



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 37 164 T2** 2008.06.19

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 934 990 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 37 164.3**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 101 564.5**

(96) Europäischer Anmeldetag: **02.02.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **11.08.1999**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **26.09.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **19.06.2008**

(51) Int Cl.⁸: **C09J 125/02** (2006.01)

C09J 123/08 (2006.01)

B65D 53/06 (2006.01)

C09J 191/06 (2006.01)

C09J 193/04 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

18634 04.02.1998 US

(73) Patentinhaber:

**National Starch and Chemical Investment Holding
Corp., Wilmington, Del., US**

(74) Vertreter:

Meissner, Bolte & Partner GbR, 81679 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

CH, DE, ES, FR, GB, LI, NL, PT

(72) Erfinder:

**Mehaffy, Justin A., Flemington, New Jersey 08822,
US; Cole, Ingrid, Somerville, New Jersey 08876,
US**

(54) Bezeichnung: **Heisschmelzklebstoff mit niedriger Anwendungstemperatur**

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

[0001] Schmelzkleber sind 100% feste Materialien, die in geschmolzenem Zustand auf Substrate aufgetragen und zur Ausbildung der klebrigen Schicht abgekühlt werden und weite Verwendung für industrielle Anwendungen finden.

[0002] Die meisten kommerziell erhältlichen Schmelzkleber erfordern Temperaturen von 177°C (350°F) oder höher, um das komplette Schmelzen aller Komponenten sicherzustellen und eine zufriedenstellende Anwendungsviskosität zu erreichen. Das Erfordernis solcher hoher Temperaturen ist nicht unproblematisch. Die hohen Temperaturen erhöhen die Risiken des Anwenders hinsichtlich von Verbrennungen und der Einatmung von Lösungsmittelresten. Zusätzlich erfordern die hohen Temperaturen mehr Energie was größere Anforderungen an die Produktionseinrichtung stellt.

[0003] Klebstoffzusammensetzungen, die bei Temperaturen unter 149°C (300°F) anwendbar sind, können mit Hilfe von niedermolekularen Komponenten oder hohem Wachsanteil hergestellt werden. Obwohl diese Zusammensetzungen eine niedrige Anwendungsviskosität erreichen, führt dies zu einem Verlust von Klebeeigenschaften. Daher werden weichere oder amorphere Komponenten zugefügt, um die Klebeeigenschaften zu verbessern. Diese amorphen Komponenten reduzieren allerdings die effektive Widerstandsfähigkeit gegen Hitze, insbesondere bei Klebungen mit Federbelastung, die für einen längeren Zeitraum hohen Temperaturen unterworfen werden.

[0004] EP-A-0 776 955 beschreibt eine Schmelzkleberzusammensetzung, die für die Verwendung im Verpackungsbereich, insbesondere zum Verschließen von Schachteln und Kartons, und die Herstellung von Kisten und Kästen ausgelegt ist. Die darin erwähnten Schmelzkleberzusammensetzungen sind nützlich bei Anwendungstemperaturen von weniger als ungefähr 154°C. Diese bekannte Schmelzkleberzusammensetzung umfasst a) von ungefähr 20 bis ungefähr 50 Gewichtsprozent mindestens eines Ethylen-Vinylacetat-Copolymers, welches von ungefähr 15 bis ungefähr 45 Gewichtsprozent Vinylacetat pro Monomer enthält und einen Schmelzindex von weniger als ungefähr 700 g/10 min aufweist; b) von ungefähr 20% bis ungefähr 60% eines klebrigmachenden Harzes, welches aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen Kohlenwasserstoffharzen und hydrierten Derivaten, Harzen und Harzderivaten, Terpenen und Terpendervaten besteht; c) von ungefähr 10% bis ungefähr 40% eines Paraffinwachses, welches ein Schmelzpunkt von ungefähr 55°C bis ungefähr 85°C aufweist; d) von ungefähr 0% bis ungefähr 1,5% eines Stabilisators.

[0005] Es wäre daher vorteilhaft, einen Klebstoff zu besitzen, welcher gute Klebestärke mit außergewöhnlicher Hitzeresistenz und Anwendungsviskosität aufweist, selbst wenn dieser mit niedermolekularen Komponenten für die Anwendung bei niedrigeren Temperaturen hergestellt wird.

[0006] Die erfindungsgemäßen Klebstoffzusammensetzungen können bei niedrigeren Temperaturen von 93 bis 149°C (200 bis 300°F) angewandt werden und bieten trotzdem außergewöhnliche Hitzebeständigkeit, obwohl niedermolekulare Komponenten verwendet werden, von denen man üblicherweise erwarten würde, dass sie schlechte Hitze- und Kälteresistenz hervorrufen.

[0007] Demzufolge finden die erfindungsgemäßen Klebstoffe Verwendung beim Verschließen von Behältern. Behälter aus Wellpappe sind hohen Belastungen und widrigen Umweltbedingungen während des Versandes ausgesetzt. Die erfindungsgemäßen Klebstoffe genügen diesen und weiteren drastischen Anforderungen.

[0008] Es wurde gefunden, dass Schmelzkleber, die hergestellt wurden mit

- 5 bis 45 Gewichtsprozent Ethylen-Vinylacetat-Copolymer mit mehr als 30 Gewichtsprozent Vinylacetat und einem Schmelzindex von mindestens 700 dg/min;
- 10 bis 60 Gewichtsprozent eines thermoplastischen Kohlenwasserstoffharzes, das von Styrol, alpha-Methylstyrol und/oder Vinyltoluol und Polymeren, Copolymeren und Terpolymeren davon abgeleitet ist;
- 5 bis 25 Gewichtsprozent eines kompatiblen, haftfördernden Klebrigmachers;
- 10 bis 40 Gewichtsprozent Wachs mit einem Schmelzpunkt von 54 bis 82°C (130 bis 180°F) und optional
- 5 bis 25 Gewichtsprozent Ethylen-Vinylacetat-Copolymer, welches weniger als 30 Gewichtsprozent Vinylacetat mit einem Schmelzindex von mindestens 400 dg/min aufweist und welches bei niedrigeren Temperaturen von 93 bis 149°C (200 bis 300°F) angewandt werden kann und dennoch außergewöhnliche Hitzebeständigkeit liefert. Die Gewichtsprozentanteile basieren auf dem Gesamtgewicht der Klebstoffzusammensetzungen.

[0009] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Schmelzkleberzusammensetzungen, die bei Temperaturen zwischen 93 und 149°C (200 bis 300°F) eingesetzt werden können und trotz niedermolekularer Komponenten außergewöhnliche Hitzebeständigkeit bieten.

[0010] Die erfindungsgemäßen Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren (EVA) weisen mehr als 30 Gewichtsprozent Vinylacetat auf und besitzen einen Schmelzindex von mindestens 700 dg/min, bevorzugt mindestens 1000 dg/min. Die bevorzugten Copolymeren sind von DuPont unter der Bezeichnung Elvax EP4150 erhältlich und weisen ungefähr 40 Gewichtsprozent Vinylacetat und einen Schmelzindex von ungefähr 1000 dg/min auf. Die Menge des im Klebstoff vorhandenen Copolymeren variiert von 5 bis 45 Gewichtsprozent, bevorzugt von 20 bis 40 Gewichtsprozent.

[0011] Zusätzlich zu den oben beschriebenen Komponenten können die erfindungsgemäßen Klebstoffzusammensetzungen wahlweise ein zweites EVA Copolymer umfassen, insbesondere eines das weniger als 30 Gewichtsprozent Vinylacetat und einen Schmelzindex von 400 bis 2500 dg/min aufweist. Die bevorzugten Copolymeren sind von Exxon unter der Bezeichnung ESCORENE erhältlich und beinhalten ungefähr 28 Gewichtsprozent Vinylacetat und einen Schmelzindex von ungefähr 800 dg/min. Die Menge des im Klebstoff vorhandenen Copolymeren variiert von 5 bis 25 Gewichtsprozent, bevorzugt 10 bis 20 Gewichtsprozent.

[0012] Die erfindungsgemäßen Schmelzkleberzusammensetzungen umfassen auch ein thermoplastisches Kohlenwasserstoffharz, welches einen Ring-Kugel-Erweichungspunkt von unter 130°C, bevorzugt unter 120°C besitzt. Beispielhafte Harze sind solche, die von Styrol, alpha-Methylstyrol und/oder Vinyltoluol und von Polymeren, Copolymeren oder Terpolymeren des Styrol, alpha-Methylstyrol und/oder Vinyltoluol abgeleitet sind. Bevorzugt ist KRYSTALEX® 3100, welches ein niedermolekulares thermoplastisches Kohlenwasserstoffpolymer darstellt, das weitgehend von alpha-Methylstyrol abgeleitet ist, einen Ring-Kugel-Erweichungspunkt von 97 bis 103°C aufweist und von Hercules Inc. erhältlich ist. Die thermoplastischen Kohlenwasserstoffharze sind in den erfindungsgemäßen Klebstoffzusammensetzungen in einer Menge von 10 bis 60 Gewichtsprozent der Zusammensetzung, bevorzugt 15 bis 35 Gewichtsprozent, vorhanden.

[0013] Erfindungsgemäße verträgliche haftfördernde Klebrigmacher schließen Terpene, phenolische Terpene, modifizierte Terpene, und Kombinationen davon ein. Ebenfalls eingeschlossen sind hydrierte Derivate von phenolisch-modifizierten Terpenharzen, z.B., ein Harzprodukt, welches sich aus der Kondensation in einem sauren Medium eines bicyklischen Terpens mit einem Phenol ergibt. NIREZ 300, welches ein phenolisch-modifiziertes Terpen mit einem Ring-Kugel-Erweichungspunkt von 112°C darstellt und von Arizona Chemical Company erhältlich ist, ist das am meisten bevorzugte modifizierte Terpen.

[0014] Andere erfindungsgemäße kompatible haftfördernde Klebrigmacher schließen Harze, Harzderivate, Harzester, aliphatische Kohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe, aromatisch-modifizierte aliphatische Kohlenwasserstoffe und Mischungen davon ein. Beispiele von Harzester-Klebrigmachern sind sowohl natürliche als auch modifizierte Harze wie Gummiharze, Holzharze, Tallölharze, destillierte Harze, hydrierte Harze, dimerisierte Harze, polymerisierte Harze als auch die Glycerin- und Pentaerythritester der natürlichen und modifizierten Harze wie z.B. der Glycerinester von Harzen aus hellem Holz, die Glycerinester von hydrierten Harzen, die Glycerinester von polymerisierten Harzen, die Pentaerythritester von hydrierten Harzen, den phenolisch-modifizierten Pentaerythritester von Harz und Kombinationen davon.

[0015] Beispielhafte kommerziell erhältliche Klebrigmacher sind NIREZ V-2040 und NIREZ 300 der Arizona Chemical Company und DERTOPHENE T 105 von DRT. Andere kommerziell erhältliche Klebrigmacher sind SYLVATAC 100, ZONATAC und ZONESTER der Arizona Chemical Company, PERMALYN von Hercules, UNITAC Union Camp und NOVARES von Georgia Pacific.

[0016] Ein erfindungsgemäßes kompatibles Klebrigmachersystem wird basierend auf einer Zahl von Faktoren ausgewählt, insbesondere der Löslichkeitsparameter, der Molekulargewichtsverteilung und der grundlegenden chemischen Struktur des Klebrigmachersystems. Diese Faktoren beeinflussen zusammen mit anderen die chemische und physikalische Wechselwirkung zwischen dem Wachs, dem Polymer und der Klebrigmachersmischung. Die passende Auswahl der Komponenten führt zu einem kompatiblen Schmelzkleber mit niedriger Anwendungstemperatur, welcher weitgehend aus niedermolekularen Komponenten hergestellt ist.

[0017] Für die Verwendung ist es auch wichtig, dass das klebrigmachende Harz einen Ring-Kugel-Erweichungspunkt von weniger als 130°C, bevorzugt weniger als 120°C aufweist.

[0018] Die klebrigmachenden Harze werden in Mengen von 5 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 10 Gew.-%, bezogen

auf die Klebstoffzusammensetzung verwendet. Die vorliegende Erfindung schließt ein, dass die erfindungsgemäße Klebstoffzusammensetzung eines oder mehrere der oben genannten haftfördernden Klebrigmacherharze umfasst.

[0019] Geeignete erfindungsgemäße Wachse sind Paraffinwachse mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 54 bis 82°C (130 bis 160 °F) wie z.B., PACEMAKER von Citgo und R-2540 von Moore and Munger; und niedrighschmelzende synthetische Fischer-Tropsch-Wachse mit einem Schmelzpunkt von weniger als 82°C (180°F). Das am meisten bevorzugte Wachs ist Paraffinwachs mit einem Schmelzpunkt von 66°C (150°F). Die Wachskomponente wird in Mengen von 10 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Klebstoffs, eingesetzt.

[0020] Die erfindungsgemäßen Klebstoffe enthalten bevorzugt auch einen Stabilisator oder ein Antioxidans. Zu den anwendbaren Stabilisatoren oder Antioxidantien gehören hochmolekulare, gehinderte Phenole und multifunktionelle Phenole wie z.B. Schwefel- und Phosphor-enthaltendes Phenol. Dem Fachmann sind gehinderte Phenole geläufig und können als phenolische Verbindungen bezeichnet werden, die sterisch anspruchsvolle Radikale in enger Nachbarschaft zu den phenolischen Hydroxylgruppen aufweisen. Im Besonderen sind tertiäre Butylgruppen allgemein am Benzolring in zumindest einer der Orthopositionen zu der phenolischen Hydroxylgruppe substituiert. Die Gegenwart dieser sterisch anspruchsvollen substituierten Radikale in der Nachbarschaft der Hydroxylgruppe dient zur Verlangsamung der Streckfrequenz und demzufolge ihrer Reaktivität; diese Hinderung verleiht damit der phenolischen Verbindung ihre stabilisierenden Eigenschaften. Beispielhafte gehinderte Phenole schließen ein: 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-Benzol; Pentaerythrit Tetrakis-3(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-Propionat; n-Octadecyl-3(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat; 4,4'-Methylenbis(2,6-tert-butyl-phenol); 4,4'-Thiobis(6-tert-butyl-o-cresol); 2,6-Di-tertbutylphenol; 6-(4-Hydroxyphenoxy)-2,4-bis(n-octylthio)-1,3,5 Triazin; di-n-Octylthio)ethyl 3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxy-benzoat; und Sorbitol hexa[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-phenyl)-propionat].

[0021] Die Leistung dieser Antioxidantien kann weiter erhöht werden, indem in Verbindung damit bekannte synergistische Verbindungen wie z.B. Thiodipropionatester und Phosphite verwendet werden. Insbesondere Di-tearylthiodipropionat ist geeignet. Diese Stabilisatoren sind, falls verwendet, allgemein in Mengen von 0,1 bis 1,5 Gew.-%, bevorzugt 0,25 bis 1,0 Gew.-%, vorhanden.

[0022] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auch auf die Zugabe eines polymeren Additivs zum Klebstoff, welches aus der Gruppe ausgewählt ist, die Ethylen-Methylacrylat-Polymere, die 10 bis 18 Gew.-% Methylacrylat enthalten, Ethylen-Acrylsäure-Copolymere, die eine Säurezahl von 25 bis 150 besitzen, Polyethylen, Polypropylen, Poly(buten-1-co-ethylen)polymere und niedermolekulare und/oder einen niedrigen Schmelzindex aufweisende Ethylen-n-Butylacrylat-Copolymere umfasst. Wenn ein solches Additiv vorhanden ist, ist es in Mengen von bis zu 15 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung vorhanden.

[0023] In Abhängigkeit von den betrachteten Endanwendungen der Klebstoffe werden andere Additive, wie Weichmacher, Pigmente und Farbstoffe, die üblicherweise zu Schmelzklebern hinzugefügt werden, dazugegeben. Außerdem können auch kleine Mengen von zusätzlichen Klebrigmachern und/oder Wachse wie z.B. mikrokristalline Wachse, synthetische Wachse aus hydriertem Rizinusöl und Vinylacetat-modifizierte synthetische Wachse in kleinen Mengen zu den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen hinzugegeben werden, d.h. in Mengen von bis zu 10 Gew.-%.

[0024] Eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft eine Klebstoffzusammensetzung, die folgende Komponenten umfasst:

- a) 5 bis 45 Gew.-% Ethylen-Vinylacetat-Copolymer mit mehr als 30 Gew.-% Vinylacetat und einem Schmelzindex von mindestens 700 dg/min;
- b) 10 bis 60 Gew.-% eines thermoplastischen Kohlenwasserstoffharzes, das von Styrol, alpha-Methylstyrol und/oder Vinyltoluol und den Polymeren, Copolymeren und Terpolymeren davon abgeleitet ist;
- c) 5 bis 25 Gew.-% eines kompatiblen haftfördernden Klebrigmachers, der aus der Gruppe ausgewählt ist, die Terpene, phenolische Terpene, modifizierte Terpene und Kombinationen davon umfasst; und
- d) 10 bis 40 Gew.-% Wachs mit einem Schmelzpunkt von 54 bis 82°C (130 bis 180°F).

[0025] In einer weiteren Zusammensetzung der obigen Ausführungsform umfasst das Ethylen-Vinylacetat-Copolymer ungefähr 40 Gew.-% Vinylacetat. In einer weiteren Zusammensetzung umfasst das zusätzliche Ethylen-Vinylacetat ungefähr 28% Vinylacetat.

[0026] In einer weiteren Zusammensetzung stellt KRYSTALEX® 3100 das thermoplastische Kohlenwasser-

stoffharz dar. Das Wachs ist Paraffinwachs oder niedrig schmelzendes synthetisches Wachs. Die obige Ausführungsform kann zusätzlich bis zu 15 Gew.% eines polymeren Additivs enthalten, welches aus der Gruppe ausgewählt ist, die Ethylen-Methylacrylat-Polymere mit 10 bis 28 Gew.-% Methylacrylat, Ethylen-Acrylsäure-Copolymere mit einer Säurezahl von 25 bis 150, Polyethylen, Polypropylen, Poly(buten-1-co-ethylen)polymere und niedermolekulare und/oder einen niederen Schmelzindex aufweisende Ethylen-n-Butylacrylat-Copolymere umfasst.

[0027] In einer zweiten bevorzugten Ausführungsform umfasst der Klebstoff:

- a) 5 bis 45 Gew.-% Ethylen-Vinylacetat-Copolymer mit mehr als 30 Gew.-% Vinylacetat (VA) und einem Schmelzindex von mindestens 700 dg/min;
- b) 5 bis 25 Gew.-% Ethylen-Vinylacetat-Copolymer, welches weniger als 30 Gew.-% VA mit einem Schmelzindex von mindestens 400 dg/min umfasst;
- c) 10 bis 60 Gew.-% eines thermoplastischen Kohlenwasserstoffharzes, welches von Styrol, alpha-Methylstyrol und/oder Vinyltoluol und Polymeren, Copolymeren und Terpolymeren davon abgeleitet ist;
- d) 5 bis 25 Gew.-% eines kompatiblen haftfördernden Klebrigmachers, welcher aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Harz, Harzderivaten, Harzestern, aliphatischen Kohlenwasserstoffen, aromatischen Kohlenwasserstoffen, aromatisch-modifizierten aliphatischen Kohlenwasserstoffen, Gummiharzen, Holzharzen, Tallölarzen, destillierten Harzen, hydrierten Harzen, dimerisierten Harzen, polymerisierten Harzen, dem Glycerinester von Naturharzen, dem Glycerinester von modifizierten Harzen, den Pentaerythritestern der natürlichen Harze, den Pentaerythritestern von modifizierten Harzen, dem Glycerinester von Harzen aus hellem Holz, dem Glycerinester von hydrierten Harzen, dem Glycerinester von polymerisierten Harzen, dem Pentaerythritester von hydrierten Harzen, dem phenolisch-modifizierten Pentaerythritester von Harz, und Kombinationen davon besteht; und
- e) 10 bis 40 Gew.-% Wachs mit einem Schmelzpunkt von 54 bis 82°C (130 bis 180°F).

[0028] In den Zusammensetzungen gemäß der obigen zweiten, bevorzugten Ausführungsform umfasst das Ethylen-Vinylacetat-Copolymer gemäß (a) ungefähr 40 Gew.-% Vinylacetat. In anderen Zusammensetzungen dieser Ausführungsform umfasst das Ethylen-Vinylacetat-Copolymer gemäß (b) ungefähr 29 Gew.-% Vinylacetat. Das thermoplastische Kohlenwasserstoffharz kann KRYSTALEX® 3100 sein und das Wachs kann Paraffinwachs oder niedrig schmelzendes synthetisches Wachs sein. Außerdem kann die obige Zusammensetzung zusätzlich bis zu 15 Gew.% eines polymeren Additivs enthalten, welches aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Ethylen-Methylacrylat-Polymeren mit 10 bis 28 Gew.-% Methylacrylat, Ethylen-Acrylsäure-Copolymeren mit einer Säurezahl von 25 bis 150, Polyethylen, Polypropylen, Poly(buten-1-co-ethylen)polymeren und Ethylen-n-Butylacrylat-Copolymeren mit niedrigem Schmelzindex und/oder niedrigerem Molekulargewicht besteht. Die vorliegende Erfindung ist außerdem auf Behälter, Kartons oder Ablagen, die die obigen Klebstoffzusammensetzungen umfassen, gerichtet.

[0029] Die erfindungsgemäßen Klebstoffzusammensetzungen werden durch Mischen der Komponenten in der Schmelze während ungefähr 2 Stunden bei einer Temperatur von ungefähr 121°C bis zum Erhalt einer homogenen Mischung, hergestellt. Verschiedene Verfahren des Mischens sind bekannt und jedes Verfahren, welches eine homogene Mischung ergibt, ist geeignet.

[0030] Die erhaltenen Klebstoffe sind durch eine Viskosität von weniger als 3000 mPas (cps) bei 135°C charakterisiert. Sie können bei Temperaturen von 93 bis 149°C (200 bis 300°F) angewandt werden, um ausgezeichnete Klebstoffhaftung sogar bei der Exposition unter breit gefächerten Temperaturverhältnissen zu liefern. Die Klebstoffe besitzen hervorragende Hitzebeständigkeit wie dies durch den thermischen Stabilitätstest bei 121°C (250°F) über 200 Stunden charakterisiert ist, welcher keine Anzeichen von Verkohlung, Ablösung oder Gelbildung zeigt. Einige Rezepturen zeigen sogar eine thermische Stabilität von bis zu 400 Stunden bei 121°C (250°F). Außerdem kann eine Klebung, die von 2 Stücken Wellpappensubstrat gebildet wird, die über einen 1,27 cm auf 5,08 cm (1/2" auf 2") großen zusammengepressten Fleck zusammengehalten werden, einem Druck basierend auf einer Federbelastung von 0,14 bis 0,175 kg/cm² (2 bis 2,5 psi) 24 Stunden lang bei einer Temperatur von 46°C (115°F) oder höher standhalten.

[0031] Die Klebstoffe als solche finden insbesondere Verwendung als behälter-, karton- oder plattenbildende und -verschließende Klebstoffe, z.B. für die Verpackung von Zerealien, Keksen und Bierprodukten. Die erfindungsgemäßen Schmelzkleber sind insbesondere nützlich für die Verwendung in den Verpackungs-, Verarbeitungs-, Buchbinde- und Vliesstoffmärkten, insbesondere zum Verschließen von Ursprungsbehältern und Kartons und für die Verwendung in der Zigarettenindustrie.

BEISPIELE

[0032] In den folgenden Beispielen, die nur zur Verdeutlichung angeführt werden, sind alle Mengenangaben gewichtsbezogen und alle Temperaturen in Grad Celsius, soweit dies nicht anders angegeben ist.

[0033] In den Beispielen werden alle Klebstoffrezepturen im einblättrigen Mischer auf 135°C erhitzt, indem die Komponenten bis zur Homogenität gemischt werden.

[0034] Die Klebstoffe wurden dann verschiedenen Tests unterworfen, mit denen die Eigenschaften, die für erfolgreiche, kommerzielle Anwendungen erforderlich sind, simuliert wurden.

[0035] Die Schmelzviskositäten der Schmelzkleber wurden mit Hilfe eines Brookfield Model RVT Thermosel Viscometer unter Verwendung einer Nummer 27 Achse bestimmt.

[0036] Einzelproben für die Bestimmung der Ablöse- und Scherfestigkeit bei erhöhten Temperaturen wurden wie folgt hergestellt: ein Klebstoffleck von 1,27 cm (1/2 inch) Breite wurde bei 121°C auf einem Streifen von 50 Pfund Kraft Papier von 2,54 cm (1 inch) Breite auf 7,62 cm (3 inches) Länge über die Breite des Papiers angebracht. Ein zweites Stück Kraft Papier der gleichen Maße wurde sofort über dem ersten Stück aufgebracht und 200 g Gewicht auf diese zusammengesetzte Anordnung aufgebracht. Der zusammengepresste Klebstoffleck hatte eine Breite von 1,27 cm (1/2 Inch).

[0037] Die Ablösung und Verschiebung bei erhöhter Temperatur wurde bestimmt, indem ein Gewicht von 100 g an jede Probe angebracht wurde und die Einzelproben in einem Ofen mit Druckluftstrom gebracht wurden. Die Temperatur wurde in 5,5°C (10°F) Abschnitten, ausgehend von 38°C erhöht, die Einzelproben blieben bei jeder gegebenen Temperatur für 15 min zur Angleichung. Der Temperaturzyklus lief bis die letzte Klebung versagte. Jede Ablöse- und Verschiebungseinzelprobe wurde in doppelter Ausführung hergestellt und getestet. Der Wert der Ablösung und Verschiebung bei höherer Temperatur für die beiden Klebungen ist durch die durchschnittliche Temperatur des Versagens gegeben. In einigen Fällen versagte die Probe innerhalb der 10° Abschnitte während die Temperatur eingestellt wurde, was als solches angegeben ist.

[0038] Die Haftung bei verschiedenen Temperaturen wurde wie angegeben bestimmt, indem ein 1,27 cm (1/2 inch) breiter Fleck aus Klebstoff der Breite nach auf ein 5,08 cm (2 inch) auf 7,62 cm (3 inch) großes Stück Substrat (wie angegeben) aufgebracht wurde und unmittelbar danach ein zweites Stück Pappe in Kontakt gebracht wurde. Die Klebung wurde für jede Temperatur während einer Dauer von 24 Stunden ausgehärtet. Die Klebungen wurden per Hand getrennt, die Art des Versagens festgestellt und die Gegenwart oder Abwesenheit von Faserriss (fiber tear, FT) wurde festgehalten. Vollständig ("Full") wie in den Beispielen verwendet, bezieht sich auf 95 bis 100% Faserriss. Mäßig ("Moderate") bezieht sich auf 50 bis 95% Faserriss. Leicht ("Slight") bezieht sich auf 5 bis 50% Faserriss; und Nicht ("No") bezieht sich auf 0 bis 5% Faserriss.

[0039] Die Hitzebeanspruchung wurde mit Hilfe der Anfertigung einer zusammengesetzten Anordnung von Klebstoff (5,08 × 1,27 cm (2 × 1/2")) gemessen, welcher zwischen zwei gewellten Stücken definierter Größenordnung zusammengedrückt wurde. Der Klebstoffleck, der diese zusammengesetzte Anordnung bildete, wurde anschließend einer Federkraftbelastung von ungefähr 2 Pfund über einen Zeitraum von 24 Stunden bei erhöhten Temperaturen unterworfen. Die maximale Temperatur bei der diese Anordnung wenigstens 24 Stunden lang intakt blieb, wurde anschließend festgehalten.

[0040] Der Kristallisationsbeginn wurde bestimmt, indem die Klebstoffmischungen auf 121°C erhitzt wurden und ein kleiner Tropfen (ungefähr 1 g) des geschmolzenen Klebstoffs in eine Küvette eines ASTM-Thermometers gegeben wurden. Die Temperatur, bei der geschmolzene Klebstoff sich zu trüben begann wurde dann festgehalten. Diese Messungen des Kristallisationsbeginns liefern einen Hinweis auf die Kompatibilität des Schmelzklebers insgesamt, d.h. die Verträglichkeit der einzelnen Bestandteile miteinander. Produkte, die einen Kristallisationsbeginn in der Nähe von oder am Erweichungspunkt des in der Rezeptur verwenden Wachses zeigen stellen ein insgesamt kompatibles Produkt dar. Die sich bildende Trübung wenn das Material abkühlt, ist das Ergebnis der sich entwickelnden Kristallinität der wachsartigen Komponente (durch die hervorgerufene Brechung des Lichts, welches durch die Probe strahlt). Systeme, welche Kristallisationsbeginne aufweisen, die wesentlich größer als der Erweichungspunkt des Wachses sind, zeigen eine Mikrotrennung, welche den Brechungsindex des geschmolzenen Klebstoffs verändert. Unverträglichkeit ist als Kristallisationsbeginn von mehr als oder gleich 121°C (250°F) definiert. Die praktische Bedeutung von Produkten mit hohem Kristallisationsbeginn ist wie folgt:

(1) Schwache inhärente Verträglichkeit mit einer Tendenz zur Phasentrennung während längerem Erhitzen

und Erwärmungs- und Abkühlungszyklen wie dies in kommerziellen Arbeitsgängen auftritt.

(2) Schwache Fließigenschaften, welche zum "Fädenziehen" bei Schnellfeuer, Luft- oder elektrisch angetriebenen Düsenvorrichtungen führen.

BEISPIEL I

[0041] Die folgenden Materialien wurden verwendet um eine Reihe von erfindungsgemäßen Klebstoffen herzustellen: ELVAX 4150 ist ein Ethylen-Vinylacetat-Polymer, welches 40% Vinylacetat enthält und einen Schmelzindex von 1000 dg/min aufweist und von E.I. duPont de Nemours and Co. erhältlich ist. UI 8705 ist ein Ethylen-Vinylacetat-Polymer, welches 28% Vinylacetat enthält, einen Schmelzindex von 800 dg/min aufweist und von Exxon erhältlich ist. KRYSTALEX® 3100 ist ein niedermolekulares thermoplastisches Kohlenwasserstoffpolymer, welches weitgehend von alpha-Methylstyrol abgeleitet ist, einen Erweichungspunkt Ring und Kugel von 97 bis 103°C aufweist und von Hercules Inc. erhältlich ist. Der Harzester ist SYLVATAC 4216, welcher ein Pentaerythritharzester mit einem Erweichungspunkt von 100°C darstellt und von Arizona Chemical Company erhältlich ist. WINGTAC EXTRA ist ein von Goodyear erhältlicher, Styrol-modifizierter aliphatischer C₅-Kohlenwasserstoff mit einem Erweichungspunkt von 100°C. NIREZ 300 ist ein von Arizona Chemical Company erhältliches, phenolisch modifiziertes Terpen mit einem Erweichungspunkt Ring und Kugel von 112°C. Das gewählte Antioxidans war IRGANOX 1010FF, welches von Ciba-Geigy erhältlich ist.

[0042] Die oben diskutierten physikalischen Eigenschaften wurden getestet; die Ergebnisse sind unten zusammen mit den Klebstoffrezepturen in Tabelle I gezeigt.

TABELLE I

	I	II	III	A	B
Antioxidans	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Paraffin	30	30	30	30	30
40/1000 EVA	22	20	35	35	35
28/800 EVA	13	15			
KRYSTALEX® 3100	25	25	25	35	25
100°C Harzester	5	10			10
110°C C5/C9	5				
125°C phenolisches Terpen			10		
Visc 121°C (250°F)	1205	1245	1435	1155	1180
Kristallisationsbeginn (°C (°F))	104 (220)	101 (215)	88 (190)	77 (170)	68 (155)
Klarheit	Klar	Klar	Klar	Klar	Klar
Ablösung (°C (°F))	49 (120)	52 (125)	54 (130)	57 (135)	57 (135)
Verschiebung (°C (°F))	63 (145)	63 (145)	60 (140)	60 (140)	60 (140)
Klebehaftung zu gewelltem Kraft					
22,2°C	Vollständig	Vollständig	Mäßig	Leicht	Nicht
4,5°C	Vollständig	Vollständig	Mäßig	Nicht	Nicht
-6,7°C	Mäßig	Vollständig	Leicht	Nicht	Nicht
-17,8°C	Leicht	Mäßig	Leicht	Nicht	Nicht
Hitzebeanspruchung	52°C (125°F)	49°C (120°F)	46°C (115°F)	52°C (125°F)	49°C (120°F)

[0043] Die Proben I, II und III sind erfindungsgemäße Klebstoffe. Jede dieser Proben I, II und III zeigt gute

Werte hinsichtlich des Kristallisationsbeginns, gute Klarheit, die erwünschten Werte unter Hitzebeanspruchung und gute Klebehaftung. Die Proben A und B sind zu Vergleichszwecken angegeben.

[0044] Die vergleichende Probe A wurde gemäß Douglas et al., US-Patent Nr. 3,932,332 hergestellt, welcher die allgemeine Verwendung von Paraffin oder mikrokristallinem Wachs in Verbindung mit EVA und einem Copolymer mit Styrol und alpha-Methylstyrol offenbart. Obwohl die Probe A gute Klarheit und einen niedrigen Kristallisationsbeginn aufweist, zeigt diese Mischung extrem schlechte Klebeeigenschaften. Harzester können oftmals zur Verbesserung der Klebeeigenschaften verwendet werden, allerdings führt, wie durch die Probe B gezeigt, die Zugabe von Harzester zur Probe A nicht zu verbesserter Klebeleistung, sondern vermindert eher nicht nur die Klebestärke sondern auch die Hitzebeständigkeit.

[0045] In Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung wurde im Gegenteil gefunden, dass alle beanspruchten Komponenten in den angegebenen Mengen kritisch für das Erreichen der gewünschten Eigenschaften sind. Beispielsweise wird für eine gemäß Probe II hergestellte Probe, die dennoch keinen Harzester enthält, gefunden, dass sie unverträglich ist und eine schlechte Klarheit aufweist, was anzeigt, dass die einmalige Kombination der erfindungsgemäßen Klebstoffkomponenten unerwartete und außergewöhnliche Ergebnisse liefert.

[0046] Die Probe II, welche einen teilweisen Ersatz des stärker kristallinen, weniger flexiblen EVA in einem gemäß Gruppe III hergestellten Klebstoff einschließt, lässt eine verminderte Haftung erwarten, allerdings verbessert diese Anpassung, wie in Tabelle I gezeigt, in signifikanter Weise die Haftung, während die gewünschte Klarheit bei der Anwendungstemperatur gleich bleibt. Wenn dieser Austausch des Polymers ohne die Gegenwart eines verträglichmachenden Klebrigmakers gemäß Douglas et al. gemacht wird, erhöht sich der Kristallisationsbeginn auf eine nicht akzeptable Temperatur.

[0047] Die Probe I, die einen Kohlenwasserstoff-Klebrigmacher umfasst, zeigt ähnliche Ergebnisse zu denen, die in Probe III beobachtet wurden.

Patentansprüche

1. Schmelzkleberzusammensetzung umfassend:

- a) 5 bis 45 Gewichtsprozent Ethylen-Vinylacetat-Copolymer mit mehr als 30 Gewichtsprozent Vinylacetat (VA) und mit einem Schmelzindex von mindestens 700 dg/min;
- b) 10 bis 60 Gewichtsprozent eines thermoplastischen Kohlenwasserstoffharzes mit einem Ring-Kugel-Erweichungspunkt unter 130 °C, wobei das thermoplastische Polymer von Styrol, Alpha-Methylstyrol und/oder Vinyltoluol und Polymeren, Copolymeren und Terpolymeren davon abgeleitet ist;
- c) 5 bis 25 Gewichtsprozent eines kompatiblen, haftfördernden Klebrigmakers mit einem Ring-Kugel-Erweichungspunkt von weniger als 130 °C und
- d) 10 bis 40 Gewichtsprozent Wachs mit einem Schmelzpunkt von 54 °C (130 °F) bis 82 °C (180 °F).

2. Schmelzkleberzusammensetzung gemäß Anspruch 1, zusätzlich umfassend 5 bis 25 Gewichtsprozent Ethylen-Vinylacetat-Copolymer, enthaltend weniger als 30 Gewichtsprozent VA, mit einem Schmelzindex von mindestens 400 dg/min.

3. Karton, Behälter oder Platte, gebildet unter Verwendung einer Schmelzkleberzusammensetzung gemäß Anspruch 1.

4. Schmelzkleberzusammensetzung gemäß Anspruch 1, worin der kompatible, haftfördernde Klebrigmacher aus der Gruppe aus Terpen, phenolischem Terpen, modifizierten Terpenen und Kombinationen davon bestehenden Gruppe ausgewählt ist.

5. Karton, Behälter oder Platte, gebildet unter Verwendung der Schmelzkleberzusammensetzung des Anspruchs 4.

6. Schmelzkleberzusammensetzung gemäß Anspruch 2, worin der kompatible, haftfördernde Klebrigmacher aus der Gruppe ausgewählt ist, die besteht aus Harz, Harzderivaten, Harzestern, aromatischen Kohlenwasserstoffen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen, aromatisch-modifizierten aliphatischen Kohlenwasserstoffen, Naturharz, Holzharz, Tallölharz, destilliertem Harz, hydriertem Harz, dimerisiertem Harz, polymerisiertem Harz, dem Glycerinester von natürlichen Harzen, dem Glycerinester von modifizierten Harzen, den Pentaerythritestern von natürlichen Harzen, den Pentaerythritestern von modifizierten Harzen, dem Glycerinester von

hellem Holzharz, dem Glycerinester von hydriertem Harz, dem Glycerinester von polymerisiertem Harz, dem Pentaerythritester von hydriertem Harz, dem phenolisch-modifizierten Pentaerythritester von Harz und Kombinationen davon.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen