

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. Juli 2006 (06.07.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/069687 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C09J 123/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/013760

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. Dezember 2005 (21.12.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 063 021.6
22. Dezember 2004 (22.12.2004) DE
10 2005 007 770.6
19. Februar 2005 (19.02.2005) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN** [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HOFFMANN, Gunter** [DE/DE]; Lupinenweg 9, 73441 Bopfingen (DE). **GRAUEL, Ralf** [DE/DE]; Dürer Weg 5, 40724 Hilden (DE). **SCHOLTA, Richard** [DE/DE]; Kräuterweg 19,

51069 Köln (DE). **MÖLLER, Thomas** [DE/DE]; Göppinger Strasse 4, 40593 Düsseldorf (DE). **EBERHARDT, Ralf** [DE/DE]; Stadelgasse 27, 73430 Aalen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: HOT-MELT ADHESIVE

(54) Bezeichnung: SCHMELZKLEBSTOFF

(57) Abstract: The invention relates to a hot-melt adhesive made from at least one aromatic modified polyethylene and/or polypropylene (co)polymer, a further ethylene or propylene/C₄ to C₂₀ α -olefin copolymer, optionally further polymers, at least one tackifying resin, waxes and additives and use thereof.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen Schmelzklebstoff auf der Basis mindestens eines aromatisch modifizierten Polyethylen- und/oder Polypropylen-(Co)polymeren, eines weiteren Ethylen oder Propylen/C₄ bis C₂₀- α -Olefin Copolymeren, gegebenenfalls weiterer Polymerer, mindestens eines klebrig machenden Harzes, sowie Wachsen und Additiven sowie seine Verwendung.



WO 2006/069687 A1

"Schmelzklebstoff"

Die Erfindung betrifft einen Schmelzklebstoff auf der Basis mindestens eines aromatisch modifizierten Polyethylen- und/oder Polypropylen-(Co)polymeren, eines weiteren Ethylen oder Propylen/C₄ bis C₂₀- α -Olefin Copolymeren, mindestens eines klebrig machenden Harzes, sowie Wachsen und Additiven. Die Erfindung betrifft ebenso die Herstellung dieses Schmelzklebstoffes sowie seine Verwendung.

Unter Schmelzklebstoffen werden Klebstoffe verstanden, die als Schmelze auf die zu verklebenden Teile aufgetragen werden und beim Abkühlen unter Verfestigung abbinden. Schmelzklebstoffe finden eine breite industrielle Anwendung, beispielsweise werden sie in der Verpackungs- und Papierindustrie zum Versiegeln und Verschließen von Kartons oder zum Laminieren mehrschichtiger Papiere verwendet. Die Anforderungen, die solche Schmelzklebstoffe für die unterschiedlichen Applikationen erfüllen müssen, sind vielfältig:

So müssen die Schmelzklebstoffe eine mittlere bis lange Offene Zeit (definiert als Zeitspanne zwischen Klebstoffauftrag und dem Zusammenfügen der Fügeteile) besitzen, aber nach Fixierung der Fügeteile schnell genug abbinden, um eine qualitätsgerechte Verklebung, insbesondere auf schnelllaufenden Verpackungsmaschinen zu gewährleisten. Neben der Abbindegeschwindigkeit ist die Viskosität ein wichtiges Kriterium für die Auswahl des Schmelzklebstoffes. Für die maschinelle Verarbeitung, speziell für einen gleichmäßigen Schmelzklebstoffauftrag, sollte die Viskosität bei entsprechender Applikationstemperatur ausreichend niedrig sein. Für Verklebungen von Verpackungen im Tiefkühlbereich sollte eine entsprechende Kälteflexibilität vorhanden sein. Das heißt in der Kälte sollte eine hohe Festigkeit der Klebe-Bindung bestehen und der Klebstoff nicht verspröden oder brechen.

Andererseits werden häufig warm oder heiß abgefüllte Lebensmittel oder Getränke verpackt, so dass hier eine entsprechend hohe Wärmefestigkeit des Klebstoffes, die in der Regel mit einer hohen Viskosität einhergeht, gefordert ist. Unter ausreichend hoher Wärmestandfestigkeit ist zu verstehen, dass der abgebundene Klebstoff unter erneuter Einwirkung erhöhter Temperatur nicht unmittelbar erweicht und sich dadurch die Verklebung löst und /oder die verklebten Teile sich gegeneinander verschieben. Weiterhin ist insbesondere für die Lebensmittelindustrie gefordert, möglichst geruchsfreie oder geruchsarme Schmelzklebstoffe bereitzustellen.

Schmelzklebstoffe auf Basis von Polyethylen- oder Polypropylen-Homo- oder Copolymeren sind bekannt. Die DE 696 02 035 T2 beschreibt beispielsweise einen Verpackungs-Schmelzklebstoff, der als Bestandteile mindestens ein Ethylen-n-Butylacrylat-Copolymeres enthält, ein Kolophoniumester-Klebrigharz, ein mikrokristallines Wachs oder Paraffin-Wachs sowie ein polymeres Additiv, das auch ein Ethylen- oder Propylenhomo- oder -copolymer sein kann.

In der US 6,107,430 wird ein Schmelzklebstoff beschrieben, der mindestens ein lineares homogenes Ethylen/C₃ – C₂₀- α -Olefin-Copolymere enthält, das eine Dichte von 0,850 g/cm³ bis 0,895 g/cm³ aufweist. Dabei soll das Copolymer eine Viskosität von 2000 mPas bis 18000 mPas aufweisen. Eine weitere Modifizierung des Copolymeren wird nicht beschrieben. Der Schmelzklebstoff kann auch Wachs enthalten, wobei eine Ausführungsform Wachs verwendet wird, das auf Basis von Ethylen mit weiteren Comonomeren durch Metallocen-Katalyse hergestellt wird.

Weiterhin ist die US 5,530,054 bekannt, in der ein Schmelzklebstoff beschrieben wird, der im wesentlichen aus einem Copolymer auf Basis von Ethylen und C₄ bis C₂₀ - α -Olefinen besteht und ein Kohlenwasserstoff-Klebrigharz enthält, wobei dieses einen Erweichungspunkt zwischen 70 und 130° C aufweist. Die Ethylen/ α -Olefin-Copolymere werden über Metallocen-Katalyse hergestellt und sind in Anteilen von 30 – 70 Gew.-% im Schmelzklebstoff enthalten. Eine Modifizierung dieser Copolymere wird nicht beschrieben.

In der EP 0890584 werden Polypropylenhomo- und -copolymere beschrieben, die auch zur Verwendung in Schmelzklebern geeignet sind. Diese Polymere werden unter Verwendung von Metallocen-Katalysatoren hergestellt und weisen eine Schmelzviskosität von < 90 mPas bei 170°C auf. Als Comonomere werden C_2 bis C_{18} -Olefine oder -Diolefine beschrieben.

In der WO 00/00565 werden Heißschmelzklebstoffe beschrieben, die 5 bis 50 Gew.-% eines im wesentlichen linearen homogenen Ethylen/ α -Olefin-Copolymers mit einer Dichte von $0,850$ bis $0,965\text{ g/cm}^3$ enthalten, sowie weitere Copolymere und Klebrharze. Das Molekulargewicht der Ethylen-/ α -Olefin-Copolymere beträgt bis zu 100000 g/mol . Die Viskosität der Ethylen/ α -Olefin-Copolymeren beträgt zwischen 2000 und 200000 mPas bei 350°F . Es handelt sich ebenfalls um in der Herstellung über Metallocen-Katalyse hergestellte Polymere, die eine enge Molekulargewichtsverteilung aufweisen.

In der DE 199 44 225 werden ebenfalls Schmelzklebstoffe beschrieben, die 30 bis 70 Gew.-% eines im wesentlichen amorphen Poly- α -Olefin-Copolymeren enthalten, wobei diese eine Dichte $< 0,90\text{ g/cm}^3$ aufweisen sollen sowie eine Schmelzviskosität zwischen 1000 und 20000 mPas . Insbesondere werden Polyolefine beschrieben, die durch radikalischen Abbau von Poly- α -Olefinen hergestellt werden können. Ebenso wird zur Verbesserung der Verträglichkeit beschrieben, diese Polymere mit ungesättigten Carbonsäuren oder ihren Anhydriden zu modifizieren.

Als Nachteile von Schmelzklebstoffen aus dem Stand der Technik wird festgestellt, dass gleichzeitig erforderliche Eigenschaften wie schnelle Abbindung verbunden mit einer möglichst langen offene Zeit sowie niedrige Applikationsviskosität zusammen mit hoher Wärmestandfestigkeit der Klebstoffe schlecht miteinander zu vereinbaren sind. Ebenso ist das Problem einer guten Adhäsion auf verschiedenen Untergründen häufig nicht im gesamten Bereich zufriedenstellend gelöst. Ein weiteres Problem ist es, die Verträglichkeit der einzelnen Komponenten des Klebstoffs sicherzustellen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es deswegen, einen Schmelzklebstoff zur Verfügung zu stellen mit niedriger Applikationsviskosität und guter Adhäsion zum Substrat, der gleichzeitig eine hohe Wärmestandfähigkeit aufweist sowie eine lange offene Zeit zur Verarbeitung in Verbindung mit einer schnellen Abbindung. Weiterhin soll eine Verbesserung der Verträglichkeit der Klebstoffkomponenten erzielt werden.

