



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 16 333 T2** 2006.06.29

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 313 797 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 16 333.8**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US01/26272**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 966 102.4**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 02/018480**

(86) PCT-Anmeldetag: **24.08.2001**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **07.03.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **28.05.2003**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **28.12.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **29.06.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C08J 3/12** (2006.01)

C08G 63/88 (2006.01)

C08G 64/40 (2006.01)

C08G 69/46 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

649833 **29.08.2000** **US**

(73) Patentinhaber:

Eastman Chemical Co., Kingsport, Tenn., US

(74) Vertreter:

**WUESTHOFF & WUESTHOFF Patent- und
Rechtsanwälte, 81541 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(72) Erfinder:

**GEORGE, Ellery, Scott, Kingsport, US; FLEENOR,
McKenna, Coralie, Rogersville, US; BOWERS,
Taylor, David, Kingsport, US; MILLER, Anthony,
Richard, Kingsport, US; THOMPSON, Ricky,
Kingsport, US**

(54) Bezeichnung: **NICHTHAFTENDE POLYMERE GEGENSTÄNDE**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

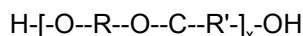
Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die Erfindung betrifft Polyesterartikel. Insbesondere richtet sich die vorliegende Erfindung auf nicht-blockende Polyesterartikel.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Polyester werden vermittels einer Vielzahl von Reaktantenkombinationen und Prozessbedingungen synthetisiert. In den meisten Fällen wird eine generische Wiederholungseinheit mit folgender Hauptkettenstruktur erhalten:



worin R und R' unterschiedlich sein können oder nicht und im Allgemeinen gerade, verzweigte und cyclische, aliphatische und aromatische Gruppen sind. Typische industrielle Verfahren basieren auf der Reaktion von mindestens einem Diol mit mindestens einer Disäure oder einem Diester, wodurch die unten gezeigte lineare Polymerstruktur erhalten wird. Es ist allgemein bekannt, dass Alkohole, Säuren (Ester) oder sowohl Alkohole als auch Säuren mit mehr als 2 funktionellen Gruppen verwendet werden können, um verzweigte Polyester herzustellen. Die chemische Struktur der Monomeren bestimmt die physikalischen Eigenschaften des resultierenden Polymeren.

[0003] Eine Schlüsseleigenschaft, welche die vorliegende Erfindung betrifft, ist die Glasübergangs (T_g)-Temperatur, welche manchmal als Erweichungspunkt bezeichnet wird. Bei Temperaturen unterhalb der T_g ist ein Polymer hart und glasartig, während Temperaturen oberhalb der T_g zu einer Änderung hin zu einem weichen und kautschukartigen oder klebrigen Material führt. In der Abwesenheit von Kristallinität kann das Polymer als ein Feststoff unterhalb der T_g und als eine Flüssigkeit oberhalb der T_g angesehen werden. Wenn die T_g eines amorphen Polymeren bei oder unterhalb der Umgebungstemperatur liegt, benimmt sich das Polymer somit als eine Flüssigkeit, welche einen viskösen Fluss erfährt. Wenn separate Mengenteile eines "flüssigen" Polymeren aneinandergestellt werden, besteht die Neigung, dass sie aneinander haften bzw. kleben, und schließlich kann der visköse Fluss zu der Bildung einer einzelnen Masse führen. Zweckdienliche Produktformen, wie Pellets oder Pastillen, werden normalerweise für im Wesentlichen amorphe Polymere nur dann angetroffen, wenn die T_g nicht signifikant niedriger als die Umgebungstemperatur ist. Vom Standpunkt der Produktverpackung kann die Umgebungstemperatur als nominale Raumtemperatur von 25°C bis zu einem stärkeren klimatischen Extrem von 50°C definiert werden.

[0004] Polyester mit niedrigen Molekulargewichte, d. h. weniger als etwa 5 000, werden ausgedehnt in den Beschichtungs (Alkyd)- und Wärmehärtungsformungs (ungesättigte Polyester)-Industrien eingesetzt. Beide dieser Anwendungsbereiche involvieren das Härten oder Vernetzen des Harzes zur Bildung eines nicht-klebrigen Films oder Objektes. Vor dem Härten wird das Produkt, welches den Polyester enthält, am zweckdienlichsten in der Masseform oder in einem flüssigen Vehikel gehandhabt. Deshalb muss ein Polyester mit niedriger T_g dieses Typs normalerweise nicht in der reinen Form als diskrete Partikel verpackt werden, um ein leicht zu handhabendes Produkt bereitzustellen.

[0005] Polyester mit hohen Molekulargewichten, d. h. mehr als etwa 10 000, werden in Film-, Faser-, Verpackungs- und Formungs- oder Baustoffmaterial-Anwendungen eingesetzt. Am gängigsten sind Poly(ethylenterephthalat) (PET), Poly(butylenterephthalat) (PBT), 1,4-Cyclohexandimethanol (CHDM) enthaltende Terephthalatcopolyester und thermoplastische Polyesterelastomere. Diese Produkte besitzen nennenswerte Mengen an Kristallinität und/oder Glasübergangstemperaturen oberhalb des Umgebungsbereiches, was ihnen ermöglicht, als frei fließende Pellets verpackt zu werden. Einige Spezialpolyester, die mindestens einige der oben aufgelisteten Monomeren und andere Säuren und Dirole, wie Isophthalsäure und Diethylenglykol, enthalten, sind im Handel verfügbar, besitzen jedoch ebenfalls die T_g - und/oder Schmelzpunkt (T_m)-Charakteristika, welche ein pelletisierbares Produkt möglich machen.

[0006] Die kommerzielle Ausnutzung von im Wesentlichen amorphen Polyestern mit niedriger T_g wurde teilweise durch die Schwierigkeit behindert, eine geeignete Verpackungsform für den Endverbraucher bereitzustellen. Einige der Polyesterrohmaterialien, welche in der Klebstoffindustrie angetroffen werden, sind für diese Situation veranschaulichend. Zum Beispiel ist eine Reihe von amorphen, in Wasser dispergierbaren Sulfopolyestern mit niedriger T_g von der Eastman Chemical Company, Kingsport, TN, unter der AQTM-Bezeichnung

verfügbar. Diese Produkte (z. B. Eastman AQ 1350) werden derzeit als 50-Pfund-Blöcke in ausgekleideten (release-lined) Kartons verpackt. Ein weiteres Beispiel ist innerhalb der Mor-Ester-Produktreihe von Polyestern, die von der Morton Chemical Company verfügbar sind, zu finden. Mor-Ester 49001 ist ein weicher, klebriger Polyester mit hohem Molekulargewicht, welcher in purer Form als 6-Pfund-Blöcke, die in einer mit Aufteilern ausgestatteten 36-Pfund-Box enthalten sind, vertrieben wird. In beiden dieser Beispiele ist es ungünstig, arbeitsintensiv und teuer, geeignete Verpackungsformen zu produzieren. Ferner ist die große Einheitsmasse eines 50-Pfund-Blocks für Herstellungsoperationen problematisch, da sie Mischblätter schädigen kann und weniger wünschenswerte Wärmetransfercharakteristika aufgrund ihres geringen Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen besitzt.

[0007] Verpackungsoptionen, die andere als Blöcke aus verschiedenen Größen sind, leiden ebenfalls an Beschränkungen und sind nicht bevorzugt. Wenn der Polyester bei einer Temperatur equilibriert wird, der signifikant niedriger als die T_g ist, ist es möglich, das Produkt zu einer freifließenden granulären Form zu mahlen. Ein Lagern von Verpackungen der Körnchen bei Temperaturen von weniger als der T_g in einer gekühlten Umgebung kann ein Blocken verhindern. Leider ist das Aufrechterhalten von Temperaturen signifikant unter der T_g typischerweise zu aufwendig, als dass es praktisch von Wert wäre.

[0008] Es ist ebenfalls bekannt, Körnchen mit einem an der Oberfläche adhärierenden Mittel (d. h. einem gegen Blocken wirkenden Mittel), wie einem Talk-, Wachs- oder Polymerpulver, zu behandeln, welches das Blocken inhibiert (siehe zum Beispiel das US-Patent Nr. 5 257 491). Gleichwohl müssen die Körnchen mit solch großen Mengen an gegen das Blocken wirkendem Mittel behandelt werden, um ein Nicht-Blocken zu erreichen, so dass Kontamination des Produktes auftritt, was zu einer Verschlechterung der Polyestereigenschaften führt.

[0009] Amorphe Polyolefine (APO) sind eine andere Klasse von Polymeren, die in der Klebstoffindustrie verwendet werden, welche an den oben beschriebenen Verpackungsbeschränkungen leiden. Produktformen mit verringerter Teilchengröße an APOs werden mittels eines Verfahrens hergestellt, das als "Schieferbildung" (slatting) bekannt ist (siehe z. B. die US-Patente Nr. 5 733 645 und 5 942 304). Schiefen können erhalten werden, indem eine dünne Schicht eines nicht-blockenden Polyolefins, wie Polyethylen mit niedriger Dichte (LDPE), um ein Band aus APO, beschichtet wird. LDPE besitzt ausreichende Kristallinität, um ein Blocken zu verhindern, und es bildet während nachfolgender Schmelzprozessierungsoperationen eine kompatible oder mischbare Mischung mit dem Kernmaterial (APO). Polyolefine sind nicht-polare Additionspolymere, und es gibt keine Reaktion, welche zwischen dem APO und der äußeren Beschichtung stattfindet. Der Erfolg dieser Verpackungstechnologie hängt an dem Vermögen einer äußeren Beschichtung, die so gewählt wird, dass sie in kleinen Mengen eingesetzt wird und nicht das APO in schädlicher Weise kontaminiert. Kettenwachstums-Polymerisationstechniken ermöglichen eine Regulierung der Monomersequenzverteilung und der Polymerarchitektur, was zu Produkten mit Vielfältigkeit (d. h. physikalischen Eigenschaften) führt, welche aus einem spezifischen Monomer oder einer Kombination von Monomeren erhalten werden. Diese Eigenschaft von Additionspolymeren erleichtert die vorteilhafte Auswahl der Kern- und externen Beschichtungsmaterialien für eine geschiefernte Produktform, da Materialien mit hohen Graden an chemischer Identität verschiedene physikalische Eigenschaften haben können.

[0010] Im Gegensatz zu Polyolefinen sind Polyester Stufen-Wachstums-Polymere, und es ist üblicherweise nicht möglich, die Sequenzverteilung eines gewählten Satzes an Monomeren während der Schmelzphasen-Herstellungsprozesse zu regulieren. Eine spezifische Zusammensetzung besitzt einen bestimmten Satz an physikalischen Eigenschaften, und die Auswahl eines Hüllenmaterials für einen amorphen Polyesterkern würde einen chemisch ungleichen Polyester erfordern. Die Kern- und Hüllenmaterialien haben wahrscheinlich keine gute Kompatibilität, was zu einer nicht-brauchbaren Produktform führen könnte.

[0011] Im Hinblick auf die obige Diskussion ist es ersichtlich, dass ein Bedarf nach einem im wesentlichen nicht-blockenden Polyesterartikel mit niedrigem T_g besteht, welcher nicht blockt, wenn er mit anderen Polyestern mit niedrigen T_g s kontaktiert wird. Es ist ferner ersichtlich, dass ein Bedarf nach einem Polyester mit niedriger T_g besteht, welcher nicht blockt und nicht durch eine äußere Schicht an nicht-blockendem Material kontaminiert wird.

Zusammenfassung der Erfindung

[0012] Die vorliegende Erfindung sieht einen Erzeugnisartikel, der einen Überzug aufweist oder in anderer Weise in großem Maßstab durch ein zweites Polymer, welches Nicht-Blockungs-Charakteristika aufweist, umgeben oder umwickelt ist, vor. Der Artikel besitzt ein Kernpolymer, welches eine T_g von weniger als 25°C be-

sitzt, welches durch ein zweites Polymer beschichtet oder in anderer Weise umgeben ist, welches eine T_g von mehr als 25°C oder eine T_m von mehr als 25°C und weniger als 230°C, vorzugsweise weniger als 200°C, besitzt. Ferner besitzen bevorzugte Kernpolymere ein zahlenmittleres Molekulargewicht von etwa 3 000 bis etwa 100 000. Ein weiteres Merkmal der Artikel der vorliegenden Erfindung ist das, wenn sie auf Temperaturen von etwa 100 bis 300°C erhitzt werden, sie eine Ester-Austauschreaktion erfahren, wodurch ein im wesentlichen homogenes Polymerprodukt bereitgestellt wird.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0013] In einem ersten Aspekt sieht die vorliegende Erfindung einen Erzeugnisartikel vor, umfassend: ein Kernteil aus im Wesentlichen amorphem Polymer mit einer T_g von weniger als 25°C; wobei der Kernteil mit einer äußeren Polymerzusammensetzung mit einer T_g von mehr als 25°C oder einer T_m von mehr als 25°C und weniger als 230°C beschichtet ist oder damit umgeben ist, mit der Maßgabe, dass das Polymer etwas anderes als Poly(butylenterephthalat) ist; wobei die äußere Polymerzusammensetzung in ausreichendem Maße den Kernteil abdeckt, um ein Blocken bzw. Aneinanderhaften zu verhindern, wenn er sich in Kontakt mit benachbarten Kernteilen befindet, wobei der Kernteil aus amorphem Polymer und die äußere Polymerzusammensetzung aus der Gruppe gewählt werden, die aus Polyestern, Polyesterethern, Polyesteramiden und Polycarbonaten besteht.

[0014] In einer bevorzugten Ausführungsform bedeckt die äußere Polymerzusammensetzung mindestens 60% des Oberflächenbereiches des Kernteils. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform dieses Aspekts der Erfindung erfahren der Kernteil und die äußere Polymerzusammensetzung eine Austauschreaktion, wie ein Esteraustausch, ein Esteramidaustausch oder ein Carbonataustausch, bei einer Temperatur von etwa 100° bis 300°C. Da die zwei Polymere diese Austauschreaktion bei erhöhten Temperaturen im Zeitverlauf durchmachen, wird die gesamte Zusammensetzung schließlich im Wesentlichen homogen. Mit anderen Worten, das Ausgangskernpolymer wird eine T_g besitzen, und das äußere Ausgangspolymer wird eine unterschiedliche (d. h. höhere) T_g besitzen, jedoch wird nach der Esteraustauschreaktion die gesamte Polymerzusammensetzung dazu neigen, zu einer im wesentlichen homogenen Polymerzusammensetzung mit einer unterscheidbaren T_g zu koaleszieren. Somit sieht die vorliegende Erfindung in einer bevorzugten Ausführungsform den wie oben angeführten Artikel vor, wobei der Kernteil und die äußere Polymerzusammensetzung eine Esteraustauschreaktion bei einer Temperatur von etwa 100° bis 300°C erfährt, und wobei die beobachteten T_g s der Zusammensetzung dazu neigen, zu einer im wesentlichen einheitlichen T_g im Zeitverlauf bei der Temperatur zu koaleszieren. Diesbezüglich neigt das Material, welches durch eine solche Umesterung gebildet wird, und zwar aufgrund der dazwischen liegenden T_g , dazu, als Kompatibilisierer zwischen den zwei Polymeren zu wirken und so bei der letztendlichen Homogenisierung während der Bildung des Endproduktes, aus welchem die Artikel der vorliegenden Erfindung hergestellt werden, zu helfen. Nur etwa 0,1 Gew.-% des Komponentennebenmaterials, welches in einer bevorzugten Ausführungsform der äußere Zusammensetzungsteil ist, wobei ein solches Material mit dazwischenliegenden T_g einen solchen beobachtbaren vorteilhaften Effekt bereitstellt.

[0015] Die vorliegende Erfindung sieht somit einen Erzeugnisartikel vor, wobei ein amorpher Polyester mit niedriger T_g in einer "frei fließenden" oder nicht-blockenden physikalischen Form verpackt werden kann, welche kein Blocken während der Lagerung über längere Zeitperioden erfährt. Das Blocken bezieht sich auf die Tendenz von diskreten Polymerteilchen, aneinander oder an anderen Oberflächen, wie ihren Verpackungsbehälter, zu haften. Dieses Phänomen resultiert aus dem Vermögen eines Polymers, einen viskoelastischen Fluss im Zeitverlauf zu erfahren, und schließlich werden eindeutige Teilchen des Polymeren eine ununterscheidbare feste Masse bilden. Die einfachste Veranschaulichung ist eine aus einem inneren Kern eines amorphen Polyesters mit niedriger T_g , der vollständig durch eine äußere Hülle eines unterschiedlichen Polyesters, welcher ein Blocken während der Lagerung unter einem bestimmten Satz an klimatischen Bedingungen verhindert, umgeben ist.

[0016] In einem zweiten Aspekt sieht die vorliegende Erfindung ein Erzeugnisartikel vor, umfassend: einen Kernteil aus im Wesentlichen amorphem Polyester mit einer T_g von weniger als 25°C; wobei der Kernteil mit einem äußeren Polyesterteil mit einer T_g von mehr als 25°C oder einer T_m von mehr als 25°C und weniger als 230°C beschichtet ist oder damit umgeben ist, mit der Maßgabe, dass der Polyester etwas anderes als Poly(butylenterephthalat) ist; wobei die äußere Polymerzusammensetzung den Kernteil in ausreichendem Maße abdeckt, um ein Aneinanderhaften bzw. Blocken zu verhindern, wenn er mit benachbarten Kernteilen in Kontakt kommt.

[0017] In diesem zweiten Aspekt ist es bevorzugt, dass die äußere Polyesterzusammensetzung mindestens etwa 60 % des Oberflächenbereichs des Kernteils abdeckt. Es ist weiter bevorzugt, dass die äußere Polyes-

terzusammensetzung eine T_m von weniger als etwa 200°C, stärker bevorzugt von weniger als 150°C, und noch stärker bevorzugt von vorzugsweise etwa 100° bis 130°C aufweist. Ferner ist es bevorzugt, dass der Kernteil aus amorphem Polyester eine T_g von etwa -50°C bis 20°C, stärker bevorzugt von -35° bis 15°C besitzt.

[0018] In einem dritten Aspekt sieht die vorliegende Erfindung ein Erzeugnisartikel vor, umfassend:

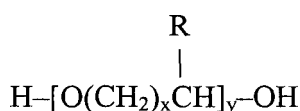
(A) etwa 50 bis 99,95 Gew.-% eines Kernteils, umfassend einen im Wesentlichen amorphen Polyester mit einer T_g von weniger als 25°C, wobei der im Wesentlichen amorphe Polyester das Reaktionsprodukt von Folgendem umfasst:

(i) mindestens einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure oder ihres entsprechenden C_1 - C_4 -Esters, mit der Maßgabe, dass die Säure nicht im Besitz einer zusätzlichen anhängigen polaren Funktionalität ist;

(ii) 0 bis 40 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmolanzahl an Säure von mindestens einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure oder ihres entsprechenden C_1 - C_4 -Esters, wobei die Säure mindestens eine polare funktionelle Gruppe oder ionische Gruppe enthält;

(iii) mindestens ein Glykol, wobei das Glykol aus der Gruppe gewählt wird, die aus aliphatischen Glykolen mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, cycloaliphatischen Glykolen mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen, aromatischen Glykolen mit 8 bis 24 Kohlenstoffatomen und Mischungen davon besteht;

(iv) 0 bis 100 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmolanzahl an Glykol, an einem Poly(alkylenglykol) mit folgender Struktur



worin R H, C_1 - C_6 -Alkyl oder Halogen ist, x eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist, y eine ganze Zahl von 2 bis 500 ist;

(v) 0 bis 40 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmolanzahl an Säure und Glykol, eines multifunktionellen Reaktanten, der mindestens drei funktionelle Gruppen enthält, gewählt aus Säure, Ester, Hydroxyl oder Mischungen davon;

wobei der im Wesentlichen amorphe Polyester aus im Wesentlichen äquimolaren Anteilen an Säure oder Ester (100 Mol-%) und Glykoläquivalenten (100 Mol-%) hergestellt wird;

und wobei die Oberfläche des Kernteils ausreichend abgedeckt ist, um ein Aneinanderhaften zu verhindern, wenn sie mit benachbarten Kernteilen in Kontakt kommt,

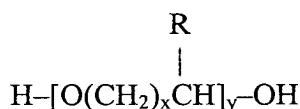
(B) etwa 0,05 bis weniger als 50 Gew.-% einer äußeren Zusammensetzung, umfassend einen Polyester mit einer T_g von mehr als 25°C und/oder einer T_m von mehr als 25°C und weniger als 230°C, mit der Maßgabe, dass der Polyester ein anderer als Poly(butylenterephthalat) ist, umfassend das Reaktionsprodukt von

(i) mindestens einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure oder ihres entsprechenden C_1 - C_4 -Esters, mit der Maßgabe, dass die Säure nicht im Besitz einer zusätzlichen anhängigen polaren Funktionalität ist;

(ii) 0 bis 25 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmolanzahl an Säure von mindestens einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure oder ihres entsprechenden C_1 - C_4 -Esters, wobei die Säure mindestens eine polare funktionelle Gruppe oder ionische Gruppe enthält;

(iii) mindestens ein Glykol, wobei das Glykol aus der Gruppe gewählt wird, die aus aliphatischen Glykolen mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, cycloaliphatischen Glykolen mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen, aromatischen Glykolen mit 8 bis 24 Kohlenstoffatomen und Mischungen davon besteht;

(iv) 0 bis 80 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmolanzahl an Glykol, an einem Poly(alkylenglykol) mit folgender Struktur



worin R H, C_1 - C_6 -Alkyl oder Halogen ist, x eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist, y eine ganze Zahl von 2 bis 500 ist;

(v) 0 bis 10 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmolanzahl an Säure und Glykol, eines multifunktionellen Reaktanten, der mindestens drei funktionelle Gruppen enthält, gewählt aus Säure, Ester, Hydroxyl oder Mischungen davon; wobei der amorphe Polyester aus im Wesentlichen äquimolaren Anteilen an Säure oder Ester (100 Mol-%) und Glykoläquivalenten (100 Mol-%) hergestellt wird.

[0019] In diesem dritten Aspekt ist die T_g des im Wesentlichen amorphen Polyesters vorzugsweise -50° bis 20°C, stärker bevorzugt -35 bis 15°C. Ferner wird die Komponente A (ii) bevorzugterweise in einer Menge von etwa 2,5 bis 25 Mol-%, stärker bevorzugt von etwa 5 bis 20 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmolanzahl an Säure, verwendet. Die Komponente A (iv) wird vorzugsweise in einer Menge von etwa 20 bis 100 Mol-%, stärker

bevorzugt von etwa 50 bis 100 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmolanzahl an Glykol, verwendet. Die Komponente A (v) wird vorzugsweise in einer Menge von etwa 0 bis 7 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmolanzahl an Säure und Glykol, verwendet. Der oben angeführte multifunktionelle Reaktant ist vorzugsweise aus der Gruppe gewählt, die aus Trimethylolpropan, Trimellitsäureanhydrid, Pentaerythritol, Pyromellitsäuredianhydrid und Glycerol besteht.

[0020] Die Komponente B (ii) wird vorzugsweise in einer Menge von etwa 0 bis 10 Mol-%, am meisten bevorzugt von etwa 0 bis 5 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmolanzahl an Säure, verwendet. Die Komponente B (iv) wird vorzugsweise in einer Menge von etwa 10 bis 70 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmolanzahl an Glykol, verwendet. Der multifunktionelle Reaktant in der Komponente B (v) wird vorzugsweise aus der Gruppe gewählt, die aus Trimethylolpropan, Trimellitsäureanhydrid, Pentaerythritol, Pyromellitsäuredianhydrid und Glycerol besteht.

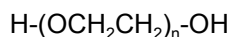
[0021] Die Komponenten A (iv) und B (iv) werden vorzugsweise aus Diethylenglykol, Triethylenglykol und Poly(ethylen)glykol mit einem Molekulargewicht von etwa 600 bis 3 000 gewählt.

[0022] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird der Kernteil durch eine äußere Polymerzusammensetzung bedeckt, wobei die äußere Polymerzusammensetzung aus etwa 35-55 Mol-% an Terephthalsäureresten, 65-45 Mol-% an Adipinsäure und mindestens etwa 80 Mol-% an 1,4-Butandiolresten besteht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform besteht die äußere Polymerzusammensetzung aus etwa 41-45 Mol-%, am meisten bevorzugt aus etwa 43% Terephthalsäureresten, 59-55, am meisten bevorzugt etwa 57 Mol-% an Adipinsäureresten und aus mindestens etwa 90 Mol-%, am meisten bevorzugt aus etwa 100 Mol-% an 1,4-Butandiolresten. In solchen Fällen liegt die T_m bei etwa 100–130°C. Beispiele für solche Zusammensetzungen sind in den US-Patenten Nr. 5 446 079; 5 599 858; und 5 580 911 dargelegt.

[0023] Bei der Herstellung der oben angeführten Polyester können Säuren und Glykole in einer beliebigen Weise vereinigt werden, um die obigen Kriterien zu erreichen, obgleich das Polymer im wesentlichen gleiche Anteile an Säureäquivalenten und Hydroxidäquivalenten enthalten wird. Typischerweise ist es vorteilhaft, mehr als eine Säure und/oder mehr als einen Glykol zu kombinieren, um einen amorphen Polyester zu erhalten. Die biometrische Form stellt keine Beschränkung dar, und diese Erfindung schließt lineare, verzweigte, dendritische, blockförmige und cyclische Polymerarchitekturen ein. Vernetzte oder gelierte (wärmegehärtete) Polyester sind im allgemeinen nicht geeignet, da sie Schmelzprozessieroperationen ohne signifikanten Abbau nicht unterzogen werden können. Der Wert von 25°C wird häufig als ein Literaturrichtwert für Standard- oder Umgebungs- oder Raumtemperatur verwendet. Deshalb wird sich ein amorphes Polymer mit einer $T_g \leq 25^\circ\text{C}$ als eine visköse Flüssigkeit bei oder oberhalb der Umgebungstemperatur verhalten und wird Kaltfließigenschaften zeigen, die zu dimensionaler Instabilität führen. Der allgemeine Trend in Bezug auf die Monomer (sowohl Säure als auch Glykol)-Struktur zur T_g des Polyesters ist wie folgt:

aromatisch > cycloaliphatisch > linear

mit der zusätzlichen Qualifizierung, dass ein Erhöhen der Ringgröße oder der Kettenlänge eines Monomers die T_g weiter senkt. Monomere, welche Hauptkettenheteroatome enthalten, können brauchbar sein, um eine unter Umgebungs- T_g einem Polyester zu verleihen. Ein bevorzugtes Beispiel ist ein Polyethylenglykol mit der Struktur, wie sei durch die folgende Formel definiert ist.



worin $2 \leq n < 500$. Polyalkylenglykole mit höherer Ordnung mit variierenden Molekulargewichte, einschließlich Polypropylenglykol, Polybutylenglykol und Polytetramethylenglykol, können genauso verwendet werden. Das Molekulargewicht des Kernpolyesters hängt von den Anforderungen des Endverbrauchers ab, und es ist bekannt, dass die Viskosität eines flüssigen Polymers mit zunehmendem Molekulargewicht steigt. Deshalb führt eine Senkung des Molekulargewichtes zu einer Verschlimmerung des Blocking-Problems, während ein sehr hohes Molekulargewicht zu einer Viskosität führen kann, die ausreichend hoch ist, um den Start des Blockens zu verzögern. Es gibt ebenfalls eine Beziehung zwischen dem Molekulargewicht und der T_g ; ein Steigern des Molekulargewichtes wird zu einer erhöhten T_g führen, bis ein Plateau erreicht wird. Das Molekulargewicht von Polyestern wird in zweckdienlicher Weise durch die logarithmische Viskositätszahl (verdünnte Lösung) in einem Lösungsmittel aus Phenol/Tetrachlorethan in einem Gewichtsteilverhältnis von 60/40 bei 25°C und einer Konzentration von etwa 0,25 g und mehr in 100 ml Lösungsmittel gemessen. In einer bevorzugten Ausführungsform liegt das Molekulargewicht für die hierin beschriebenen Kernpolyester normalerweise innerhalb eines Bereiches der logarithmischen Viskositätszahl von 0,05 bis 2 dL/g.

[0024] Die äußere Polyesterzusammensetzung dient als eine Barriere, um zu verhindern, dass der Kernpo-

lyester ein Blocken erfährt. Dies kann bewerkstelligt werden, indem ein Polyester mit einer $T_g > 25^\circ\text{C}$, vorzugsweise $> 35^\circ\text{C}$, und stärker bevorzugt $> 50^\circ\text{C}$, gewählt wird. Eine andere Option ist es, einen teilweise kristallinen Hüllenpolyester anzuwenden. Die Kristallinität wird als Vorhandensein eines Schmelzüberganges (T_m) definiert. Polyester mit sowohl niedriger T_g ($< 25^\circ\text{C}$) als auch einer hohen ($> 50^\circ\text{C}$) T_m sind bekannt und repräsentieren eine bevorzugte Ausführungsform des Hüllenmaterials. Eine niedrige T_g kann der äußeren Polyesterhülle Flexibilität verleihen, während eine hohe T_m ein Blocken verhindert. Diesbezüglich liegen bevorzugte T_m s für die Hülle oder das Material für die äußere Schicht liegen bei 25 bis 230°C , stärker bevorzugt bei 25° bis 200°C und stärker bevorzugt bei 50° bis 150°C . Die tatsächlichen Anforderungen des Polyesters für die Hülle oder die äußere Schicht hängt von der Zeit und den Temperaturextremen, die bei der Lagerumgebung angetroffen werden, sowie von den gewünschten Verfahrensbedingungen des Endverbrauchers ab, wenn das formulierte Produkt unter Verwendung der Artikel der vorliegenden Erfindung hergestellt wird. In bestimmten geographischen Regionen können Lagerhaustemperaturen leicht 50°C für eine verlängerte Zeitdauer erreichen. Eine gegensätzliche Situation wäre die Lagerung eines Just-in-Time-inventarisierten Produktes in einem kühlen trockenen Klima.

[0025] Es gibt zahlreiche Referenzen in der Literatur, die sich auf die Reaktion eines Polyesters mit anderen Polyestern, wie das US-Patent Nr. 5 539 078 und das US-Patent Nr. 5 695 710, und sich auf Reaktionen mit anderen Kondensationspolymeren, wie dem in dem US-Patent Nr. 5 207 967 beschriebenen Ester-Carboxylat-Austausch, beziehen. Ein Beispiel einer Reaktion zwischen zwei Polyestern ist eine Umesterungsreaktion, welche separate Polyester zu einer homogenen Mischung oder kompatiblen Mischung durch die in situ-Erzeugung eines Hybridpolyesters umwandelt. Der Umfang der vorliegenden Erfindung schließt ebenfalls die Nutzung der beschriebenen Kern- und Hüllen-Methodologie mit irgendeinem geeigneten Kondensationspolymer, wie durch den letztendlichen Einsatz erforderlich, ein. Bedingungen, die für eine Umesterung erforderlich sind, hängen von der Polymerstruktur und der erwünschten Vollständigkeit der Reaktion ab. Amorphe Polyester, welche auf linearen aliphatischen Säuren und Glykolen basieren, neigen dazu, eine leichte Umesterung zu erfahren, wohingegen ein kristalliner aromatischer Polyester drastischere Bedingungen erfordert. Für eine bestimmte Zusammensetzung werden die Temperatur und die Zeit des Schmelzprozessvorganges die Umesterungskinetiken und die Vollständigkeit der Reaktion beeinflussen. Schmelzprozesszeiten werden typischerweise von mehreren Minuten, wie bei einem Extrusionsvorgang, bis 12 oder mehr Stunden, welche in einem satzartigen Compoundiervorgang erforderlich sind, variieren. Die tatsächliche Verfahrensgerätschaft ist nicht kritisch, außer dass eine ausreichende Bewegung erforderlich ist, um die Kern- und Hüllenpolyester zu homogenisieren. Verfahrenstemperaturen liegen im Bereich von 100 bis 350°C , vorzugsweise von 125 bis 325°C , und stärker bevorzugt von 150 bis 300°C . Katalysen können zur Anwendung kommen, um die Umesterungsreaktion zu erleichtern. Ferner können restliche Katalysatoren zur Anwendung kommen, um entweder den Kern- oder den Hüllenpolyester zu synthetisieren (oder) können erneut als Katalysatoren für die Schmelzphasenumesterung zwischen den Kern- und Hüllenpolyestern wirken. Brauchbare Katalysatoren schließen Oxide, organische und anorganische Salze und organometallische Verbindungen von Metallen, wie Titan, Zink, Mangan und Zinn, ein. Andere Metalle können ebenfalls gemäß den Lehren des US-Patente Nr. 2 465 319 und 3 377 320 brauchbar sein.

[0026] Die relativen Verhältnisanteile der Kern- und Hüllenpolyester sind nicht kritisch und können auf der Basis der Anforderungen des Endverbrauchers variieren. Deshalb kann der äußere oder Hüllenpolyester im Prinzip $0,05\%$ bis $99,95$ Gew.-% der Verpackung ausmachen. Einer der am meisten bevorzugten Modi der Ausführung ist es, dass der Hüllenpolyester einfach als eine Schutzbarriere für den aktiven Bestandteil, welcher durch den Kernpolyester umfasst wird, wirkt. In dieser Ausführungsform sollte die Hülle so dünn wie möglich sein und $0,05\%$ bis 10 Gew.-% der Verpackungseinheit ausmachen. In anderen Fällen kann eine fertige Formulierung zwei separate Polyester erfordern, wobei einer davon als der Kern und der andere als die Hülle verwendet werden kann. Für diese Situation kann es möglich sein, das Verhältnis vom Kern- zum Hüllenmaterial so einzustellen, dass dies den gewünschten Spiegeln jeder Komponente in der fertigen Formulierung entspricht.

[0027] Die physikalische Form und Größe einer individuellen Verpackungseinheit ist ebenfalls nicht kritisch und wird von den Anforderungen des Endverbrauchers diktiert. Somit schließt der Umfang dieser Erfindung kleine Stücke, wie Pellets oder Pastillen, die 1 Gramm oder weniger wiegen, Formen mit mehreren Gramm, wie Briquets oder Schiefer- bzw. Lattenstücke, größere Mengenstücke, wie Blöcke oder "Slabs" mit einem Kilogramm oder noch größer ein. Außerdem können das Kernschichtmaterial und das Material für die äußere Schicht coextrudiert werden, um ein nicht-blockendes Material bereitzustellen. Die bevorzugte Verpackung und Größe liegt zwischen $0,5$ Gramm und 10 Kilogramm und stärker bevorzugt zwischen 1 Gramm und 1 Kilogramm. Eine Variation ist es, den Kernpolyester zu synthetisieren und dann, während der Reaktor abgelassen wird, geschmolzene Stäbe, die den nicht-blockenden Hüllenpolyester enthalten, in ein Wasserbad oder auf

ein gekühltes Gießband zu coextrudieren. Die gekühlten Stäbe könnten dann zu den gewünschten Längen geschnitten oder gequetscht/versiegelt werden. Eine andere Variation wäre es, geschmolzenen Polyesterkern) in ein Polyesterbeutel, welcher einen ausreichend hohen Schmelzpunkt besitzt, um das Polymer aufzunehmen, während des Kühlens zu geben. In einer bevorzugten Ausführungsform besitzt die äußere Zusammensetzung einen Schmelzpunkt, welcher geringer als die Temperatur des anschließenden Schmelzprozessvorgangs ist. Eine andere Variation wäre es, einen kalten Block an Kernpolyester zu kleineren Blöcken zu schneiden und die Blöcke mit einem Film (Hülle) einzuwickeln, um eine nicht-blockende Verpackungsform bereitzustellen. Obgleich es nicht bevorzugt ist, ist es für die Stabanordnungen möglich, dass diese zu Stücken mit offenen Enden geschnitten werden, welche an einem Blocken durch die Zugabe eines Additiv, wie eines Talkums, Wachs oder pulverförmigem Polymer, gehindert werden könnten. Ebenfalls eingeschlossen ist die Verwendung von anderen Additiven, wie UV-Stabilisatoren, Antioxidantien, Pigmenten, Flammenverzögerungsmitteln, Bioziden usw.

[0028] Die Artikel der vorliegenden Erfindung sind brauchbar als Komponenten von Heißschmelz-Klebstoffzusammensetzungen. In einer weiteren Ausführungsform können die Hüllen- und/oder Kernteile ein klebrig machendes Harz und/oder Wachs umfassen. Weitere Beispiele für Klebstoffbestandteile, welche vorhanden sein können, schließen jene ein, die in dem US-Patent Nr. 5 750 605 dargelegt sind.

[0029] In diesem Zusammenhang umfasst der Kern und/oder die äußere Polymerzusammensetzung ferner Folgendes:

- (i) etwa 0 bis 80 Gew.-% eines kompatiblen klebrig machenden Mittels;
- (ii) etwa 0 bis 40 Gew.-% eines kompatiblen Weichmachers;
- (iii) etwa 0 bis 50 Gew.-% eines Wachsverdünnungsmittels;
- (iv) etwa 0 bis 60 Gew.-% eines kompatiblen kristallinen thermoplastischen Polymers;
- (v) etwa 0 bis 60 Gew.-% eines kompatiblen amorphen thermoplastischen Polymers;
- (vi) etwa 0 bis 3 Gew.-% eines Stabilisators;
- (vii) etwa 0 bis 60 Gew.-% eines kompatiblen kristallinen thermoplastischen Polymers;
- (viii) etwa 0 bis 60 Gew.-% eines kompatiblen amorphen thermoplastischen Polymers;

wobei die Prozentwerte sich auf das Gesamtgewicht des Artikels beziehen, wobei die Gesamtmasse 100 % beträgt.

[0030] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfasst der Kern und/oder die äußere Polymerzusammensetzung ferner Folgendes:

- (i) etwa 0 bis 80 Gew.-% eines kompatiblen klebrig machenden Mittels;
- (ii) etwa 0 bis 40 Gew.-% eines kompatiblen Weichmachers;
- (iii) mindestens ein kristallines Material, das aus der Gruppe gewählt wird, bestehend aus:
 - (a) 5 bis 40 Gew.-% eines kompatiblen Wachsverdünnungsmittels, mit einem Molekulargewicht von unter 500 g/Mol, enthaltend mindestens eine polare funktionelle Gruppe, wobei die Gruppe in einer Konzentration von mehr als $3 \cdot 10^{-3}$ Äquivalenten pro Gramm vorliegt; und
 - (b) 0 bis 60 Gew.-% eines kristallinen thermoplastischen Polymers; und
- (iv) 0 bis 3 Gew.-% eines Stabilisators, wobei die Prozentwerte sich auf das Gesamtgewicht des Artikels beziehen, wobei das Gesamte sich auf 100 % beläuft.

[0031] Die klebrig machenden Harze, die in den Klebstoffzusammensetzungen brauchbar sind, sind im allgemeinen ihrer Natur nach polar und besitzen einen Ring- und Kugel-Erweichungspunkt von mehr als 60°C und schließen Kolophonium und Kolophoniumderivate, Terpenphenolstoffe und reine phenolische Harze ein. Insbesondere schließen brauchbare klebrig machende Harze jedwede kompatiblen Harze oder Mischungen davon, wie (1) natürliche und modifizierte Harze bzw. Kolophoniumarten wie zum Beispiel Balsamkolophonium, Holzkolophonium bzw. Baumharz, Tallölkolophonium, destilliertes Kolophonium, hydriertes Kolophonium, dimerisiertes Kolophonium und polymerisiertes Kolophonium; (2) Kolophoniumester wie Glycerol und Pentaerythritolester von natürlichen und modifizierten Kolophoniumarten, wie zum Beispiel Glycerolester von hellem Holzkolophonium, den Glycerolester von hydriertem Kolophonium, den Glycerolester von polymerisiertem Kolophonium, den Pentaerythritolester von hydriertem Kolophonium und den phenolisch-modifizierten Pentaerythritolester von Kolophonium; und (3) phenolisch modifiziertes (a) Terpen oder (b) α -Methylstyrolharze sowie hydrierte Derivate davon, wie zum Beispiel das Harzprodukt, welches aus der Kondensation in einem sauren Medium eines bicyclischen Terpens und eines Phenols resultiert. Mischungen von zwei oder mehreren der oben beschriebenen klebrig machenden Harze, sowie die Mischungen der obigen Harze mit kleinen Mengen von (z. B. weniger als etwa 20% des Klebstoffs) weniger kompatiblen Harzen können für einige Formulierungen verwendet werden.

[0032] Repräsentanten der letzteren Gruppe an polaren Klebrigmachern schließen ionische Materialien wie FORAL NC, verfügbar von Hercules; nicht-ionische Materialien wie FORAL AX ebenfalls von Hercules, Alpha-Methystyrol-Phenolstoffe wie Uratak 68520 von DSM Resins, Kolophoniumester wie UNITAC R100L, verfügbar von Union Camp und Terpenphenolstoffe wie NIREZ 300, verfügbar von Arizona Chemical, ein. In den Formulierungen sind typische Terpenphenol-Klebrigmacher wie NIREZ 300 im allgemeinen nicht in Wasser dispergierbar; da jedoch der sulfonierte Polyester sehr wasserempfindlich ist, inhibiert die Einbringung des Klebrigmachers in geringen Anteilen (d. h. weniger als 50%) in die vorliegenden Klebstoffformulierungen nicht die Wasserempfindlichkeit der Klebstoffe.

[0033] Ferner wurde festgestellt, dass die Verwendung von Saccharosebenzoat als ein Klebrigmacher besonders nützlich ist aufgrund seines bioabbaubaren und kompostierbaren Charakters. Das Saccharosebenzoat wird bevorzugterweise in seiner alkohollöslichen Form verwendet, wobei die Saccharose partiell verestert ist. Diese Güteklasse ist ein hellfarbiger, klarer, nicht kristalliner Feststoff mit einem Erweichungspunkt von etwa 95°C. Alternativ kann eine nicht-Alkohol-organisch-lösliche Güteklasse, ein wasserklarer, nicht-kristalliner, flockiger Feststoff mit einem Erweichungspunkt von 98°C ebenfalls zur Anwendung kommen. Beide Güteklassen sind im Handel von der Velsicol Chemical Corporation verfügbar.

[0034] Darüber hinaus können kleine Menge (d. h. weniger als 20 Gew.-%) an nicht-polaren Klebrigmachern in Kombination mit den vorausgehend beschriebenen Klebrigmachern verwendet werden. Typisch für diese Klasse an nicht-polaren Klebrigmachern sind die Aromaten/Aliphaten wie ECR-149B von Exxon Chemical; Aromaten wie KRISTALEX 3085 von Hercules; aliphatische Kohlenwasserstoffe wie WINGTAC 95 von Goodyear; cyclische Aliphaten wie EASTOTAC H-100 von Eastman Chemical. Obgleich der Klebrigmacher bis zu etwa 70% des Klebstoffs ausmachen kann, wird er im Allgemeinen in Mengen von etwa 10 bis 60 Gew.-% verwendet.

[0035] In Abhängigkeit von der Endanwendung und insbesondere für hochflexible Klebstoffe erforderliche Einsätze liegen verschiedene kompatible flüssige Weichmacher oder Strecköle in der Zusammensetzung vor. Bevorzugte kompatible Weichmacher sind nicht-kristallin ihrer Natur nach und schließen polare flüssige Weichmacher, einschließlich Phthalatweichmacher wie Dioctylphthalat und Butylbenzylphthalat (z. B. SANTICIZER 160 von Monsanto); flüssige Polyester (nicht-kristallin) wie DYNACOL 720 von Huls und den flüssigen polymeren Weichmacher, verfügbar von C.P. Hall; Benzoatweichmacher wie 1,4-Cyclohexandimethanoldibenzoat (z. B. BENZOFLEX 352, verfügbar im Handel von Velsicol), Diethylenglykol/Dipropylenglykoldibenzoat (z. B. BENZOFLEX 50 von Velsicol) und Diethylenglykoldibenzoat, wobei der Molenbruch von Hydroxylgruppen, welche verestert worden sind, im Bereich von 0,5 bis 0,95 liegt (z. B. BENZOFLEX 2-45 High Hydroxyl ebenfalls von Velsicol); Phosphatweichmacher wie t-Butylphenyldiphenylphosphat (z. B. SANTICIZER 154, verfügbar im Handel von Monsanto); Poly(ethylenglykol) mit einem Molekulargewicht unter etwa 1 000 und Derivate von Poly(ethylenglykol) (z. B. PYCAL 94, der Phenylether von PEG, im Handel verfügbar von ICI); ethoxyliertes Bisphenol A (z. B. MACOL 206 EM von PPG Industries); Dinonylphenoethoxylate (z. B. SURFONIC DNP 100 von Huntsman Chemical Corp.); flüssige Kolophoniumderivate mit Ring- und Kugel-Schmelzpunkten unterhalb etwa 60°C, wie der Methylester von hydriertem Kolophonium (z. B. HERCOLYN D von Hercules); sowie pflanzliche und tierische Öle wie Glycerolester von Fettsäuren und Polymerisationsprodukten davon. Besonders bevorzugte Weichmacher schließen Phenylether von Polyethylenglykol; Butylbenzylphthalat; Benzoate wie 1,4-Cyclohexandimethanoldibenzoat, Diethylenglykol-/Dipropylenglykoldibenzoat und Diethylenglykoldibenzoat ein, wobei der Molenbruch an Hydroxylgruppen, welche verestert worden sind, im Bereich von 0,5 bis 0,95 liegt. Diese Weichmacher sind in ihrer chemischen Zusammensetzung ebenfalls polar und zeigen verbesserte Kompatibilität gegenüber Weichmachern, welche nicht polar sind, wie Mineralöl.

[0036] Es ist anzuerkennen, dass die Endverwendung in starkem Maße die Wahl des Weichmacherverdünnungsmittels bei Klebstoffen, welche Bioabbaubarkeit erfordern, beeinflusst, wobei Weichmacher wie Benzoate, Phthalate, flüssige Polyester sowie pflanzliche und tierische Öle verwendet werden. Anwendungen, wobei die Wasserdispersierbarkeit essentieller ist, werden durch die Verwendung von Polyethylenglykol oder wasserlöslichen ethoxylierten Alkoholen (z. B. PYCAL 94) als Weichmacherkomponente Nutzen ziehen.

[0037] Es können ebenfalls kleine Mengen (d. h. weniger als etwa 10%) an nicht-polaren Weichmacherverdünnungsmitteln wie Mineralöl und Polybuten vorliegen.

[0038] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung können die Klebstoffe der Erfindung in Verbindung mit einem oder mehreren kristallinen Wachsmaterialien verwendet werden. In solchen Fällen werden die Wachse in Anteilen von 10 bis etwa 40 Gew.-% verwendet, um die Schmelzviskosität zu senken, während die Wärmebeständigkeit verbessert wird. Die verwendeten Wachse müssen hochpolar sein, wobei sie $\geq 3 \times 10^{-3}$

Äquivalente/g an polaren Gruppen und mindestens eine Gruppe pro Molekül enthalten und ein Molekulargewicht unter 500 g/Mol aufweisen. Höhere Konzentrationen an polaren Gruppen sind für Wachse mit höherem Molekulargewicht notwendig. Diese polaren Gruppen schließen Hydroxyl, Amid (primär, sekundär und tertiär), Sulfon, Phosphatester, Sulfonamid, Carbonat, Harnstoff, Amin, Urethan, Carbonsäure; und Carboxylatsalze, Harnstoffe und Sulfonatsalze ein. Geeignete kristalline polare Wachse schließen 12-Hydroxystearamid, N-(2-Hydroxyethyl)-12-hydroxystearamid (PARICIN 230 von CasChem), Stearamid (KEMAMIDE S von Witco), Glycerinmonostearat, Sorbitanmonostearat und 12-Hydroxystearinsäure ein. Ebenfalls brauchbar in Kombination mit dem Obigen sind die weniger polaren Wachse wie N,N'-Ethylen-bis-stearamid (KEMAMIDE W-40 von Witco), hydriertes Castoröl (Castorwachs), oxidierte synthetische Wachse und funktionalisierte synthetische Wachse, wie oxidierte Polyethylenwachse (PETROLITE E-1040).

[0039] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können solche kristallinen Komponenten alternativ kristalline thermoplastische Polymere sein, welche in den Klebstoff vorzugsweise zu 5 bis 60%, stärker bevorzugt zu 10 bis 40 Gew.-%, vorhanden sein können. Diese Polymere werden angewendet, um Flexibilität, Zähigkeit und Festigkeit zu verleihen. Geeignete kristalline thermoplastische Polymere schließen Ethylenvinylacetatcopolymere, enthaltend etwa 12 bis 50% Vinylacetat, Ethylenacrylsäure, Ethylenmethacrylat und Ethylen-n-butylacrylat-Copolymere sowie Polylactid, Caprolactonpolymere und Poly(hydroxy-butyrat/hydroxy-valerat), Polyvinylalkohol, lineare gesättigte Polyester wie DYNAPOL- oder DYNACOLL-Polymere von Huls, Poly(ethylenoxid)polyetheramid oder Polyester-Ether-Block-Copolymere, verfügbar von Atochem (PEBAX) bzw. Hoechst Celanese (RITEFLEX) und Polyamidpolymere wie jene, die von Union Camp (UNIREZ) oder Huls (VESTAMELT) oder EMS-Chemie (GRILTEX) verfügbar sind, ein.

[0040] Bevorzugt unter diesen kristallinen Polymeren sind andere Polyesterpolymere wie jene, die von EMS-Chemie, Sumter, S.C., unter dem Handelsnamen GRILTEX oder von Huls America, Piscataway, N.J., unter den Handelsnamen DYNAPOL und DYNACOLL (niedrigeres Molekulargewicht) verfügbar sind. Ebenfalls bevorzugt sind Polyamide wie jene, die von der Union Camp, Wayne, N.J., unter dem Handelsnamen UNIREZ verfügbar sind, oder Copolyamide, welche von Huls unter dem Handelsnamen VESTAMELT verfügbar sind, und ebenfalls von EMS-Chemie, ebenfalls unter dem Namen GRILTEX. Mit kristallin sind die gesättigten Polyester und Dimersäure-basierten Polyamide gemeint, welche im "Handbook of Adhesives", S. 478, C. Rossitto, beschrieben sind.

[0041] Es kann ebenfalls wünschenswert sein, in den Heißschmelzklebstoff bis zu 20 Gew.-% an bestimmten anderen hydrophilen nicht-kristallinen Polymeren, wie Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Polyvinylmethylether, Polyvinylpyrrolidon, Polyethyloxazolin, Stärke oder Celluloseester, insbesondere die Acetate mit einem Substitutionsgrad von weniger als 2,5, einzubringen; wobei die letzteren Polymere dahingehend wirken, dass die Wasserempfindlichkeit der Klebstoffe, welche für einige Anwendungen erwünscht sein könnte, verbessert wird.

[0042] Andere hydrophobe kompatible Polymere schließen elastomere Polymere wie Styrol enthaltende Blockcopolymere, z. B. Styrol-Isopren-Styrol, epoxidiertes Polyisopren, Styrol-Butadien-Styrol, Styrol-Ethylenbutylen-Styrol, Styrol-Ethylenpropylenstyrol, können ebenfalls in Anteilen von bis zu etwa 30 Gew.-% vorliegen. Von diesen Polymeren sind jene, die auf Styrol-Isopren-Styrol basieren, am meisten bevorzugt.

[0043] Unter den anwendbaren Stabilisatoren oder Antioxidantien, welche hierin eingeschlossen werden können, sind gehinderte Phenole mit hohem Molekulargewicht und multifunktionelle Phenole, wie Schwefel- und Phosphor-haltige Phenole. Repräsentative gehinderte Phenole schließen 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)proponat; n-Octadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)proponat; 4,4'-Methienbis(2,6-di-tert-butylphenol); 4,4'-Thiobis(6-tert-butyl-o-cresol); 2,6-Di-tert-butylphenol; 6-(4-Hydroxyphenoxy)-2,4-bis(n-octylthio)-1,3,5-triazin; Di-n-octadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-benzylphosphonat; 2-(n-Octylthio)-ethyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoat; und Sorbitolhexa-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)proponat ein. Sofern verwendet, liegt der Stabilisator in Anteilen von etwa 0,1 bis 3 Gew.-% vor.

[0044] Optionale Additive können in die Heißschmelzzusammensetzungen eingebracht werden, um gewisse Eigenschaften davon zu modifizieren. Unter diesen Additiven können Färbemittel wie Titandioxid; und Füllstoffe wie Talkum und Ton eingebracht werden.

[0045] Die Heißschmelzklebstoffzusammensetzungen der Erfindung können unter Anwendung von im Fachbereich bekannten Techniken formuliert werden.

Beispiele

Beispiel 1: Blocking-Potential eines cycloaliphatischen Polyesters mit hoher T_g versus mit niedriger T_g

[0046] Ein cycloaliphatischer Polyester, der 30 Mol-% 1,4-Cyclohexandimethanol (CHDM) enthielt, besaß nach der Analyse eine T_g von 1°C , und ein ähnlicher Polyester, der 60 Mol-% CHDM enthielt, besaß gemäß der Bestimmung eine T_g von 35°C . Der Polyester mit niedriger T_g wurde zu einer zylindrischen Form verarbeitet und in einem Film der Zusammensetzung mit höherer T_g eingeschlossen, um eine nicht-blockende Verpackungsanordnung zu bilden. Das Blocking-Potential für jeden Polyester, die separat Aluminiumkompaktierungszellen verwendeten, die zur Messung einer Pulverkuchenbildung entworfen waren, wurden angewandt. Die Zellen wurden so entworfen, dass eine gemahlene Version der obigen Polyester in einen suspendierten Bereich der Zelle von $16,4\text{ cm}^3$ ($1\text{ Inch}^3\text{H}$) geladen wurde, was unter eine Last von 340 Gramm bei einer gewünschten Temperatur gebracht wurde. Beide Polyester wurden zum Testen durch Trocknen über Nacht im Vakuum bei 80°C und Cryomahlen auf eine Teilchengröße von $< 3\text{ mm}$ hergestellt. Testzellen wurden mit Polymerkörnchen beladen und bei 23° und 50°C Temperatur-regulierten Umgebungen gelagert. Testzellen wurden nach einer Lagerung von 1 Tag, 1 Woche und 4 Wochen zur Beurteilung entfernt; Dreifach-Testanordnungen wurden angewandt, da eine Probe nach der Beurteilung der Lagerung nicht rückgeführt wurde. Jede Testzelle wurde bei der geeigneten Zeit geöffnet, und es wurde eine qualitative Schätzung vorgenommen, um die Menge an Kraft zu bestimmen, um den Polymer-"Kuchen" auseinander zu brechen. Das vorliegende Beurteilungssystem wurde angewandt, um das Blocking-Potential der Polyesterkörner zu bestimmen:

- 1 – Körner fallen auseinander, wenn die Kammer geöffnet wird
- 2 – Polyester zerbröckelt, wenn er sanft gehandhabt wird
- 3 – ein leichter Druck ist erforderlich, um die Körner zu zerbrechen
- 4 – ein fester Druck ist erforderlich, um die Körner zu zerbrechen
- 5 – der Polyester ist zusammengedrückt und kann nicht getrennt werden

wobei eine niedrige Zahl eine verbesserte Blocking-Beständigkeit angibt.

[0047] Die erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 1 enthalten und zeigen deutlich, dass der Polyester mit niedriger T_g keine Blocking-Beständigkeit besitzt, wobei alle Testproben des Polyesters mit hoher T_g brauchbar bleiben.

[0048] Die Wirksamkeit des Verpackungskonzepts wurde dann veranschaulicht durch Schmelzmischen von verschiedenen Verhältnissen der Polyester mit niedriger und hoher T_g . Da es eine bevorzugte Ausführung dieser Erfindung ist, den Kernpolyester mit einer so dünnen wie möglichen Hülle zu bedecken, wurden Mischungen gemacht, die 1, 10 und 50 Gew.-% des Polyesters mit hoher T_g (Hülle) enthielten. Ein Haake-Buchler-Rheomixer, System 40, der mit einer 35-Gramm-Schale und Knetschnecken ausgestattet war, wurde auf 250°C vorerhitzt, bevor die gewünschten Mengen an Polyesterkörnern mittels eines Teflon®-Trichters hinzugegeben wurden. Die Polyester wurden 7 Minuten lang gemischt, bevor die Mischung zur Analyse rückgewonnen wurde. Weniger als 3 Minuten waren in jedem Fall erforderlich, um ein Drehmoment von Null zu erreichen, was ein gutes Mischen anzeigte. Die Mischungen mit 1 und 10 Gew.-% waren klar, während die Mischung mit 50 Gew.-% leicht trübe war. Alle drei Mischungen zeigten eine einzelne T_g , was eine einzelne Zusammensetzung oder kompatibilisierte Mischung anzeigte. Molekulargewichte wurden durch die logarithmische Viskositätszahl (IhV) überwacht, und es wurde kein Abbau festgestellt, da alle Proben innerhalb von $0,44 \pm 0,02\text{ dL/g}$ lagen.

Probe	Zeit	Temperatur	
		23°C	50°C
Polyester mit niedriger T_g	1 Tag	5	5
	1 Woche	5+	5+
	4 Wochen	5++	5++
Polyester mit hoher T_g	1 Tag	1	1
	1 Woche	1	2
	4 Wochen	2	2

Tabelle 1: Blocking-Daten für Polyester mit niedriger und hoher T_g

Beispiel 2–4

[0049] Die Tabelle 2 enthält die Ergebnisse für Mischungen mit verschiedenen Kern/Hülle-Polyesterkombinationen. In den Abkürzungen steht IPA für Isophthalsäure, 5-SSIPA für 5-Natriumisophthalsäure, EG für Ethylenglykol, DEG für Diethylenglykol, 1,4-CHDA für 1,4-Cyclohexandicarbonsäure und CHDM für Cyclohexandimethanol.

[0050] Die allgemeine Syntheseprozedur wird unten beschrieben. Alle Zusammensetzungen in der Tabelle 2 wurden in gleicher Weise erhalten, indem die Monomere und/oder Monomerverhältnisse mit den geeigneten Prozessierzeiten, Temperaturen und Drücken verändert wurden.

[0051] Ein 500 ml großer Rundkolben, der mit einem geschliffenen Glaskopf, Rührschaft, Stickstoffeinlass und Seitenarm, welcher die Entfernung von flüchtigen Materialien gestattete, ausgestattet war, wurde mit 74,7 Gramm (0,45 Mol) Isophthalsäure, 14,8 Gramm (0,05 Mol) Dimethyl-5-natriumsulfoisophthalat, 13,5 Gramm (0,23 Mol) Ethylenglykol, 78,8 Gramm (0,53 Mol) Triethylenglykol, 0,4 Gramm (0,005 Mol) Natriumacetat und 1,1 ml einer 1,21%igen (w/v) Lösung von Titan(IV)isopropoxid in n-Butanol befüllt. Der Kolben wurde mit Stickstoff gespült und in ein Belmont-Metallbad bei 230°C 70 Minuten lang und bei 210°C 120 Minuten lang unter einer langsamen Stickstoffspülung mit ausreichender Bewegung eingetaucht. Nach Erhöhung der Temperatur auf 250°C wurde der Druck allmählich von 760 mm auf 0,2 mm im Verlauf von 35 Minuten gesenkt und für weitere 140 Minuten dabei gehalten, um die Polykondensation durchzuführen. Stickstoff wurde eingeführt, um das Vakuum zu ersetzen, und man ließ sich das klare, goldgelbe Polymer abkühlen, bevor es aus dem Kolben genommen wurde. Es wurde eine logarithmische Viskositätszahl von 0,36 dL/g für das gewonnene Polymer gemäß ASTM D3835-79 bestimmt. Die NMR-Analyse zeigte an, dass die tatsächliche Säurezusammensetzung bei 90,5 Mol-% Isophthalat und 9,5 Mol-% 5-Natriumsulfoisophthalat lag. Die GC-Analyse für Glykole zeigte 28 Mol-% Ethylenglykol, 71 Mol-% Triethylenglykol und 1 Mol-% Diethylenglykol. Eine Glasübergangstemperatur (T_g) von 8°C wurde durch die Thermoanalyse mittels DSC erhalten.

[0052] Das Beispiel 2 zeigt die Wirkung des Variierens des Glykolverhältnisses auf die T_g .

[0053] Das Beispiel 3 veranschaulicht, dass das Ändern des Isomeren-Verhältnisses von einem einzelnen Monomer ein Kern/Hüllen-System bereitstellen kann.

[0054] Das Beispiel 4 zeigt, wie eine kristalline Hülle in vorteilhafter Weise über einem amorphen Kern verwendet werden kann, um eine amorphe Mischung zu erhalten.

[0055] Alle der Mischungen waren Zusammensetzungen aus 90 Gew.-% Kern und 10 Gew.-% Hülle. Die Mischungen wurden begutachtet und waren danach homogen nach der Schmelzprozessierung und Umesterung, wie es durch die einzelne T_g , welche für jede Mischung erhalten wurde, angezeigt wurde, welcher ein Durchschnitt der T_g s der Komponenten ist. Das Beispiel 3 zeigte eine niedrigere T_g als der vorhergesagte Durchschnittswert, und zwar aufgrund des niedrigeren Molekulargewichtes (IV), das für die Mischung festgestellt wurde.

Beispiel	Zusammensetzungen (Mol-%)	IV (dL/g)	T _g (°C)
2	IPA = 90, 5-SSIPa = 10, EG = 30, TEG = 70 (Kern)	0,36	8
	IPA = 90, 5-SSIPa = 10, EG = 90, TEG = 10 (Hülle)	0,21	55
	MISCHUNG	0,33	12
3	1,4-CHDA (cis/trans: 60/40) = 92, 5-SSIPa = 8, DEG = 40, CHDM = 6) (Kern)	0,60	23
	1,4-CHDA (cis/trans: 5/95) = 92, 5-SSIPa = 8, DEG = 40, CHDM = 60 (Hülle)	0,59	37
	MISCHUNG	0,43	20
4	1,4-CHDA = 100, DEG = 80, CHDM = 20 (Kern)	0,44	-7
	1,4-CHDA = 100 CHDM = 100 (Hülle)	0,49	63 T _m = 226
	MISCHUNG	0,42	-1 keine T _m

Patentansprüche

1. Erzeugnisartikel, umfassend:

ein Kernteil aus im Wesentlichen amorphem Polymer mit einer T_g von weniger als 25°C;
wobei der Kernteil mit einer äußeren Polymerzusammensetzung mit einer T_g von mehr als 25°C oder einer T_m von mehr als 25°C und weniger als 230°C beschichtet ist oder damit umgeben ist, mit der Maßgabe, dass das Polymer etwas anderes als Poly(butylenterephthalat) ist;
wobei die äußere Polymerzusammensetzung in ausreichendem Maße den Kernteil abdeckt, um ein Blocken bzw. Aneinanderhaften zu verhindern, wenn er sich in Kontakt mit benachbarten Kernteilen befindet,
wobei der Kernteil aus amorphem Polymer und die äußere Polymerzusammensetzung aus der Gruppe ge-

wählt werden, die aus Polyestern, Polyesterethern, Polyesteramiden und Polycarbonaten besteht.

2. Artikel gemäß Anspruch 1, wobei die äußere Polymerzusammensetzung mindestens etwa 60 % des Oberflächenbereichs des Kernteils abdeckt.

3. Artikel gemäß Anspruch 1, wobei der Kernteil und die äußere Polymerzusammensetzung eine Austauschreaktion bei einer Temperatur von etwa 100°C bis 300°C erfahren, und wobei die beobachteten T_g 's der Zusammensetzung dazu neigen, im Zeitverlauf bei dieser Temperatur zu einer im Wesentlichen einheitlichen T_g zu koaleszieren.

4. Erzeugnisartikel, umfassend:
einen Kernteil aus im Wesentlichen amorphem Polyester mit einer T_g von weniger als 25°C;
wobei der Kernteil mit einem äußeren Polyesterteil mit einer T_g von mehr als 25°C oder einer T_m von mehr als 25°C und weniger als 230°C beschichtet ist oder damit umgeben ist, mit der Maßgabe, dass der Polyester etwas anderes als Poly(butylenterephthalat) ist;
wobei die äußere Polymerzusammensetzung den Kernteil in ausreichendem Maße abdeckt, um ein Aneinanderhaften zu verhindern, wenn er mit benachbarten Kernteilen in Kontakt kommt.

5. Artikel gemäß Anspruch 4, wobei die äußere Polymerzusammensetzung mindestens 60 % des Oberflächenbereichs des Kernteils abdeckt.

6. Artikel gemäß Anspruch 4, wobei die äußere Polyesterzusammensetzung eine T_m von weniger als 150°C besitzt.

7. Artikel gemäß Anspruch 4, wobei die äußere Polyesterzusammensetzung eine T_m von 100°C bis 130°C besitzt.

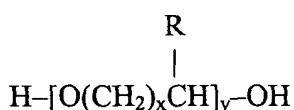
8. Artikel gemäß Anspruch 4, wobei der Kernteil aus amorphem Polyester eine T_g von -50 bis 20°C besitzt.

9. Artikel gemäß Anspruch 4, wobei der Kernteil aus amorphem Polyester eine T_g von -35 bis 15°C besitzt.

10. Artikel gemäß Anspruch 7, wobei die äußere Polymerzusammensetzung aus 35–55 Mol-Terephthalsäureresten, 65–45 Mol-% Adipinsäure und mindestens 80 Mol-% 1,4-Butandiolresten besteht.

11. Artikel gemäß Anspruch 7, wobei die äußere Polymerzusammensetzung aus 41–45 Mol-% Terephthalsäureresten, 59–55 Mol-% Adipinsäureresten und mindestens 90 Mol-% 1,4-Butandiolresten besteht.

12. Erzeugnisartikel, umfassend:
(A) 50 bis 99,95 Gew.-% eines Kernteils, umfassend einen im Wesentlichen amorphen Polyester mit einer T_g von weniger als 25°C, wobei der im Wesentlichen amorphe Polyester das Reaktionsprodukt von Folgendem umfasst:
(i) mindestens einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure oder ihres entsprechenden C_1 - C_4 -Esters, mit der Maßgabe, dass die Säure nicht im Besitz einer zusätzlichen anhängigen polaren Funktionalität ist;
(ii) 0 bis 40 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmolanzahl an Säure von mindestens einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure oder ihres entsprechenden C_1 - C_4 -Esters, wobei die Säure mindestens eine polare funktionelle Gruppe oder ionische Gruppe enthält;
(iii) mindestens ein Glykol, wobei das Glykol aus der Gruppe gewählt wird, die aus aliphatischen Glykolen mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, cycloaliphatischen Glykolen mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen, aromatischen Glykolen mit 8 bis 24 Kohlenstoffatomen und Mischungen davon besteht;
(iv) 0 bis 100 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmolanzahl an Glykol, an einem Poly(alkylenglykol) mit folgender Struktur



worin R H, C_1 - C_6 -Alkyl oder Halogen ist, x eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist, y eine ganze Zahl von 2 bis 500 ist;
(v) 0 bis 40 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmolanzahl an Säure und Glykol, eines multifunktionellen Reaktanten, der mindestens drei funktionelle Gruppen enthält, gewählt aus Säure, Ester, Hydroxyl oder Mischungen davon;

wobei der im Wesentlichen amorphe Polyester aus im Wesentlichen äquimolaren Anteilen an Säure oder Ester (100 Mol-%) und Glykoläquivalenten (100 Mol-%) hergestellt wird;

und wobei die Oberfläche des Kernteils ausreichend abgedeckt ist, um ein Aneinanderhaften zu verhindern, wenn sie mit benachbarten Kernteilen in Kontakt kommt,

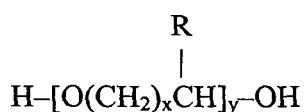
(B) 0,05 bis weniger als 50 Gew.-% einer äußeren Zusammensetzung, umfassend einen Polyester mit einer T_g von mehr als 25°C und/oder einer T_m von mehr als 25°C und weniger als 230°C, mit der Maßgabe, dass der Polyester ein anderer als Poly(butylenterephthalat) ist, umfassend das Reaktionsprodukt von

(i) mindestens einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure oder ihres entsprechenden C_1 - C_4 -Esters, mit der Maßgabe, dass die Säure nicht im Besitz einer zusätzlichen anhängigen polaren Funktionalität ist;

(ii) 0 bis 25 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmolanzahl an Säure von mindestens einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure oder ihres entsprechenden C_1 - C_4 -Esters, wobei die Säure mindestens eine polare funktionelle Gruppe oder ionische Gruppe enthält;

(iii) mindestens ein Glykol, wobei das Glykol aus der Gruppe gewählt wird, die aus aliphatischen Glykolen mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, cycloaliphatischen Glykolen mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen, aromatischen Glykolen mit 8 bis 24 Kohlenstoffatomen und Mischungen davon besteht;

(iv) 0 bis 80 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmolanzahl an Glykol, an einem Poly(alkylenglykol) mit folgender Struktur



worin R H, C_1 - C_6 -Alkyl oder Halogen ist, x eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist, y eine ganze Zahl von 2 bis 500 ist;

(v) 0 bis 10 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmolanzahl an Säure und Glykol, eines multifunktionellen Reaktanten, der mindestens drei funktionelle Gruppen enthält, gewählt aus Säure, Ester, Hydroxyl oder Mischungen davon;

wobei der amorphe Polyester aus im Wesentlichen äquimolaren Anteilen an Säure oder Ester (100 Mol-%) und Glykoläquivalenten (100 Mol-%) hergestellt wird.

13. Artikel gemäß Anspruch 12, wobei die T_g des im Wesentlichen amorphen Polyesters -50 bis 20°C beträgt.

14. Artikel gemäß Anspruch 12, wobei die T_g des im Wesentlichen amorphen Polyesters -35 bis 15°C beträgt.

15. Artikel gemäß Anspruch 12, wobei die Komponente (A) (ii) in einer Menge von 2,5 bis 25 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmolanzahl an Säure, verwendet wird.

16. Artikel gemäß Anspruch 12, wobei die Komponente (A) (ii) in einer Menge von 5 bis 20 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmolanzahl an Säure, verwendet wird.

17. Artikel gemäß Anspruch 12, wobei die Komponente (A) (iv) in einer Menge von 20 bis 100 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmolanzahl an Glykol, verwendet wird.

18. Artikel gemäß Anspruch 12, wobei die Poly(alkylenglykol)-Komponente (A) (iv) Diethylenglykol oder Triethylenglykol ist.

19. Artikel gemäß Anspruch 12, wobei die Poly(alkylenglykol)-Komponente B (iv) Diethylenglykol oder Triethylenglykol ist.

