff aus der Gruppe Cellulose, Scleroglucan, Curdlan, Xylan, Pullulan, Stärke, Dextran zum Einsatz.

[0029] Das Imidazolid **3** kann in situ oder in einem separaten Reaktionsgefäß hergestellt werden.

Bezugszeichenliste

- 1 Imidazol
- 2 Säurechlorid
- 3 Imidazolid
- 4 Imidazoliumchlorid
- 5 Polysaccharid
- 6 Polysaccharidester

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines heißschmelzbaren Klebers, wobei Imidazol (**1**) geschmolzen und ein Säurechlorid (**2**) und/oder ein Säureanhydrid und/oder ein Lacton in und mit dem geschmolzene Imidazol (**1**) zu einem Imidazolid (**3**) umgesetzt wird, wobei anschließend dem geschmolzenen Imidazol (**1**) mindestens ein Polysaccharid (**5**) zugesetzt wird, wobei das Polysaccharid (**5**) mit dem Imidazolid (**3**) zu einem Polysaccharidester (**6**) umgesetzt wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Polysaccharid (**5**) mindestens ein Stoff aus der Gruppe Cellulose, Scleroglucan, Curdlan, Xylan, Pullulan, Stärke, Dextran verwendet wird.

2. Verfahren zur Herstellung eines heißschmelzbaren Klebers, wobei Imidazol (**1**) geschmolzen wird, wobei dem geschmolzenen Imidazol (**1**) mindestens ein Polysaccharid (**5**) zugesetzt wird, und danach ein Säurechlorid (**2**) und/oder ein Säureanhydrid und/oder ein Lacton in und mit dem geschmolzene Imida-

zol (**1**) zu einem Imidazolid (**3**) umgesetzt wird, wobei anschließend das Polysaccharid (**5**) mit dem Imidazolid (**3**) zu einem Polysaccharidester (**6**) umgesetzt wird, dadurch gekennzeichnet, dass als Polysaccharid (**5**) mindestens ein Stoff aus der Gruppe Cellulose, Scleroglucan, Curdlan, Xylan, Pullulan, Stärke, Dextran verwendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass funktionalisierte Nanopartikel zur Modifikation mindestens einer Eigenschaft des heißschmelzbaren Klebers zugegeben werden.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass durch die Nanopartikel eine Farbe des heißschmelzbaren Klebers modifiziert wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass Nanopartikel mit photochrom schaltenden Farbstoffen verwendet werden.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass durch die Nanopartikel eine elektrische Leitfähigkeit des heißschmelzbaren Klebers modifiziert wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Leitfähigkeit so modifiziert wird, dass der heißschmelzbare Kleber durch Anlegen einer Spannung erwärmbar und schmelzbar wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Polysaccharidester (**6**) durch Waschen mit Isopropanol isoliert wird, wobei das Isopropanol abgezogen und mit ethanolischer Natronlauge gewaschen wird, wodurch das Imidazol (**1**) regeneriert wird.

9. Verwendung eines durch Reaktion eines Polysaccharids (**5**) mit einem Imidazolid (**3**) in geschmolzenem Imidazol (**1**) gewonnenen Polysaccharidesters (**6**), hergestellt mittels eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 oder 2, als heißschmelzbaren Kleber, welcher transparent ist und auch nach dem Erstarren transparent bleibt, wobei der heißschmelzbare Kleber nur durch den Polysaccharidester (**6**) gebildet ist und wobei ein Schmelzpunkt des Polysaccharidesters (**6**) durch die Wahl eines Polymerrückgrats, einer Verzweigungsstruktur, von Substituenten und eines Funktionalisierungsgrades eingestellt ist.

10. Verwendung eines Polysaccharidesters (**6**) nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Polysaccharidester (**6**) eine Schmelztemperatur in einem Bereich von 40°C bis 280°C aufweist.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

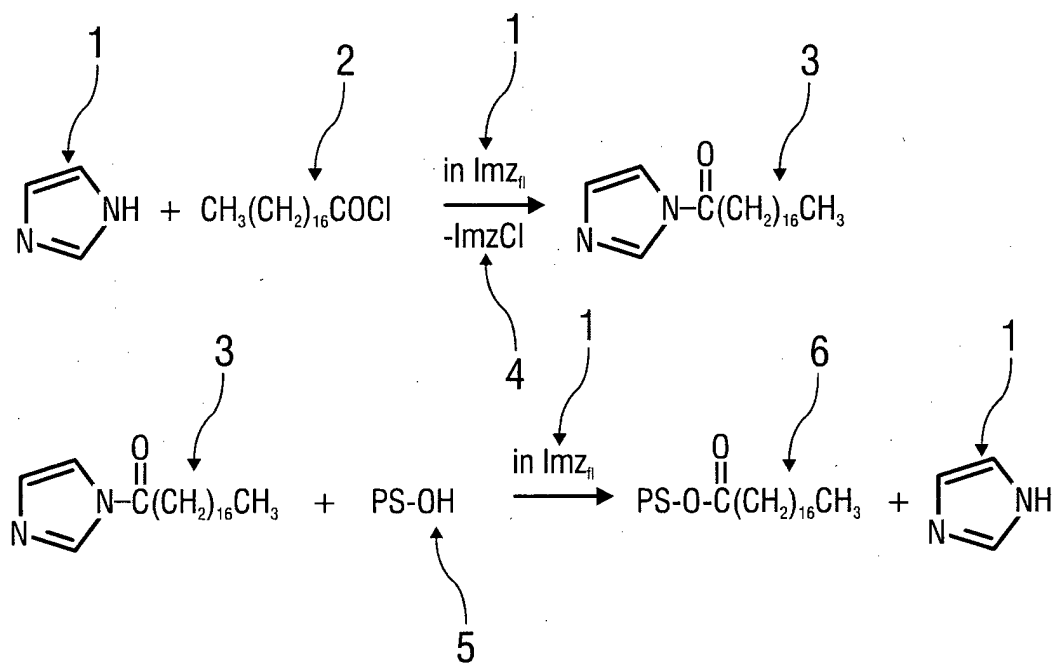


FIG 1