Die Aufgabe wird dadurch gelöst, dass ein Schmelzklebstoff zur Verfügung gestellt wird, enthaltend 1 bis 40 Gew.-% mindestens eines Homo- oder Copolymeren auf Basis von Ethylen- und/oder Propylen-, das mit aromatischen Bestandteilen modifiziert wurde, 5 bis 80 Gew.-% mindestens eines weiteren, nicht aromatisch modifizierten Olefin-Copolymeren auf Basis Ethylen und/oder Propylen und C₄ bis C₂₀- α -Olefinen, das durch Metallocen-katalysierte Polymerisation erhältlich ist, 0 - 40 % von weiteren Polymeren, insbesondere Block-Copolymeren, 5 bis 60 Gew.-% mindestens eines klebrigmachenden Harzes, sowie 0 bis 40 Gew.-% Additive.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung solcher Schmelzklebstoffen in Verpackungen, die bei niedriger Temperatur gelagert bzw. geöffnet werden können.

Der erfindungsgemäße Schmelzklebstoff enthält mindestens ein Homo- oder Copolymeres auf Basis von Ethylen und/oder Propylen sowie ggf. weiteren copolymerisierbaren Monomeren, das mit aromatischen Bestandteilen modifiziert wurde. Bei den Monomeren, die zusätzlich zu Ethylen oder Propylen eingesetzt werden können, handelt es sich um die bekannten mit Ethylen oder Propylen copolymerisierbaren olefinisch ungesättigte Monomere. Insbesondere handelt es sich um lineare oder verzweigte C₄ bis C₂₀ - α -Olefine, wie Buten, Hexen, Methylpenten, Octen; cyclisch ungesättigte Verbindungen wie Norbonen oder Norbonadien; symmetrisch oder unsymmetrisch substituierte Ethylen-Derivate, wobei als Substituenten C₁ bis C₁₂ -Alkylreste geeignet sind; sowie ggf. ungesättigte Carbonsäuren oder Carbonsäureanhydride. Es kann sich dabei um Homopolymere, Copolymere, Terpolymere handeln, die auch weitere Monomere enthalten können. Im folgen-

den sollen unter Homo/Copolymere auch solche Polymere aus mehr als 2 Monomeren verstanden werden. Dabei soll bevorzugt die Menge der Comonomere unterhalb 20 % betragen. Diese Homo/Copolymere sind üblicherweise statistisch polymerisiert und sind keine Blockcopolymere.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden durch Metallocenkatalyse hergestellte (Co)polymere als Ausgangsbasis zur Modifikation verwendet. Diese (Co)polymere zeichnen sich dadurch aus, dass sie eine enge Molekulargewichtsverteilung aufweisen und besonders bevorzugt, die Comonomeren gleichmäßig über die Molekülkette verteilt sind.

Erfindungsgemäß ist es notwendig, dass diese (Co)polymere mit aromatischen Bestandteilen modifiziert werden, d. h. dass aromatische Bestandteile im Polymer enthalten sind. Dabei ist es in einer Ausführungsform möglich, aromatisch substituierte Olefine einzusetzen, d.h. bei der Polymerisationsreaktion werden direkt aromatisch substituierte Monomere eingesetzt. Dabei kann es sich beispielsweise um vinylaromatische Monomere handeln, wie Styrol oder kernsubstituierte Styrol-Derivate mit linearen oder verzweigten Alkylsubstituenten, wie α -Methylstyrol, p-tert.-Butylmethylstyrol, 1,3-Dimethylstyrol oder alkoxylierte Styrol-Derivate. Eine bevorzugte Ausführungsform verwendet Styrol als Monomeres bei der Polymerisation. Dabei ist als Basismonomer Propylen bevorzugt.

In einer weiteren Ausführungsform werden die Homo- oder Copolymere nach der Polymerisation modifiziert. Dazu werden diese (Co)polymere nach bekannten Verfahren mit radikalischen Initiatoren und mit olefinisch ungesättigten, aromatisch substituierten Verbindungen durch eine Pfropfreaktion umgesetzt. Dabei handelt es sich bevorzugt die bereits oben erwähnten aromatischen ungesättigten Verbindungen, wie Styrol, α -Methylstyrol oder alkylsubstituierte Styrol-derivate.

Die so erhaltenen aromatisch modifizierten (Co)polymere weisen ein Molekulargewicht von 1000 bis zu 100000 g/mol auf, insbesondere von 1000 bis zu 50000, besonders bevorzugt bis zu 25000 g/mol (Molekulargewicht als Zahlenmittel (M_N), bestimmt über GPC-Methode). Der Gehalt an aromatischen Monomeren soll im

Bereich von 1 bis 20 mol % bezogen auf die Monomeren betragen. Die Viskosität beträgt 50 bis 2000 mPas, bevorzugt 100 bis zu 1000 mPas, insbesondere unter 500 mPas bei 170° C, besonders bevorzugt liegt die Viskosität zwischen 100 und 1000 mPas bei 140° C (Viskosität gemessen mit Brookfield Thermosel, Spindel 27, bei angegebener Temperatur). Der Erweichungspunkt der Polymere soll unterhalb von 200° C liegen, insbesondere unterhalb von 160° C. Die Polymere werden erfindungsgemäß in einer Menge von ungefähr 1 bis 40 Gew.-% eingesetzt.

Als weiterer Bestandteil des erfindungsgemäßen Schmelzklebstoffs sind 5 – 80 Gew.-% eines weiteren Polyolefins auf Basis von Ethylen und/oder Propylen zusammen mit C₄ bis C₂₀ - α -Olefinen enthalten. Diese Polyolefine werden über Metallocen-Katalyse hergestellt. Es handelt sich dabei häufig um amorphe ataktische Polyolefine. Dabei kann es sich um die gleichen Polymere handeln, die als Basispolymer für die aromatisch modifizierten Polymere beschrieben wurden. In diesem Falle sind die Polymere jedoch nicht aromatisch modifiziert, d.h. sie sollen keine aromatischen Anteile enthalten. Eine Ausführungsform der Erfindung verwendet solche Co- oder Terpolymere auf Basis von C₂ / C₄ bis C₂₀ - α -Olefinen. Eine andere Ausführungsform verwendet C₃ / C₄ bis C₂₀ - α -Polyolefine. Das Molekulargewicht dieser Polymere liegt üblicherweise unter 200000 g/mol, insbesondere unter 100000 g/mol, ganz besonders bevorzugt unter 30000 g/mol. Die Untergrenze beträgt 1000 g/mol, bevorzugt 1500 g/mol. Der Schmelzindex dieser Polymere soll größer als 5 g/10 min betragen, bevorzugt mehr als 30 g/10 min, insbesondere über 100g/10 min betragen (Schmelzindex gemessen bei 190 °C und 2,16kg).

Diese Polymere sind in der Literatur bekannt und können von verschiedenen Herstellern kommerziell erhalten werden. Bei dem aromatisch modifizierten Homo- oder Copolymeren und/oder bei dem nicht modifizierten Polyolefin kann es sich um jeweils ein Polymer handeln, es ist jedoch auch möglich, dass für jeden Bestandteil ein Gemisch aus bis zu drei Polymeren eingesetzt wird.

Als zusätzlichen optionalen Bestandteil kann der erfindungsgemäße Schmelzklebstoff 0 – 40 Gew.-% von weiteren Polymeren enthalten. Diese Polymere können verschiedene anwendungstechnische Eigenschaften des Schmelzklebstoffs

verbessern, z. B. Kohäsion, Wärmestandfestigkeit, Kälteflexibilität, Offene Zeit und insbesondere die Klebkraft des aufgetragenen Klebstoffs. Vorzugsweise sind diese Polymere verträglich mit den aromatisch modifizierten Copolymeren, insbesondere sollen sie mit einem ggf. vorhandenen Styrol-Anteil des modifizierten Copolymeren verträglich sein. Diese weiteren Polymere sollen keine unter den Herstell- und Lagerbedingungen vernetzenden Gruppen aufweisen.

Es kann sich dabei beispielsweise um kautschukartige Block-Copolymere handeln, die Styrol enthalten und linear oder radial aufgebaut sind, wie SIS, SBS, SIBS und vorzugsweise SEBS und SEPS. Weitere Beispiele sind Polybuten oder seine Copolymere, Polymethylvinylether u. ä. Polymere sowie Polyphenylenoxid und Modifikationen davon. Dabei sollen diese zusätzlichen Polymere bei Raumtemperatur fest sein und sich homogen mit dem Schmelzklebstoff mischen lassen. Eine Mikrophasenstruktur ist dabei nicht ausgeschlossen.

Gegebenenfalls können die weiteren Polymeren zum Beispiel durch Pfropfung funktionalisiert sein. Ein bevorzugtes Pfropfungsmittel stellen Dicarbonsäuren und deren Anhydride dar.

Als weiteren Bestandteil enthält der erfindungsgemäße Schmelzklebstoff mindestens ein klebrigmachendes Harz. Das Harz bewirkt eine zusätzliche Klebrigkeit und verbessert die gegenseitige Verträglichkeit der Schmelzklebstoff-Komponenten. Es wird in einer Menge von 5 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 50 Gew.-%, eingesetzt. Es handelt sich dabei insbesondere um Harze, die einen Erweichungspunkt von 70 bis 140 °C (ASTM-Methode E28-58T) besitzen. Es sind dieses z.B. aromatische, aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoff-Harze, sowie modifizierte oder hydrierte Derivate. Solche im Rahmen der Erfindung anwendbare Harze sind z.B. Terpen-Harze, wie Terpolymere oder Copolymere des Terpens, modifizierte Naturharze wie Harzsäuren aus Balsamharz, Tallharz oder Wurzelharz, ggf. auch Hydroabietylalkohol und seine Ester, Acrylsäure-Copolymerisate, wie Styrol-Acrylsäure-Copolymere und Harze auf Basis funktionaler Kohlenwasserstoffharze. Bevorzugt ist es partiell polymerisiertes Tallharz, hydriertes Kohlenwasserstoffharz und Kolophoniumharze einzusetzen.

Die erfindungsgemäßen Schmelzklebstoffe können neben den oben genannten Bestandteilen noch weitere, üblicherweise in Schmelzklebstoffen eingesetzte Bestandteile als Additive enthalten. Hierzu zählen beispielsweise Weichmacher, Stabilisatoren, Wachse, Haftvermittler und Antioxidantien. Damit können bestimmte anwendungstechnischen Eigenschaften, wie z. B. Kohäsionsfestigkeit, Viskosität, Erweichungspunkt beeinflusst werden. Weiterhin können Füllstoffe zur Festigkeitserhöhung und ggf. der Kostenreduzierung eingesetzt werden.

Gegebenenfalls können dem Schmelzklebstoff Wachse in Mengen von 0 bis 40 Gew.-% zugegeben werden, bevorzugt 5 bis etwa 25 Gew.-%. Die Menge ist dabei so bemessen, dass einerseits die Viskosität auf den gewünschten Bereich abgesenkt wird, andererseits aber die Adhäsion nicht negativ beeinflusst wird. Das Wachs kann natürlichen, ggf. auch in chemisch modifizierter Form, oder synthetischen Ursprungs sein. Als natürliche Wachse können pflanzliche Wachse, tierische Wachse eingesetzt werden oder Mineralwachse oder petrochemische Wachse. Als chemisch modifizierte Wachse können Hartwachse wie Montanesterwachse, Sarsolwachse usw. eingesetzt werden. Als synthetische Wachse finden Polyalkylenwachse sowie Polyethylenglykolwachse Verwendung. Vorzugsweise werden petrochemische Wachse wie Petrolatum, Paraffinwachse, mikrokristalline Wachse sowie synthetische Wachse eingesetzt.

Weichmacher werden vorzugsweise zum Einstellen der Viskosität oder der Flexibilität verwendet und sind in dem erfindungsgemäßen Schmelzklebstoff im allgemeinen in einer Konzentration von 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise in einer Konzentration von 1 bis 10 Gew.-%, enthalten. Geeignete Weichmacher sind medizinische Weißöle, naphthenische Mineralöle, Polypropylen-, Polybuten-, Polyisopren-Oligomere, hydrierte Polyisopren- und/oder Polybutadien-Oligomere, Benzooester, Phthalate, Adipate, pflanzliche oder tierische Öle und deren Derivate. Hydrierte Weichmacher werden beispielsweise ausgewählt aus der Gruppe der paraffinischen Kohlenwasserstofföle. Auch Polypropylenglykol und Polybutylenglykol, sowie Polymethylenglykol sind geeignet. Ggf. werden auch Ester als Weichmacher eingesetzt, z. B. flüssige Polyester und Glycerinester oder Weichmacher auf

Basis aromatischer Dicarbonsäureester. Ebenso können auch Alkylmonoamine und Fettsäuren mit vorzugsweise 8 bis 36 C-Atomen geeignet sein.

Die Stabilisatoren haben die Aufgabe, die Klebstoffzusammensetzung während der Verarbeitung vor Zersetzung zu schützen. Hier sind insbesondere die Antioxidantien zu nennen oder auch Lichtschutzmittel. Sie werden üblicherweise in Mengen bis zu 3 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von etwa 0,1 bis 1,0 Gew.-% dem Schmelzklebstoff beigefügt.

Weitere Additive können in den Schmelzklebstoff mit aufgenommen werden, um bestimmte Eigenschaften zu variieren. Das können beispielsweise Farbstoffe oder Füllstoffe wie Titandioxid, Talkum, Ton und dergleichen sein.

Darüber hinaus kann der erfindungsgemäße Schmelzklebstoff Haftvermittler enthalten. Haftvermittler sind Stoffe, die die Adhäsion des Schmelzklebstoffs zu dem zu verklebenden Substrat verbessern. Insbesondere sollen Haftvermittler das Alterungsverhalten von Klebungen unter Einfluss von feuchter Atmosphäre verbessern. Typische Haftvermittler sind zum Beispiel Ethylen/Acrylamid-Comonomere, polymere Isocyanate, reaktive siliciumorganische Verbindungen oder Phosphorderivate. Ebenso können die Benetzungseigenschaften des Klebstoffs und damit das Haftvermögen auf den Substraten beeinflusst werden.

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

Der erfindungsgemäße Schmelzklebstoff wird im allgemeinen durch Mischen hergestellt. Dabei können alle Komponenten gleichzeitig vorgelegt, erwärmt und dann homogenisiert werden, oder es werden zuerst die leichter schmelzenden Komponenten vorgelegt und gemischt, danach die weiteren Harzbestandteile zugegeben und zum Schluss weitere Additive, die ggf. gegen erhöhte Temperatur empfindlich sind, zugefügt. Es ist auch möglich, den Schmelzklebstoff kontinuierlich in einem

Extruder herzustellen. Nach dem Abfüllen oder Portionieren der vollständig homogenisierten Mischung lässt man diese abkühlen, wobei sie erstarrt. Der erfindungsgemäße Schmelzklebstoff ist von fester Konsistenz und bis auf Verunreinigungen frei von Lösemitteln. Er ist homogen und auch in der Schmelze ist keine Separation der Polymerbestandteile festzustellen. Verfahren zur Herstellung, Abfüllung und Verpackung erfindungsgemäßer Schmelzklebstoffe sind dem Fachmann bekannt.

Das Applikationsverfahren ist abhängig von der Art des zu verklebenden Substrats und den geeigneten Maschinen dafür. Es kann sich um punktförmigen Auftrag, flächenförmigen Auftrag oder streifenförmigen Auftrag handeln. Das Auftragen kann durch Applikation über Sprühdüsen, durch Extrusionsbeschichtung oder durch Walzenauftragssysteme geschehen.

Die erfindungsgemäßen Schmelzklebstoffe weisen eine Viskosität auf, die auf die üblichen Auftragsverfahren abgestimmt sind. Dabei besitzen die Schmelzklebstoffe eine Viskosität von 100 bis 30000 mPas, vorzugsweise 400 bis 20000 mPas, insbesondere 500 bis 5000 mPas bei einer Temperatur von 160° C (Viskosität gemessen mit Brookfield Thermosel, Spindel 27, bei angegebener Temperatur).

Bei der Anwendung ist es zweckmäßig, einen Schmelzklebstoff mit möglichst geringer Viskosität bei Applikationstemperatur zu verwenden. Dadurch wird eine bessere Auftragbarkeit sowie eine leichtere Förderbarkeit des Schmelzklebstoffs gewährleistet. Ebenso wird die Benetzung des Substrats dadurch gefördert. Nach dem Auftragen auf die eine Substratoberfläche muss die der Luft zugewandte Seite des Schmelzklebstoffs möglichst lange klebrig und haftfähig bleiben. Diese offene Zeit ist von dem Schmelzverhalten und Kristallisationsverhalten des Schmelzklebstoffes abhängig. Durch die Auswahl der erfindungsgemäß einzusetzenden Polymerkomponenten aus aromatisch modifizierten Polyolefinhomo- oder Copolymeren in Verbindung mit nicht aromatisch modifizierten Olefinpolymeren wird eine lange Offenzeit erhalten, d. h. auch ein Verbinden mit der zweiten Substratoberfläche ist noch nach einem größeren Zeitraum gegeben. Nachdem beide

Substrate auf den Schmelzklebstoff gepresst wurden, wird eine relativ kurze Abbindezeit des Schmelzklebstoffs erzielt. Innerhalb dieses Zeitraums baut sich die Verklebung zwischen beiden Substratoberflächen auf.

Die erfindungsgemäßen Schmelzklebstoffe werden zum Verkleben von Substraten wie unlackiertes oder beschichtetes Papier bzw. entsprechende Pappen, Folien, Kunststoffe oder Glas verwendet, sowie für andere Anwendungen. Daraus können Mehrschichtfolien hergestellt werden oder Behälter wie Faltschachteln, Umkartons, trays. Die erfindungsgemäßen Schmelzklebstoffe zeichnen sich insbesondere durch eine sehr gute Adhäsion auf den vorgenannten Substraten aus. Eine besondere Eignung ist für solche Verklebungen festzustellen, die tiefen Temperaturen bei Lagerung ausgesetzt werden. Die so verklebten Flächen bleiben auch bei niedriger Temperatur flexibel. Zusätzlich zeigen die mit einem erfindungsgemäßen Klebstoff hergestellten Verklebungen eine gute Verbundfestigkeit, auch bei Lagerung bei tiefen oder erhöhten Temperaturen ohne an Flexibilität zu verlieren, zu kriechen oder einen spürbaren Kohäsionsverlust aufzuweisen.

Die vorliegende Erfindung wird nachfolgend durch Beispiele näher erläutert.

Beispiele :

Beispiel 1:

50 Teile	Ethylen/1-Octen Copolymer	(Affinity GA 1900)
20 Teile	Klebrigharz ,Kohlenwasserstoffharz	(Arkon M 100)
20 Teile	Paraffinwachs	(Sasolwachs 6703)
10 Teile	Styrol-modifiziertes Polyolefinharz	(Licocene PE ST 4361)

Beispiel 2:

50 Teile	Propylen/Ethylen Copolymer	(Licocene 1502)
20 Teile	Klebrigharz ,Kohlenwasserstoffharz	(Arkon M 100)
12 Teile	Propylen Copolymer Wachs	(Licocene 1302)
10 Teile	Styrol-modifiziertes Polyolefinharz	(Licocene PE ST 4361)
8Teile	Styrol-Block-Copolymer	(Kraton G 1657)

Beispiel 3 (Vergleich):

50 Teile	Ethylen/1-Octen Copolymer	(Affinity GA 1900)
20 Teile	Klebrigharz, Kohlenwasserstoffharz	(Arkon M 100)
10 Teile	Paraffinwachs	(Paraflint H1)
20 Teile	Paraffinwachs	(Sasolwachs 6703)

Beispiel 4 (Vergleich):

50 Teile	Ethylen/1-Octen Copolymer	(Affinity GA 1900)
20 Teile	Klebrigharz ,Kohlenwasserstoffharz	(Arkon M 100)
10 Teile	Paraffinwachs	(Sasolwachs 6703)
20 Teile	Paraffinwachs	(Paraflint H1)

Verfahren:

Die Bestandteile 1 – 4 werden in einem handelsüblichen Laborrührgerät bei 160 °C gemischt und so lange gerührt, bis sie homogen sind. Danach werden sie zum Abkühlen in geeignete Gefäße abgefüllt.

Ergebnisse:

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4
Viskosität [mPas]	1170	1700	1180	1120
Offene Zeit [sec]	15	15	15	6
Abbindezeit [sec]	3	5	8	3
Adhäsion (25°C)	+	++	+	-
Adhäsion (-10°C)	+	++	-	-

Testverfahren:

Viskosität: 160 °C ; Brookfield Thermosel , Spindel 27

Offene Zeit: Mit einem Rakel werden bei 170 °C Klebstoffstreifen aufgetragen und in zeitlichem Abstand nacheinander mit Papierstreifen und leichten Druck abgedeckt. Durch Abreißen wird die Zeit bestimmt, nach der eine Verklebung nicht mehr möglich ist.

Abbindezeit: Klebstoffprüfgerät der Fa. Inatec

Bei festgelegter Auftragstemperatur wird eine definierte Menge Klebstoff aufgetragen und nach einem festgelegten Zeitraum (kleiner der Offenzeit) mit einem zweiten Substrat abgedeckt. Nach verschiedenen Zeiträumen wird die Probe abgerissen und die Zugkraft gemessen. Die Abbindezeit ist die Zeit, bei der das Maximum der Klebkraft gemessen wird.

Adhäsion: - Adhäsionsbruch + Faserbruch ++ intensiver Faserbruch

Es werden bei definierten Bedingungen zwei Wellpappenstreifen aus Kraftliner Papier miteinander verklebt und 2 Tage gelagert. Danach

werden die Proben 3 Std. bei der Messtemperatur gelagert und durch Abreißen dann getestet.

Bei dem erfindungsgemäßen Schmelzklebstoff wird eine lange offene Zeit zusammen mit einer kurzen Abbindezeit erhalten.

Die Klebkraft, insbesondere bei niedriger Temperatur, ist verbessert.

Patentansprüche

1. Schmelzklebstoff, enthaltend
 - 1 bis 40 Gew.-% mindestens eines Homo- oder Copolymeren auf Basis von Ethylen und/oder Propylen, das mit aromatischen Bestandteilen modifiziert wurde,
 - 5 bis 80 Gew.-% mindestens eines weiteren nicht aromatisch modifizierten Olefin-Copolymeren auf Basis Ethylen- und/oder Propylen- und C₄ bis C₂₀- α -Olefinen, das durch Metallocen-katalysierte Polymerisation erhältlich ist,
 - 5 bis 60 Gew.-% mindestens eines klebrigmachenden Harzes,
 - 0 bis 40 Gew.-% weitere Polymere
 - 0 bis 40 Gew.-% Additive.
2. Schmelzklebstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das modifizierte Homo- oder Copolymere eine Viskosität kleiner 1000 mPas bei 170 °C aufweist.
3. Schmelzklebstoff nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das modifizierte Polymere ein Ethylen- oder Propylenhomopolymer oder ein Ethylen und/oder Propylen/C₄ bis C₂₀- α -Olefin-Copolymeres ist, das durch Metallocen-katalysierte Polymerisation erhältlich ist.
4. Schmelzklebstoff nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das modifizierte Copolymere auf Basis von Propylen durch Einpolymerisieren von α , β -ungesättigten, aromatisch substituierten Olefinen erhalten wird.
5. Schmelzklebstoff nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass als aromatisch substituiertes Olefin ein Styrol oder substituiertes Styrolderivat eingesetzt wird.

6. Schmelzklebstoff nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das modifizierte (Co)polymer durch Pfropfen von α,β -ungesättigten aromatisch substituierten Monomeren auf ein Homo- oder Copolymer erhalten wurde.
7. Schmelzklebstoff nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das aromatisch substituierte Monomer Styrol oder ein substituiertes Styrol-Derivat ist.
8. Schmelzklebstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das modifizierte (Co)polymer ein Molekulargewicht von 1000 bis 50000 g/mol aufweist.
9. Schmelzklebstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das nicht modifizierte Polyolefin ein Molekulargewicht von 1500 bis 100000 g/mol aufweist.
10. Schmelzklebstoff nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyolefin ein Propylen/ C_4 bis C_{12} - α -Olefin-Copolymer oder ein Ethylen/ C_3 bis C_{12} - α -Olefin-Copolymer ist.
11. Schmelzklebstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich ein oder mehrere Polymere ausgewählt aus Block-Copolymeren, Polyphenylenoxid, Polymethylvinylether, Polybuten oder enthalten sind.
12. Schmelzklebstoff nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymere styrolhaltige Block-Copolymere wie SIS, SBS, SIBS, und vorzugsweise SEBS und SEPS sind.
13. Schmelzklebstoff nach einem der Ansprüche 11 und 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymere gegebenenfalls durch Pfropfung funktionalisiert sind.

14. Schmelzklebstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass als Additiv 5 bis 25 % eines Wachses enthalten sind.

15. Verwendung eines Schmelzklebstoffs nach einem der Ansprüche 1 bis 13 zum Verkleben von Verpackungen und von Kartonagen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2005/013760

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C09J123/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	DE 10 2004 030432 A1 (TREDEGAR FILM PRODUCTS CORP., RICHMOND) 3 March 2005 (2005-03-03) paragraphs [0044], [0045]; claims 1-3	1-15
A	DE 195 22 568 A1 (HENKEL KGAA, 40589 DUESSELDORF, DE) 2 January 1997 (1997-01-02) the whole document	1-15
A	WO 96/40830 A (AVERY DENNISON CORPORATION) 19 December 1996 (1996-12-19) the whole document	1-15
A	US 4 762 878 A (TAKEDA ET AL) 9 August 1988 (1988-08-09) the whole document	1-15
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>*&* document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
14 March 2006	20/03/2006	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Van Golde, L	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2005/013760

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 952 639 A (MINOMIYA ET AL) 28 August 1990 (1990-08-28) table 4 -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2005/013760

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102004030432 A1	03-03-2005	CN 1607084 A JP 2005048161 A US 2004265540 A1	20-04-2005 24-02-2005 30-12-2004
DE 19522568 A1	02-01-1997	ZA 9605438 A	27-12-1996
WO 9640830 A	19-12-1996	AU 6097296 A EP 0832160 A1 US 5618883 A	30-12-1996 01-04-1998 08-04-1997
US 4762878 A	09-08-1988	EP 0223858 A1 WO 8607079 A1 JP 1581846 C JP 2001860 B JP 61266443 A	03-06-1987 04-12-1986 11-10-1990 16-01-1990 26-11-1986
US 4952639 A	28-08-1990	JP 1033105 A JP 6025214 B	03-02-1989 06-04-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/013760

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C09J123/00		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C09J		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	DE 10 2004 030432 A1 (TREDEGAR FILM PRODUCTS CORP., RICHMOND) 3. März 2005 (2005-03-03) Absätze [0044], [0045]; Ansprüche 1-3 -----	1-15
A	DE 195 22 568 A1 (HENKEL KGAA, 40589 DUESSELDORF, DE) 2. Januar 1997 (1997-01-02) das ganze Dokument -----	1-15
A	WO 96/40830 A (AVERY DENNISON CORPORATION) 19. Dezember 1996 (1996-12-19) das ganze Dokument -----	1-15
A	US 4 762 878 A (TAKEDA ET AL) 9. August 1988 (1988-08-09) das ganze Dokument -----	1-15
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benützung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 14. März 2006		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 20/03/2006
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Van Golde, L

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/013760

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 952 639 A (MINOMIYA ET AL) 28. August 1990 (1990-08-28) Tabelle 4 -----	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/013760

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102004030432 A1	03-03-2005	CN 1607084 A	20-04-2005
		JP 2005048161 A	24-02-2005
		US 2004265540 A1	30-12-2004
DE 19522568 A1	02-01-1997	ZA 9605438 A	27-12-1996
WO 9640830 A	19-12-1996	AU 6097296 A	30-12-1996
		EP 0832160 A1	01-04-1998
		US 5618883 A	08-04-1997
US 4762878 A	09-08-1988	EP 0223858 A1	03-06-1987
		WO 8607079 A1	04-12-1986
		JP 1581846 C	11-10-1990
		JP 2001860 B	16-01-1990
		JP 61266443 A	26-11-1986
US 4952639 A	28-08-1990	JP 1033105 A	03-02-1989
		JP 6025214 B	06-04-1994