20. Artikel gemäß Anspruch 17, wobei das Poly(alkylenglykol) Poly(ethylenglykol) ist.

21. Artikel gemäß Anspruch 12, wobei die Komponente (A) (v) in einer Menge von 0 bis 7 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmolanzahl an Säure und Glykol, verwendet wird.

22. Artikel gemäß Anspruch 12, wobei der multifunktionelle Reaktant aus der Gruppe gewählt wird, die aus Trimethylolpropan, Trimellithsäureanhydrid, Pentaerythritol, Pyromellithsäuredianhydrid und Glycerol gewählt wird.

23. Artikel gemäß Anspruch 12, wobei die Komponente B (ii) in einer Menge von 0 bis 5 Mol-%, bezogen

auf die Gesamtmolanzahl an Säure, verwendet wird.

24. Artikel gemäß Anspruch 12, wobei die Komponente B (iv) in einer Menge von 10 bis 70 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmolanzahl an Glykol, verwendet wird.

25. Artikel gemäß Anspruch 24, wobei das Poly(alkylenglykol) Poly(ethylenglykol) ist.

26. Artikel gemäß Anspruch 24, wobei die Komponente B (iv) aus Diethylenglykol und Triethylenglykol gewählt wird.

27. Erzeugnisartikel, umfassend:

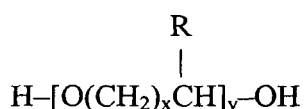
(A) 50 bis 99,95 Gew.-% eines Kernteils, umfassend einen im Wesentlichen amorphen, in Wasser dispergierbaren Sulfopolyester mit einer T_g von weniger als 25°C, umfassend das Reaktionsprodukt von

(i) mindestens einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure oder ihres C_1 - C_4 -Esters, mit der Maßgabe, dass die Säure nicht im Besitz einer zusätzlichen anhängigen polaren Funktionalität ist;

(ii) 2–30 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmolanzahl an Säure und Glykol, mindestens eines difunktionellen Sulfomonomers, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus einer Dicarbonsäure oder einem C_1 - C_4 -Esters davon, enthaltend eine Metallsulfonatgruppe, die direkt an einen aromatischen Ring gebunden ist, oder ein Glykol, der eine Metallsulfonatgruppe enthält, die direkt an einen aromatischen Ring gebunden ist;

(iii) mindestens einem Glykol, wobei das Glykol aus der Gruppe gewählt wird, die aus aliphatischen Glykolen mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, aromatischen Glykolen mit 8 bis 24 Kohlenstoffatomen und Mischungen davon gewählt wird;

(iv) 0 bis 100 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmolanzahl an Glykol, eines Poly(alkylenglykols) der Struktur



worin R H, C_1 - C_6 -Alkyl oder Halogen ist, x eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist, y eine ganze Zahl von 2 bis 500 ist;

(v) 0 bis 40 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmolanzahl an Säure und Glykol, eines multifunktionellen Reaktanten, der mindestens drei funktionelle Gruppen enthält, die aus Säure, Ester, Hydroxyl oder Mischungen davon gewählt werden;

wobei der Polyesterkern aus im Wesentlichen äquimolaren Anteilen an Säure oder Ester (100 Mol-%) und Glykoläquivalenten (100 Mol-%) hergestellt wird;

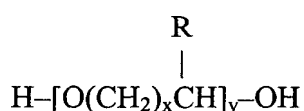
(B) wobei die Oberfläche des Kerns in ausreichendem Maße abgedeckt ist, um ein Aneinanderhaften zu verhindern, wenn sie mit benachbarten Kernen in Kontakt kommt, und zwar durch 0,05 bis weniger als 50 Gew.-% einer äußeren Zusammensetzung, die einen Polyester mit einer T_g von mehr als 25°C und/oder einer T_m von mehr als 25°C und weniger als 230°C umfasst, mit der Maßgabe, dass der Polyester etwas anderes als Poly(butylenterephthalat) ist, umfassend das Reaktionsprodukt von:

(i) mindestens einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure oder ihres entsprechenden C_1 - C_4 -Esters, mit der Maßgabe, dass die Säure nicht im Besitz einer zusätzlichen anhängigen polaren Funktionalität ist;

(ii) 0 bis 25 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmolanzahl an Säure, von mindestens einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure oder ihres entsprechenden C_1 - C_4 -Esters, wobei die Säure mindestens eine polare funktionelle Gruppe oder ionische Gruppe enthält;

(iii) mindestens ein Glykol, wobei das Glykol aus der Gruppe gewählt wird, die aus aliphatischen Glykolen mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, cycloaliphatischen Glykolen mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen, aromatischen Glykolen mit 8 bis 24 Kohlenstoffatomen und Mischungen davon besteht;

(iv) 0 bis 80 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmolanzahl an Glykol, an einem Poly(alkylenglykol) mit folgender Struktur



worin R H, C_1 - C_6 -Alkyl oder Halogen ist, x eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist, y eine ganze Zahl von 2 bis 500 ist;

(v) 0 bis 5 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmolanzahl an Säure und Glykol, eines multifunktionellen Reaktanten, der mindestens drei funktionelle Gruppen enthält, gewählt aus Säure, Ester, Hydroxyl oder Mischungen davon;

wobei der amorphe Polyester aus im Wesentlichen äquimolaren Anteilen an Säure oder Ester (100 Mol-%) und Glykoläquivalenten (100 Mol-%) hergestellt wird.

28. Artikel gemäß Anspruch 27, wobei die T_g des in Wasser dispergierbaren Sulfopolyesters -50 bis 20°C beträgt.
29. Artikel gemäß Anspruch 27, wobei die T_g des in Wasser dispergierbaren Sulfopolyesters -35 bis 15°C beträgt.
30. Artikel gemäß Anspruch 27, wobei die Komponente A (ii) in einer Menge von 2,5 bis 25 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmolanzahl an Säure und Glykol, verwendet wird.
31. Artikel gemäß Anspruch 27, wobei die Komponente A (ii) ein Metallsalz von 5-Sulfoisophthalsäure ist.
32. Artikel gemäß Anspruch 27, wobei die Komponente (A) (iv) in einer Menge von 20 bis 100 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmolanzahl an Glykol, verwendet wird.
33. Artikel gemäß Anspruch 27, wobei die Komponente (A) (iv) aus Diethylenglykol und Triethylenglykol gewählt wird.
34. Artikel gemäß Anspruch 32, wobei das Poly(alkylenglykol) Poly(ethylenglykol) ist.
35. Artikel gemäß Anspruch 27, wobei die Komponente B (ii) in einer Menge von 0 bis 10 Mol-%, bezogen auf die Gesamtanzahl an Säure, verwendet wird.
36. Artikel gemäß Anspruch 27, wobei die Komponente B (iv) in einer Menge von 10 bis 70, bezogen auf die Gesamtmolanzahl an Glykol, verwendet wird.
37. Artikel gemäß Anspruch 36, wobei das Poly(alkylenglykol) Poly(ethylenglykol) ist.
38. Artikel gemäß Anspruch 36, wobei das Poly(alkylenglykol) aus Diethylenglykol und Triethylenglykol gewählt wird.
39. Artikel gemäß Anspruch 27, wobei der im Wesentlichen amorphe, in Wasser dispergierbare Sulfopolyester eine T_g von -50 bis 20°C besitzt.
40. Artikel gemäß Anspruch 26, wobei der Polyester in der äußeren Zusammensetzung eine T_m von weniger als 150°C besitzt.
41. Artikel gemäß Anspruch 26, wobei der Polyester in der äußeren Zusammensetzung eine T_m von 100 bis 130°C besitzt.
42. Artikel gemäß Anspruch 38, wobei der Polyester in der äußeren Zusammensetzung eine T_m von 100 bis 130°C besitzt.
43. Artikel gemäß Anspruch 1, wobei der Artikel in Form eines Pellets, einer Pastille oder eines Blocks vorliegt.
44. Artikel gemäß Anspruch 4, wobei der Artikel in Form eines Pellets, einer Pastille oder eines Blocks vorliegt.
45. Artikel gemäß Anspruch 8, wobei der Artikel in Form eines Pellets, einer Pastille oder eines Blocks vorliegt.
46. Artikel gemäß Anspruch 27, wobei der Artikel in Form eines Pellets, einer Pastille oder eines Blocks vorliegt.
47. Artikel gemäß Anspruch 1, wobei der Kern und/oder die äußere Polymerzusammensetzung ferner Folgendes umfasst:
 - (i) 0 bis 80 Gew.-% eines kompatiblen klebrig machenden Mittels;
 - (ii) 0 bis 40 Gew.-% eines kompatiblen Weichmachers;
 - (iii) 0 bis 50 Gew.-% eines Wachsverdünnungsmittels;
 - (iv) 0 bis 60 Gew.-% eines kompatiblen kristallinen thermoplastischen Polymers;

(v) 0 bis 60 Gew.-% eines kompatiblen amorphen thermoplastischen Polymers;
(vi) 0 bis 3 Gew.-% eines Stabilisators;
(vii) 0 bis 60 Gew.-% eines kompatiblen kristallinen thermoplastischen Polymers;
(viii) 0 bis 60 Gew.-% eines kompatiblen amorphen thermoplastischen Polymers;
wobei die Prozentwerte sich auf das Gesamtgewicht des Artikels beziehen, wobei die Gesamtmasse 100 % beträgt.

48. Artikel gemäß Anspruch 1, wobei der Kernteil und/oder der äußere Polymerteil ferner Folgendes umfasst/umfassen:

(i) 0 bis 80 Gew.-% eines kompatiblen klebrig machenden Mittels;
(ii) 0 bis 40 Gew.-% eines kompatiblen Weichmachers;
(iii) mindestens ein kristallines Metall, das aus der Gruppe gewählt wird, bestehend aus
(a) 5 bis 40 Gew.-% eines kompatiblen Wachsverdünnungsmittels, mit einem Molekulargewicht von unter 500 g/Mol, enthaltend mindestens eine polare funktionelle Gruppe, wobei die Gruppe in einer Konzentration von mehr als $3 \cdot 10^{-3}$ Äquivalenten pro Gramm vorliegt; und
(b) 0 bis 60 Gew.-% eines kristallinen thermoplastischen Polymers; und
(iv) 0 bis 3 Gew.-% eines Stabilisators, wobei die Prozentwerte sich auf das Gesamtgewicht des Artikels beziehen, wobei das Gesamte sich auf 100 % beläuft.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen