

(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
5. April 2012 (05.04.2012)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/041838 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C09J 123/14 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/066745

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. September 2011 (27.09.2011)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2010 041 463.8
27. September 2010 (27.09.2010) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): HENKEL AG & CO. KGAA [DE/DE]; Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LOTZ, Jürgen [DE/DE]; Hirtenacker 5, 65399 Kiedrich (DE). KASPER, Dirk [DE/DE]; Benrodestr. 63, 40597 Düsseldorf (DE). PIELERT, Lutz [DE/DE]; Henning-Gode-Str. 8, 99092 Erfurt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)



WO 2012/041838 A1

(54) Title: BONDING USING HOT-MELT ADHESIVES

(54) Bezeichnung : VERKLEBUNG MIT SCHMELZKLEBSTOFFEN

(57) Abstract: The invention relates to the use of a hot-melt adhesive having high hardness for bonding metal, paper and/or plastic films or foils. The invention further relates to a method for bonding a metal, paper and/or plastic film or foil to a substrate.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft die Verwendung eines Schmelzklebstoffs mit hoher Härte zur Verklebung von Metall-, Papier- und/oder Kunststofffolien. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zum Verkleben einer Metall-, Papier- und/oder Kunststofffolie auf einem Substrat.

Patentanmeldung
H 09157 PCT
Verklebung mit Schmelzklebstoffen

Die Erfindung betrifft die Verwendung eines Schmelzklebstoffs mit hoher Härte zur Verklebung von Metall-, Papier- und/oder Kunststofffolien, wobei der Klebstoff in dünner Schicht aufgetragen werden kann. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zum Verkleben einer Metall-, Papier- und/oder Kunststoffolie auf einem Substrat.

Die Verklebung von Folien mit Klebstoffen ist bekannt. Es ist beispielsweise bekannt, Folien zur optischen Gestaltung oder als Oberflächenschutz auf verschiedene Werkstücke zu verkleben. Die Klebstoffe werden nach den unterschiedlichen Substraten ausgewählt. Dabei ist es bekannt, reaktive Klebstoffe einzusetzen. Diese führen nach ihrer Vernetzung zu einer guten Haftung der Substrate untereinander. Es ist aber ein Nachteil solcher Systeme, dass diese zur endgültigen Aushärtung eine gewisse Zeit benötigen, was sich auf einen anschließenden Weiterverarbeitungsprozess nachteilig auswirken kann.

Es ist auch bekannt, wässrige Klebstoffe auf beispielsweise Holzsubstraten einzusetzen. Eine mögliche Feuchtigkeit kann vom Substrat aufgenommen werden, was zur Beschleunigung des Klebevorganges führen kann. Diese Eigenschaft ist aber auch nachteilig, da dabei Form- und Oberflächenänderungen nicht auszuschließen sind.

Weiterhin ist die EP 2191947 A1 bekannt. Diese beschreibt ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Beschichten von festen Werkstücken, wobei diese mit einem flexiblen Beschichtungsmaterial verklebt werden. Dabei kann ein thermoplastischer Klebstoff zusammen mit dem Beschichtungsmaterial aufgetragen werden; es ist aber auch möglich, dass eine vorbeschichtete Folie verklebt wird. Die Verklebung geschieht durch Druck und Erhitzen.

Darüber hinaus ist die WO 2001/062492 A2 bekannt. Diese beschreibt ein Holzsubstrat, das mit einer dekorativen Schicht verklebt ist. Zur Verklebung werden Schmelzklebstoffe mit einer hohen Shore D Härte offenbart, die insbesondere Polystyrol-basierte Polymere umfassen.

Die bekannten Klebstoffe zum Verkleben von flexiblen Folien mit flächigen Substraten führen in der Anwendung zu verschiedenen Problemen. Reaktive Klebstoffe benötigen bis zum Aufbau der endgültigen Haftung eine längere Reaktionszeit. Physikalisch härtende Klebstoffe auf Basis von Lösungen oder wässrigen Systemen ergeben bei der Verarbeitung Probleme dadurch, dass das Lösemittel die Substratoberfläche schädigen kann oder dass bei organischen Lösemitteln eine Gefährdung der Arbeitsumgebung zu beachten ist.

Bekannte Schmelzklebstoffe haben meist eine nicht ausreichende Härte, um eine feste Oberfläche zu erzeugen. Wird die Glasübergangstemperatur der Bindemittel erhöht oder Füllstoffe zugesetzt, steigt dabei die Applikationstemperatur. Für die Folienverklebung ist es aber notwendig, dass eine elastische, nicht spröde Verklebung erhalten wird; zusätzlich sollen bei der Applikation die Substrate nicht geschädigt werden. Ist die Klebstoffschicht zu spröde oder zu dick aufgetragen, treten Schädigungen in der Verbundhaftung auf und es kann durch die eingetragene Wärme zu Deformation der Substrate kommen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, einen Schmelzklebstoff bereitzustellen, der zum Verkleben von Metall-, Papier- und/oder Kunststofffolien verwendet werden kann. Dabei soll der Schmelzklebstoff eine gute Elastizität und eine hohe Härte aufweisen. Der Schmelzklebstoff soll auf die Metall-, Papier- und/oder Kunststoffolie aufgetragen werden und eine schnelle Verklebung ermöglichen, so dass eine unmittelbare Weiterverarbeitung erreicht werden kann.

Die Aufgabe wird durch die Verwendung eines Schmelzklebstoffs zur Verklebung von Metall-, Papier- und/oder Kunststofffolien gelöst, wobei der Schmelzklebstoff eine Shore D Härte von über 50 aufweist und die folgenden Komponenten enthält:

- 10 bis 80 Gew.-% mindestens eines thermomechanisch degradierten Polypropylen-copolymeren,
- 5 bis 60 Gew.-% mindestens eines klebrigmachenden Harzes,
- 0 bis 40 Gew.-% mindestens eines weiteren Additivs.

Die Erfindung betrifft weiterhin eine Metall-, Papier- und/oder Kunststoffolie, die mindestens eine Klebstoffschicht eines erfindungsgemäß verwendeten Schmelzklebstoffs umfasst, sowie ein Verfahren zum Verkleben einer Metall-, Papier- und/oder Kunststoffolie auf einem Substrat.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist der erfindungsgemäß verwendete Schmelzklebstoff selbst.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird die Shore D Härte gemäß DIN EN ISO 868:2003 bestimmt, wobei die Messung mittels eines Typs D Durometer mit einem Prüfkörper mit einer Dicke von mindestens 1 cm bei einer Temperatur von 20°C durchgeführt wird. Die Ablesung der Shore D Härte erfolgt vorzugsweise 15 Sekunden nach dem Inkontaktbringen von Druckfuß und Prüfkörper.

Unter "Schmelzklebstoffen" werden im Sinne der vorliegenden Erfindung Klebstoffe verstanden, die als Schmelze auf die zu verklebenden Teile aufgetragen werden und beim Abkühlen unter Verfestigung abbinden.

Unter einem "Polypropylencopolymer" werden im Sinne der vorliegenden Erfindung Copolymere von Propylen mit anderen Comonomeren, wie beispielsweise Ethylen und/oder C₄ bis C₂₀ alpha-Olefinen verstanden.

Unter einem "thermomechanisch degradierten Polypropylencopolymer" wird im Sinne der vorliegenden Erfindung ein Polymer verstanden, das, ausgehend von einem Polypropylencopolymer, durch thermomechanische Degradierung in einer geeigneten Vorrichtung hergestellt wird. Dabei ist das unter vergleichbaren Bedingungen bestimmte gewichtsmittlere Molekulargewicht (M_w) des degradierten Polypropylencopolymers stets kleiner als das gewichtsmittlere Molekulargewicht (M_w) des Polypropylencopolymers.

Das Polypropylencopolymer, also das Ausgangspolymer, aus dem durch thermomechanische Degradierung das thermomechanisch degradierte Polypropylencopolymer der vorliegenden Erfindung hergestellt wird, wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch als höhermolekulares, undegradiertes Polypropylencopolymer bezeichnet.

Unter dem Begriff "thermomechanische Degradierung" wird im Sinne der vorliegenden Erfindung ein Polymerketten-verkürzender und Molekulargewichts-reduzierender Abbauprozess verstanden, der in einer geeigneten Vorrichtung, wie beispielsweise einem Extruder unter Wärmeeinwirkung und Scherbeanspruchung durchgeführt wird.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es insbesondere vorteilhaft, wenn die thermomechanische Degradierung in der Weise durchgeführt wird, dass bei der genannten Degradierung keine weiteren reaktiven Verbindungen, wie etwa olefinisch ungesättigte Monomere anwesend sind.

Der in der vorliegenden Erfindung verwendete Schmelzklebstoff zeichnet sich insbesondere durch seine hohe Shore D Härte von über 50 aus und erlaubt so die Herstellung von mit Folien beschichteten kratzfesten Substraten, wie beispielsweise Holz-, Metall- oder Kunststoffformkörpern. Die auf den beschichteten Folien befindliche Klebstoffschicht des Schmelzklebstoffs ist bei 20°C nicht klebrig, so dass die Folien in einfacher Weise, ohne miteinander zu verkleben, gelagert werden können. Darüber hinaus ist die genannte Klebstoffschicht des Schmelzklebstoffes leicht in der Wärme aktivierbar, so dass unter gleichzeitiger Anwendung von Druck und Temperatur eine einfache und aufgrund der geringen offenen Zeit des Schmelzklebstoffs auch schnelle Verklebung der beschriebenen Folien erreicht wird. Die in der vorliegenden Erfindung eingesetzten Schmelzklebstoffe weisen zudem eine hohe Elastizität und Wärmestandsfestigkeit auf, so dass die gebildeten Klebverbindungen auch unter mechanisch und/oder thermisch anspruchsvollen Bedingungen stabil bleiben.

Der erfindungsgemäß verwendete Schmelzklebstoff enthält mindestens ein Copolymer auf Basis von Propylen, mindestens ein klebrigmachendes Harz und gegebenenfalls mindestens ein weiteres Additiv.

Geeignete thermomechanisch degradierte Polypropylencopolymere können aus handelsüblichen höhermolekularen, undegradierten Polypropylencopolymeren durch ein thermomechanische Degradierungsverfahren hergestellt werden, das vorzugsweise in einem Extruder bei Temperaturen von über 150°C durchgeführt wird.

Der erfindungsgemäß verwendete Schmelzklebstoff umfasst, bezogen auf die Gesamtmenge des Schmelzklebstoffs, 10 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-% und besonders bevorzugt 30 bis 60 Gew.-% mindestens eines thermomechanisch degradierten Polypropylencopolymeren.

Selbstverständlich kann der erfindungsgemäß verwendete Schmelzklebstoff auch Mischungen aus unterschiedlichen thermomechanisch degradierten Polypropylen-

copolymeren enthalten, wobei insbesondere Mischungen aus zwei unterschiedlichen thermomechanisch degradierten Polypropylencopolymeren bevorzugt sind.

Das in der vorliegenden Erfindung verwendete thermomechanisch degradierte Polypropylencopolymer ist ein Polyolefincopolymer, das in polymerisierter Form neben Propylen mindestens ein weiteres Comonomer enthält, das vorzugsweise ausgewählt wird aus Ethylen und/oder C_4 bis C_{20} alpha-Olefinen. Bevorzugte C_4 bis C_{20} alpha-Olefine sind insbesondere aliphatische C_4 bis C_{20} alpha-Olefine, die keine aromatischen Gruppen umfassen, wie beispielsweise Buten, Penten, Hexen, Hepten, Octen, Nonen, Decen, Dodecen, 4-Methyl-1-penten, 3,5,5-Trimethyl-1-hexen und 5-Ethyl-1-nonen. In einer Ausführungsform der Erfindung werden als degradiertes Polypropylencopolymer Terpolymere auf Basis von Propylen, Ethylen und C_4 bis C_{20} aliphatischen alpha-Olefinen verwendet.

Der Propylenanteil im thermomechanisch degradierten Polypropylencopolymer der vorliegenden Erfindung liegt vorzugsweise zwischen 50 bis 99 Gew.-%, insbesondere zwischen 60 bis 97 Gew.-% und besonders bevorzugt zwischen 65 bis 95 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des thermomechanisch degradierten Polypropylencopolymers. Thermomechanisch degradierte Polypropylencopolymere, welche die vorgenannten Gewichtsanteile an Propylen aufweisen, können in besonders effektiver Weise aus den entsprechenden höhermolekularen, undegradierten Polypropylencopolymeren durch thermomechanische Degradierung unter starker Molekulargewichtsreduzierung und Viskositätserniedrigung erhalten werden.

Sofern vorhanden, liegt der Ethylengehalt im thermomechanisch degradierten Polypropylencopolymer der vorliegenden Erfindung vorzugsweise zwischen 1 bis 25 Gew.-% und besonders bevorzugt zwischen 2 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des thermomechanisch degradierten Polypropylencopolymers. Thermomechanisch degradierte Polypropylencopolymere, welche die vorgenannten Gewichtsanteile an Ethylen aufweisen, können ebenfalls in besonders effektiver Weise aus den entsprechenden höhermolekularen, undegradierten Polypropylencopolymeren durch thermomechanische Degradierung unter starker Molekulargewichtsreduzierung und Viskositätserniedrigung erhalten werden.

Das gewichtsmittlere Molekulargewicht (M_w) des thermomechanisch degradierten Polypropylencopolymers der vorliegenden Erfindung beträgt vorzugsweise 1000 g/mol bis

200000 g/mol, besonders bevorzugt 10000 g/mol bis 150000 g/mol und ganz besonders bevorzugt 20000 g/mol bis 100000 g/mol.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird das gewichtsmittlere Molekulargewicht (M_w) mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) unter Verwendung eines Polystyrolstandards bestimmt.

Das vorgenannte thermomechanisch degradierte Polypropylencopolymer wird durch thermomechanische Degradierung eines höhermolekularen, undegradierten Polypropylencopolymer erhalten, wobei das letztgenannte Polymer vorzugsweise ein gewichtsmittleres Molekulargewicht (M_w) von 100000 g/mol bis 3000000 g/mol, besonders bevorzugt 150000 g/mol bis 1000000 g/mol und ganz besonders bevorzugt 200000 g/mol bis 800000 g/mol aufweist.

Der Einsatz hochmolekularer, undegradierter Polypropylencopolymere mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von mindestens 100000 g/mol, vorzugsweise von mindestens 150000 g/mol und insbesondere von mindestens 200000 g/mol ist vorteilhaft, da die genannten Polymere kostengünstig herstellbar sind und effektiv zu den thermomechanisch degradierten Polypropylencopolymeren der vorliegenden Erfindung abgebaut werden können.

Vorzugsweise beträgt das gewichtsmittlere Molekulargewicht (M_w) des thermomechanisch degradierten Polypropylencopolymers weniger als 70%, besonders bevorzugt weniger als 60%, ganz besonders bevorzugt weniger als 50% und überaus bevorzugt weniger als 40% des unter identischen Bedingungen bestimmten gewichtsmittleren Molekulargewichts (M_w) des höhermolekularen, undegradierten Polypropylencopolymers. Unter dem gewichtsmittleren Molekulargewicht (M_w) des höhermolekularen, undegradierten Polypropylencopolymers wird dabei dessen Ausgangsmolekulargewicht verstanden, also das gewichtsmittlere Molekulargewicht (M_w) des genannten Polymers vor Durchführung der thermomechanischen Degradierung.

In einer weiteren Ausführungsform wird das thermomechanisch degradierte Polypropylencopolymer der vorliegenden Erfindung durch thermomechanische Degradierung mindestens eines undegradierten, höhermolekularen Polypropylencopolymers unter Scherbeanspruchung oberhalb des Erweichungspunktes des undegradierten, höhermolekularen Po-

lypropylencopolymer hergestellt, wobei die bei 200°C bestimmte Schmelzviskosität des thermomechanisch degradierten Polypropylencopolymer weniger als 70%, besonders bevorzugt weniger als 60%, ganz besonders bevorzugt weniger als 50%, überaus bevorzugt weniger als 40% der ebenfalls bei 200°C bestimmten Schmelzviskosität des undegradieren, höhermolekularen Polypropylencopolymer beträgt.

Unter der "Schmelzviskosität" des undegradieren, höhermolekularen Polypropylencopolymer wird dabei dessen Ausgangsschmelzviskosität verstanden, also die bei 200°C bestimmte Schmelzviskosität des undegradieren, höhermolekularen Polypropylencopolymer vor der Durchführung der thermomechanischen Degradierung.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird die Schmelzviskosität bei 200°C bestimmt, vorzugsweise unter Verwendung eines Brookfield Thermosel RVT Viskosimeters (erhältlich von Brookfield Engineering Laboratories, Inc., Stoughton, Mass. USA). Für Viskositäten bis zu 100000 mPa·s wird eine Spindel 27 verwendet, während zur Bestimmung von Schmelzviskositäten größer als 100000 mPa·s eine Spindel 29 eingesetzt wird. Die Rotationsgeschwindigkeit der jeweiligen Spindel wird so eingestellt, dass bei einer Temperatur von 200°C die Drehmomentwerte des Viskosimeters in einem Bereich von 10 bis 95 %, vorzugsweise bei 50% des maximal zulässigen Drehmoments liegen.

Der "Erweichungspunkt" wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung mit Hilfe der "Ring und Kugel-" Methode gemäß ASTM E-28 bestimmt, wobei vorzugsweise ein Ring- und Kugelautomat HRB 754 der Firma Walter Herzog GmbH eingesetzt wird.

Die bei 200°C bestimmte Schmelzviskosität des thermomechanisch degradierten Polypropylencopolymer der vorliegenden Erfindung beträgt vorzugsweise 100 mPa·s bis 200000 mPa·s, besonders bevorzugt 1000 mPa·s bis 100000 mPa·s, überaus bevorzugt 2000 mPa·s bis 80000 mPa·s und ganz besonders bevorzugt 6000 mPa·s bis 60000 mPa·s.

Die thermomechanisch degradierten Polypropylencopolymer der vorliegenden Erfindung werden dabei vorzugsweise aus undegradieren, höhermolekularen Polypropylencopolymer erhalten, wobei die letztgenannten Polymere vorzugsweise eine bei 200°C bestimmte Schmelzviskosität von mindestens 300000 mPa·s aufweisen. Insbesondere liegt die bei 200°C bestimmte Schmelzviskosität der jeweiligen undegradieren, höhermolekularen Polypropylencopolymer zwischen 350000 mPa·s und 2000000 mPa·s, vor-

zugsweise zwischen 400000 mPa·s und 10000000 mPa·s und besonders bevorzugt zwischen 450000 mPa·s und 5000000 mPa·s.

Durch die thermomechanische Degradierung des Polypropylencopolymers weisen die thermomechanisch degradierten Polypropylencopolymere der vorliegenden Erfindung vorzugsweise mindestens $0,5 \cdot 10^{-5}$ mol, besonders bevorzugt mindestens $2,0 \cdot 10^{-5}$ mol und überaus bevorzugt mindestens $5,0 \cdot 10^{-5}$ mol an funktionellen Gruppen pro Gramm Polymer auf, wobei die funktionellen Gruppen insbesondere ausgewählt werden aus Sauerstoffumfassenden funktionellen Gruppen, wie etwa OH-, Lacton-, Acetylcster-, Aldehyd-, Keton-, und Carbonsäure-Gruppen, sowie aus Vinyliden-Gruppen. Thermomechanisch degradierte Polypropylencopolymere, welche die vorgenannte Konzentration an funktionellen Gruppen aufweisen, zeigen insbesondere eine gute Substrathaftung.

Die Konzentration der funktionellen Gruppen im thermomechanisch degradierten Polypropylencopolymer der vorliegenden Erfindung kann vom Fachmann leicht unter Verwendung geläufiger spektroskopischer Methoden, wie beispielsweise NMR- und/oder IR-Spektroskopie bestimmt werden.

Die thermomechanisch degradierten Polypropylencopolymere der vorliegenden Erfindung können besonders effektiv hergestellt werden, wenn die thermomechanische Degradierung der Polymere in Gegenwart mindestens eines Radikalbildners durchgeführt wird.

Unter einem "Radikalbildner" wird im Sinne der vorliegenden Erfindung eine Substanz verstanden, die durch äußere Einwirkung, wie beispielsweise Wärme und/oder Strahlung, in Radikale zerfällt.

Geeignete Radikalbildner sind in erster Linie Peroxo- oder Diazogruppen enthaltende Verbindungen, wobei Peroxide, wie etwa organische Peroxide, aufgrund ihrer guten kommerziellen Verfügbarkeit und leichten Handhabbarkeit bevorzugt sind. Vorteilhafte Radikalbildner können beispielsweise ausgewählt werden aus den folgenden Produkten bzw. Verbindungen und/oder aus deren beliebigen Mischungen: TRIGONOX 101® (2,5-Dimethyl-2,5-di-[tert-butylperoxy]hexan), TRIGONOX 301® (3,6,9-Triethyl-3,6,9-trimethyl-1,4,7-triperoxonan), beide kommerziell erhältlich von AKZO, Di-tert-amylperoxid, kommerziell erhältlich von CK Witco als DTAP® und von AKZO als Trigonox 201®, Dicumylperoxid, Di-tert-butylperoxid, 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert-butyl peroxy)-3-hexin, 1,3-Bis(tert-

butylperoxyisopropyl)phenyl, 1,1-Bis(tert-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan, n-Butyl-4,4-bis(tert-butylperoxy)valerat, Benzoylperoxid, p-Chlorbenzoylperoxid, 2,4-Dichlorbenzoylperoxid, Tert-butylperoxybenzoat, tert-Butylperoxyisopropylcarbonat, Diacetylperoxid, Lauroylperoxid, Tert-Butylcumylperoxid, Tert-butylperoxy-2-ethylhexanoat.

Bevorzugte Peroxide besitzen eine in Monochlorbenzol bei 150°C bestimmte Halbwertszeit von 0,01 h bis 10 h, vorzugsweise von 0,1 h bis 5 h und besonders bevorzugt von 0,3h bis 3h.

Zur Herstellung der thermomechanisch degradierten Polypropylen-copolymeren ist es insbesondere vorteilhaft, wenn im Rahmen der thermomechanischen Degradierung den undegradieren, höhermolekularen Polypropylen-copolymeren der Radikalbildner in einer Menge von 0,01 und 5 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von 0,02 bis 2 Gew.-% und insbesondere in einer Menge von 0,1 und 1,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des undegradierten, höhermolekularen Polypropylen-copolymeren zugegeben wird.

Vorzugsweise wird als Radikalbildner ein Peroxid in einer Menge von 0,01 und 3 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 2 Gew.-% und insbesondere von 0,2 und 1,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an höhermolekularem, undegradierten Polypropylen-copolymer zugegeben.

Durch die beschriebene Menge an Radikalbildner bzw. Peroxid kann der thermomechanische Degradierungsprozess bei einer Temperatur von 100°C bis 350°C, vorzugsweise von 120°C bis 320°C und besonders bevorzugt von 140°C bis 300°C durchgeführt werden.

Eine geeignete Vorrichtung zur Durchführung der thermomechanische Degradierung ist vorzugsweise ein Extruder. Unter dem Begriff "Extruder" können im Sinne der vorliegenden Erfindung vorzugsweise sowohl Einschnecken-, als auch Doppelschneckenextruder verstanden werden. Letztgenannte sind technisch aufwändiger und werden in unterschiedlichen Bauformen angeboten. Man unterscheidet dabei insbesondere zwischen gleich- oder gegenlaufenden, dichtkämmenden oder tangierenden, längs bzw. quer offenen oder geschlossenen und zylindrischen oder konischen Bauarten. Auch können Compounder, Expansionsextruder, Ringextruder oder Planetenwalzenextruder eingesetzt werden.

Ein zum Einsatz kommender Extruder kann ein Gehäuse mit einer Zuführseite und einer Abgabeseite umfassen, in dem wenigstens eine Schnecke drehbar gelagert sein kann, von deren Schneckenkern ein beispielsweise schraubenlinienförmig verlaufender Steg

absteht. Das Gehäuse kann auf der Zuführseite wenigstens eine Zuführöffnung für die im Extruder zu verarbeitenden undegradierten, höhermolekularen Polypropylencopolymeren aufweisen sowie optional ein oder mehrere Beschickungsöffnungen für Additive, Zusatz- und/oder Hilfsstoffe, durch die insbesondere mindestens ein Radikalbildner, wie beispielsweise ein Peroxid zugeführt wird. Unter Scherbeanspruchung und insbesondere unter Wärmeeinwirkung kann dann das thermomechanisch degradierte Polypropylencopolymer aus einem entsprechenden undegradierten, höhermolekularen Polypropylencopolymeren oberhalb dessen Erweichungspunktes im Extruder, vorzugsweise in Gegenwart von Peroxiden hergestellt werden.

Der Erweichungspunkt des thermomechanisch degradierten Polypropylencopolymers der vorliegenden Erfindung liegt vorzugsweise zwischen 80°C und 170°C, besonders bevorzugt zwischen 100°C und 160°C und überaus bevorzugt zwischen 120°C und 150°C, wodurch die Schmelzklebstoffe der vorliegenden Erfindung eine hohe Wärmestandsfestigkeit aufweisen und somit eine stabile Verklebung auch unter thermisch anspruchsvollen Bedingungen gewährleisten.

Durch die thermomechanische Degradierung der Polypropylencopolymere werden niedrigviskose Polymere mit besonderer Kristallinität erhalten, die den erfindungsgemäß verwendeten Klebstoffen neben einer besonders leichten Verarbeitbarkeit auch gleichzeitig eine hohe Shore D Härte von über 50 verleihen.

Um eine besonders feste Oberflächenverklebung zu ermöglichen ist es insbesondere vorteilhaft, wenn der erfindungsgemäß verwendete Klebstoff eine Shore D Härte von über 51, besonders bevorzugt von über 53 und ganz besonders bevorzugt von über 54 aufweist.

Vorzugsweise weisen die thermomechanisch degradierten Polypropylencopolymere der vorliegenden Erfindung eine Glasübergangstemperatur (T_g) von kleiner als 0°C, besonders bevorzugt von kleiner als -10°C auf, wobei die Glasübergangstemperatur insbesondere größer ist als -40°C.

Die Glasübergangstemperatur (T_g) wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung in bekannter Weise mittels DSC (Differential Scanning Calorimetry), vorzugsweise unter Verwendung eines DSC Q2000 der TA Instruments bestimmt.

Besonders vorteilhafte erfindungsgemäß verwendbare Schmelzklebstoffe, welche sich durch eine sehr hohe Shore D Härte, eine besonders gute Verarbeitbarkeit in Kombination mit einer hohen Elastizität und Wärmestandsfestigkeit auszeichnen, werden im Sinne der vorliegenden Erfindung erhalten, wenn der erfindungsgemäß verwendete Klebstoff mindestens zwei unterschiedliche thermomechanisch degradierte Polypropylencopolymere umfasst, wobei mindestens ein thermomechanisch degradiertes Polypropylencopolymer eine Schmelzenthalpie von 1 J/g bis 50 J/g und mindestens ein weiteres thermomechanisch degradiertes Polypropylencopolymer eine Schmelzenthalpie von 55 J/g bis 120 J/g aufweist.

Die Schmelzenthalpie wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung mittels DSC (Differential Scanning Calorimetry) nach DIN EN ISO 11357-3 bestimmt.

Insbesondere sind Kombinationen von mindestens zwei unterschiedlichen thermomechanisch degradierten Polypropylencopolymeren bevorzugt, in denen

- mindestens ein thermomechanisch degradiertes Polypropylencopolymer eine Schmelzenthalpie von 5 J/g bis 40 J/g, besonders bevorzugt von 8 J/g bis 30 J/g und/oder
- mindestens ein weiteres thermomechanisch degradiertes Polypropylencopolymer eine Schmelzenthalpie von 60 J/g bis 100 J/g, besonders bevorzugt von 62 J/g bis 90 J/g aufweist.

Als weiteren Bestandteil enthält der erfindungsgemäß verwendete Schmelzklebstoff mindestens ein klebrigmachendes Harz. Das Harz bewirkt eine zusätzliche Klebrigkeit und kann auch die Haftung verbessern. Es handelt sich dabei insbesondere um Harze, die einen Erweichungspunkt von 60 bis 140 °C besitzen. Es sind dieses zum Beispiel aromatische, aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoff-Harze, sowie modifizierte oder hydrierte Derivate. Weitere im Rahmen der Erfindung anwendbare Harze sind z.B. Polyterpenharze, phenolisch oder aromatisch modifizierte Polyterpenharze, modifizierte Naturharze, wie Harzsäuren aus Balsamharz, Tallharz oder Wurzelharz, ggf. auch Hydroabietylalkohol und deren Ester, Acrylsäure-Copolymerisate, wie Styrol-Acrylsäure-Copolymere und Harze auf Basis funktioneller Kohlenwasserstoffharze. Insbesondere sind Kohlenwasserstoff-Harze geeignet. Solche Harze sind kommerziell verfügbar. Sie werden in einer Menge von 5 bis 60 Gew.-%, bevorzugt von 10 bis 50 Gew.-%, einge-

setzt, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des erfindungsgemäß verwendbaren Schmelzklebstoffs.

Der erfindungsgemäß verwendbare Schmelzklebstoff kann neben den oben genannten Bestandteilen noch weitere, üblicherweise in Schmelzklebstoffen eingesetzte Bestandteile als Additive enthalten. Hierzu zählen beispielsweise Weichmacher, Stabilisatoren, Wachse, Haftvermittler, Füllstoffe, wie etwa Pigmente und/oder Antioxidantien. Damit können bestimmte anwendungstechnische Eigenschaften, wie z. B. Kohäsionsfestigkeit, Viskosität, Erweichungspunkt beeinflusst werden. Weiterhin können Füllstoffe zur Festigkeitserhöhung und ggf. der Kostenreduzierung eingesetzt werden.

Zusätzlich zu den oben erwähnten Bestandteilen kann der erfindungsgemäß verwendbare Schmelzklebstoff ggf. noch weitere elastische thermoplastische Polymere enthalten. Diese Polymere können verschiedene anwendungstechnische Eigenschaften des Schmelzklebstoffs verbessern, z. B. Kohäsion, Wärmestandfestigkeit, Kälteflexibilität. Unter solchen elastischen Polymeren sind insbesondere Styrol-Block-Copolymere zu verstehen, die elastische oder Kautschuk-elastische Eigenschaften aufweisen können. Es kann sich dabei um 2 Block- oder 3 Block-Copolymere handeln, die mindestens einen Styrol-Block aufweisen können. Beispiele dafür sind SBR, SAN, Styrol-Isopren-Copolymere (SIS), Styrol-Ethylen/Buthylen-Copolymere (SEBS), Styrol-Ethylen/Propylen-Copolymere (SEPS), Styrol-Isopren-Butylen-Copolymere (SIBS), Styrol-Butadien-Copolymere (SBS), hydrierte Styrol-Butylen-Butadien-Copolymere (SBBS). Solche Block-Copolymere sind dem Fachmann bekannt und kommerziell erhältlich. Weitere Beispiele sind Polybuten oder seine Copolymere, Polymethylvinylether u. ä. Polymere, sowie Polyphenylenoxid und Modifikationen davon. Dabei sollen diese zusätzlichen Polymere bei Raumtemperatur (22°C) fest sein und sich homogen mit dem erfindungsgemäß verwendbaren Schmelzklebstoff mischen lassen. Eine Mikrophasenstruktur ist dabei nicht ausgeschlossen. Gegebenenfalls können die weiteren Polymeren zum Beispiel durch Pffropfung funktionalisiert sein. Ein bevorzugtes Pffropfungsmittel stellen beispielsweise Dicarbonsäuren und deren Anhydride dar.

Die Polymere sind vom Fachmann so auszuwählen, dass eine gute Verträglichkeit mit den anderen Bestandteilen des erfindungsgemäß verwendbaren Schmelzklebstoffs gegeben ist. Die Menge der Copolymere kann, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des erfindungsgemäß verwendbaren Schmelzklebstoffs, 0,1 bis 20 Gew.-% betragen, insbe-

sondere können 0,5 bis 10 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Elastomeren enthalten sein.

Gegebenenfalls können dem erfindungsgemäß verwendbaren Schmelzklebstoff Wachse, in Mengen von 0 bis 30 Gew.-%, bevorzugt in Mengen von 5 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Schmelzklebstoffs, zugegeben werden. 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, auch Mineralwaxse oder petrochemische Wachse. Als chemisch modifizierte Wachse können Hartwachse wie Montanesterwachse, Sasolwachse 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 erfindungsgemäß verwendbaren Schmelzklebstoff im allgemeinen in einer Menge von 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Schmelzklebstoffs enthalten. Geeignete Weichmacher sind medizinische Weißöle, naphthenische Mineralöle, Polypropylen-, Polybuten-, Polyisobutylen, Polyisopren-Oligomere, hydrierte Polyisopren- und/oder Polybutadien-Oligomere, Benzoatester, 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.

Die Stabilisatoren haben die Aufgabe den Schmelzklebstoff während der Herstellung, der Verarbeitung sowie nachfolgend bei der entsprechenden Verwendung vor Zersetzung zu schützen. Hier sind insbesondere die Antioxidantien zu nennen oder auch Lichtschutzmittel. Sie werden üblicherweise in Mengen von bis zu 3 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von etwa 0,1 bis 1,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Schmelzklebstoffs, dem Schmelzklebstoff beigelegt. Zu den geeigneten Stabilisatoren gehören vor-

zugsweise gehinderte Phenole und/oder multifunktionelle Phenole, wie etwa Schwefel- und/oder phosphorhaltige Phenole. Unter gehinderten Phenolen sind insbesondere Verbindungen zu verstehen, in denen mindestens eine sterisch anspruchsvolle Gruppe, wie etwa eine tert-Butylgruppe, mit dem Phenol verknüpft ist, wobei sich die sterisch anspruchsvolle Gruppe insbesondere in ortho- und/oder para-Stellung zur phenolischen OH-Gruppe befindet.

Darüber hinaus kann der erfindungsgemäß verwendbare Schmelzklebstoff Haftvermittler enthalten. Haftvermittler sind Stoffe, welche 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 mit Maleinsäure-Anhydrid modifizierte Polymere sowie Polyacrylate. Ebenso können die Benetzungseigenschaften des Klebstoffs 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. Selbstverständlich können im Rahmen der vorliegenden Erfindungen Mischungen aus verschiedenen Weichmacher, Mischungen aus verschiedenen Stabilisatoren und/oder Mischungen aus verschiedenen Haftvermittlern eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäß geeigneten Schmelzklebstoffe weisen eine Schmelzviskosität auf, die auf die Anwendungsart abgestimmt ist. Dabei besitzen die genannten Schmelzklebstoffe vorzugsweise eine Schmelzviskosität (200°C) von 100 mPa·s bis 200000 mPa·s, besonders bevorzugt von 1000 mPa·s bis 100000 mPa·s und insbesondere von 3000 mPa·s bis 15000 mPa·s bei Verkleben von großen Flächen oder von 10000 bis 40000 mPa·s bei Verkleben von schmalen Flächen und Kanten.

Die Schmelzviskosität wird dabei wie oben beschrieben bestimmt.

Erfindungsgemäß geeignete Schmelzklebstoffe weisen darüber hinaus vorzugsweise eine Wärmestandsfestigkeit von mindestens 100°C, besonders bevorzugt von mindestens

110°C und überaus bevorzugt von mindestens 115°C auf, wobei die Wärmestandsfestigkeit wie folgt bestimmt wird:

Zwei Blatt Silikonpapier werden mit 15 g Schmelzklebstoff versehen und mit einer Labor-Plattenpresse Typ 200E der Firma Dr. Collin GmbH bei 20 bar für 6 sec unter Verwendung von zwei 0,2 mm starken Abstandhaltern miteinander verpresst. Aus der verpressten Folienanordnung, in der sich eine Schmelzklebstoffschicht zwischen den beiden Silikonpapierblättern befindet, werden zehn 2 cm x 2 cm-Prüfquadrate ausgeschnitten. Nach Entfernen der Silikonfolie auf einer Seite des Prüfquadrats wird dieses auf ein für 30 min bei 50°C vorbehandeltes Prüfkörperteil A (100 mm x 20 mm x 1,5 mm, schichtverleimtes Buchenholz) gedrückt. Nach Entfernen der zweiten Silikonfolie wird das Prüfkörperteil A im Umluftofen für 1 min auf 200°C erwärmt, wodurch der auf dem Prüfkörperteil befindliche Schmelzklebstoff aktiviert wird. Ein für 1 min bei 200°C vorbehandeltes Prüfkörperteil B (100 mm x 20 mm x 3,0 mm, schichtverleimtes Buchenholz) wird anschließend direkt senkrecht auf das Prüfkörperteil A gesetzt (in den aktivierten Schmelzklebstoff) und mittels eines 4 kg-Gewichtsstücks bis zum Erkalten (ca. 5 min) des aktivierten Schmelzklebstoffs verpresst, so dass ein T-förmiger Prüfkörper entsteht, der aus dem Prüfkörperteil A und B besteht.

Jeweils 10 dieser T-förmigen Prüfkörper werden senkrecht aufgehangen und mit einem 400 g Gewicht belastet. Die Temperatur wird anschließend nach jeweils einer Stunde immer in 5°C Schritten erhöht. Fallen bei einer Temperatur innerhalb einer Stunde mindestens 7 der 10 T-förmigen Prüfkörper auseinander, so wird als Wärmestandsfestigkeit diese Temperatur minus 5°C angegeben.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Schmelzklebstoffe können nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Dabei ist es möglich, die Ausgangsmaterialien aufzuschmelzen und danach in an sich bekannten Rühraggregaten zu mischen. Der Fachmann kann eine geeignete Reihenfolge der Zugabe der einzelnen Bestandteile leicht ermitteln. Eine andere bevorzugte Ausführungsform mischt die Bestandteile in einem Extruder. Dabei werden im Allgemeinen die schlechter schmelzbaren Polymerbestandteile zuerst eingesetzt und in diese gemischten Bestandteile in der weiteren Verarbeitung am Extruder die weiteren Additive zugesetzt.

Ein bevorzugter erfindungsgemäß verwendbarer Schmelzklebstoff weist eine Shore D Härte von über 50 auf und umfasst insbesondere die folgenden Komponenten:

- 30 bis 60 Gew.-% mindestens eines thermomechanisch degradierten Polypropylen-copolymeren,
- 10 bis 50 Gew.-% mindestens eines klebrigmachenden Harzes,
- 0 bis 20 Gew.-% mindestens eines weiteren Additivs,

Ein anderer bevorzugter erfindungsgemäß verwendbarer Schmelzklebstoff weist eine Shore D Härte von über 51 auf und umfasst insbesondere die folgenden Komponenten:

- 30 bis 60 Gew.-% mindestens eines thermomechanisch degradierten Polypropylen-copolymeren,
- 10 bis 50 Gew.-% mindestens eines klebrigmachenden Harzes,
- 0,1 bis 20 Gew.-% mindestens eines weiteren Additivs.

Ein weiterer bevorzugter erfindungsgemäß verwendbarer Schmelzklebstoff weist eine Shore D Härte von über 60 auf und umfasst insbesondere die folgenden Komponenten:

- 30 bis 60 Gew.-% mindestens eines thermomechanisch degradierten Polypropylen-copolymeren,
- 10 bis 50 Gew.-% mindestens eines klebrigmachenden Harzes,
- 0,1 bis 20 Gew.-% mindestens eines weiteren Additivs.

Für die Optimierung der mechanischen Eigenschaften und Applikationseigenschaften kann der erfindungsgemäß verwendete Schmelzklebstoff als Additiv weiterhin einen oder mehrere Füllstoffe enthalten. Als Füllstoffe sind geeignet anorganische und organische Füllstoffe, zum Beispiel natürliche, gemahlene oder gefällte Calciumcarbonate, Baryt (BaSO_4 , auch Schwerspat genannt), calcinierte Kaoline, Kieselsäuren, insbesondere hochdisperse Kieselsäuren aus Pyrolyseprozessen, Russe, insbesondere industriell hergestellte Russe, PVC-Pulver oder Hohlkugeln, sowie flammhemmende Füllstoffe wie Hydrate oder Hydroxide, insbesondere Aluminiumhydroxid und Aluminiumoxid-Trihydrat. Bevorzugte Füllstoffe sind Calciumcarbonate, Russe und kalzinierte Kaoline.

Aufgrund der besonderen Eigenschaften der thermomechanisch degradierten Polypropylen-copolymere ist es möglich, dass der erfindungsgemäß verwendbare Schmelzklebstoff nur geringe Anteile an Füllstoffen aufweist, oder im Wesentlichen frei bzw. vollkommen frei von Füllstoffen ist, ohne dass sich die mechanischen Eigenschaften und Applikationseigenschaften des Schmelzklebstoffs wesentlich verschlechtern.

Unter im "Wesentlichen frei von Füllstoffen" wird im Sinne der vorliegenden Erfindung verstanden, dass der Schmelzklebstoff weniger als 10 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 5 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 1 Gew.-% und überaus bevorzugt weniger als 0,1 Gew.-% an Pigmenten und/oder Füllstoffen enthält.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin eine Metall-, Papier- und/oder Kunststoffolie, die mindestens eine Klebstoffschicht eines erfindungsgemäß verwendbaren Schmelzklebstoffs umfasst. Die oben im Rahmen der Verwendung des Schmelzklebstoffs offenbarten (bevorzugten) Ausführungsformen des Schmelzklebstoffs gelten in analoger Weise auch für die Metall-, Papier- und/oder Kunststoffolie als weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Bevorzugte Metall-, Papier- und/oder Kunststoffolien der vorliegenden Erfindung umfassen mindestens eine Klebstoffschicht eines erfindungsgemäß verwendbaren Schmelzklebstoffs, wobei der genannte Schmelzklebstoff eine Kombinationen von mindestens zwei unterschiedlichen thermomechanisch degradierten Polypropylencopolymeren umfasst, wobei

- mindestens ein thermomechanisch degradiertes Polypropylencopolymer eine Schmelzenthalpie von 5 J/g bis 40 J/g, besonders bevorzugt von 8 J/g bis 30 J/g und/oder
- mindestens ein weiteres thermomechanisch degradiertes Polypropylencopolymer eine Schmelzenthalpie von 60 J/g bis 100 J/g, besonders bevorzugt von 62 J/g bis 90 J/g aufweist.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung geeignete Metall-, Papier- und/oder Kunststoffolien sind vorzugsweise bahnenförmige, flexible Folien, die mit weiteren im Allgemeinen festen, flächigen Substraten verklebt werden können. Es kann sich dabei um Einschicht- oder Mehrschichtfolien handeln. Diese können gegebenenfalls auf einer Seite bedruckt oder lackiert sein. Solche Folien werden beispielsweise als Dekorfolien, so genannten Finishfolien, in der Möbelindustrie zum Kaschieren von festen Holz-, Kunststoff- oder Metallformteilen eingesetzt. Insbesondere sind im Sinne der vorliegenden Erfindung Papier- und/oder Kunststoffolien, die mindestens eine Klebstoffschicht eines erfindungsgemäß verwendbaren Schmelzklebstoffs umfassen, bevorzugt.

Erfindungsgemäß können die Metall-, Papier- und/oder Kunststofffolien auf einer Seite eine Schicht eines erfindungsgemäß verwendbaren Schmelzklebstoffs aufweisen. Die Klebstoffschicht kann nach bekannten Verfahren aufgetragen werden, beispielsweise durch Rakeln, Gießen, Breitschlitzdüsen, Walzen oder ähnlichen Verfahren.

In einer Ausführungsform der Erfindung weist die Metall-, Papier- und/oder Kunststoffolie eine Schicht des erfindungsgemäß verwendbaren Schmelzklebstoffs mit einer Dicke von 10 µm bis 100 µm auf, wobei die genannte Folie insbesondere einseitig beschichtet ist.

Vorzugsweise ist die beschichtete Metall-, Papier- und/oder Kunststoffolie der vorliegenden Erfindung lagerstabil, das heißt, eine entsprechende Folie kann ohne Verlust der späteren Verklebungseigenschaften gelagert werden. Dabei wird sie beispielsweise durch Aufrollen in eine geeignete Form überführt. Dafür ist es notwendig, dass die auf der genannten Folie befindliche Schicht des erfindungsgemäß verwendbaren Schmelzklebstoffs blockfest ist.

Unter blockfest wird im Sinne der vorliegenden Erfindung verstanden, dass die Oberfläche der Klebstoffschicht mit einer weiteren nicht beschichteten Seite der Metall-, Papier- und/oder Kunststoffolie unter Lagerbedingungen nicht verklebt.

Die genannte Folie kann vor Gebrauch durch leichten Zug von der Oberfläche getrennt werden, ohne dass die unbeschichtete Seite der Metall-, Papier- und/oder Kunststoffolie verunreinigt bzw. beschädigt wird.

Als Test zur Bestimmung der Blockfestigkeit werden einseitig beschichtete Kunststofffolien aus PVC (Stärke 50 µm) mit einer Schicht eines erfindungsgemäßen Schmelzklebstoffs (30 µm) versehen und auf 25°C abgekühlt. Es wird ein Stapel von 10 beschichteten Kunststofffolien (10x10 cm) gebildet, wobei jeweils eine beschichtete Oberfläche zu einer nicht beschichteten Folienseite orientiert ist. Dieser Stapel wird mit einem flächigen Gewicht von 1 kg belastet. Nach 24 Stunden bei 25°C wird das Gewicht entfernt. Unter Blockfest wird verstanden, wenn die Folien durch leichten Zug mit einer Kraft von 2 N voneinander zu trennen sind.

Die erfindungsgemäßen Metall-, Papier- und/oder Kunststoffolien können nach der Lagerung weiter verarbeitet werden, wobei deren beschichtete Seite mit einem weiteren Sub-

strat, beispielsweise eine Oberfläche eines Holzformkörpers, verklebt wird. Dabei wird die Klebstoffschicht durch Erwärmen der Metall-, Papier- und/oder Kunststoffolie der vorliegenden Erfindung aktiviert. In diesem aktivierten Zustand kann eine Verklebung unter Druck erfolgen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zum Verkleben einer Metall-, Papier- und/oder Kunststoffolie auf einem Substrat, umfassend die Schritte:

- a) Auftragen eines erfindungsgemäß verwendbaren Schmelzklebstoffs auf einer Metall-, Papier- und/oder Kunststoffolie, so dass eine mit einem Schmelzklebstoff einseitig beschichtete Folie entsteht;
- b) Zusammenführen der beschichteten Folienseite und eines Substrats und anschließende Verklebung der beschichteten Folien mit dem Substrat, wobei die Verklebung unter gleichzeitiger Anwendung von Druck und Temperatur durchgeführt wird.

Die oben im Rahmen der Verwendung des Schmelzklebstoffs offenbarten (bevorzugten) Ausführungsformen des Schmelzklebstoffs gelten in analoger Weise auch für das oben beschriebene Verfahren als weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in Schritt a) ein erfindungsgemäß verwendbarer Schmelzklebstoff aufgetragen, der eine Kombination von mindestens zwei unterschiedlichen thermomechanisch degradierten Polypropylenpolymeren umfasst, wobei

- mindestens ein thermomechanisch degradiertes Polypropylenpolymer eine Schmelzenthalpie von 5 J/g bis 40 J/g, besonders bevorzugt von 8 J/g bis 30 J/g und/oder
- mindestens ein weiteres thermomechanisch degradiertes Polypropylenpolymer eine Schmelzenthalpie von 60 J/g bis 100 J/g, besonders bevorzugt von 62 J/g bis 90 J/g aufweist.

Das Zusammenführen in Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann beispielsweise durch Walzen, Gleitschuhe, geformten Werkzeugen oder durch Pressen erfolgen. Solche Verklebungsverfahren sind im Prinzip bekannt. Eine Vorrichtung zum Durchführen des erfindungsgemäßen Verfahrens ist beispielsweise aus der EP 2191947 A1 bekannt.

Erfindungsgemäß ist es notwendig, dass der erfindungsgemäß verwendbare Schmelzklebstoff auf die Oberfläche der Metall-, Papier- und/oder Kunststoffolie aufgebracht wird. Das Aufbringen wird üblicherweise bei erhöhten Temperaturen durchgeführt, beispielsweise bei Temperaturen oberhalb von 150°C. Der Schmelzklebstoff schmilzt bei den genannten Temperaturen auf und kann dann durch bekannte Vorrichtungen auf die Metall-, Papier- und/oder Kunststoffolie aufgebracht werden. Gemäß dem vorliegenden Verfahren ist es insbesondere vorteilhaft, dass der erfindungsgemäß verwendbare Schmelzklebstoff in einer Schichtdicke von 10 µm bis 100 µm, insbesondere von 15 bis 70 µm aufgetragen wird.

Die so beschichtete Metall-, Papier- und/oder Kunststoffolie wird anschließend mit dem Substrat verklebt. Dabei kann zwischen dem Auftragen des Klebstoffs und dem Verkleben auch eine Lagerzeit liegen. Da ein erfindungsgemäß geeigneter Schmelzklebstoff bei 25°C vorzugsweise eine nicht klebende Oberfläche aufweist, ist es insbesondere vorteilhaft, dass unmittelbar vor dem Verklebungsschritt die Klebstoffschicht erwärmt wird. Das kann beispielsweise durch Erwärmen durch heiße Luft, durch Strahlungswärme, wie etwa IR-Strahlung oder durch Erwärmen mit einer beheizten Walze durchgeführt werden. Das Erwärmen erfolgt dabei vorzugsweise von der nicht-beschichteten Seite der Metall-, Papier- und/oder Kunststoffolie aus.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird der erfindungsgemäß verwendbare Schmelzklebstoff oberhalb seines Erweichungspunktes unmittelbar vor dem Zusammenführen von Metall-, Papier- und/oder Kunststoffolie mit dem Substrat auf die Folienoberfläche aufgetragen. Da der erfindungsgemäß verwendbare Schmelzklebstoff insbesondere nur eine kurze offene Zeit aufweist, ist es auch in dieser Ausführungsform vorteilhaft, dass die Schmelzklebstoffschicht unmittelbar vor dem Zusammenfügen und/oder bei dem Zusammenfügen erwärmt wird.

Die Verklebung der beschichteten Metall-, Papier- und/oder Kunststoffolie mit dem Substrat wird, wie oben beschrieben, unter gleichzeitiger Anwendung von Druck und Temperatur durchgeführt.

Unter gleichzeitiger Anwendung von Druck und Temperatur wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung verstanden, dass auf die beschichtete Metall-, Papier- und/oder Kunststoffolie bei mindestens 60°C ein Druck von mindestens 1,5 bar ausgeübt wird.

Insbesondere wird die beschichtete Folienseite der Metall-, Papier- und/oder Kunststoffolie auf Temperaturen von 100°C bis 200°C, besonders bevorzugt auf Temperaturen von 120°C bis 150°C erwärmt. Es ist darauf zu achten, dass die Erwärmungstemperatur so gewählt wird, dass die beschichtete Metall-, Papier- und/oder Kunststoffolie und/oder das Substrat durch die Temperatur nicht geschädigt wird. Insbesondere ist es zweckmäßig, die Klebstoffschicht auf eine Temperatur zu erwärmen, die ungefähr dem Bereich des Erweichungspunktes des erfindungsgemäß verwendbaren Schmelzklebstoffs entspricht oder oberhalb des Erweichungspunktes liegt.

In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die beschichtete Folienseite der Metall-, Papier- und/oder Kunststoffolie auch auf Temperaturen zwischen 5°C unterhalb des Erweichungspunktes bis 30°C oberhalb der Erweichungspunktes des Schmelzklebstoffs der vorliegenden Erfindung erwärmt werden.

Durch die Verwendung einer dünnen Metall-, Papier- und/oder Kunststoffolie mit einer Schichtdicke von weniger als 150 µm, welche mit einer dünnen Schicht des erfindungsgemäß verwendbaren Schmelzklebstoffs von weniger als 100 µm beschichtet ist, kann eine schnelle Erwärmung der Schmelzklebstoffschicht erreicht werden. Somit ist es möglich, dass die Erwärmung unmittelbar vor dem Zusammenführen oder während des Zusammenführens von beschichteter Metall-, Papier- und/oder Kunststoffolie und Substrat durchgeführt wird.

Ein Vorteil der erfindungsgemäßen Arbeitsweise liegt darin, dass ein Schmelzklebstoff gemäß der vorliegenden Erfindung ausgewählt wird. Dieser zeigt bei Auftragstemperatur eine niedrige Viskosität und kann in dünnen Schichtstärken auf die Metall-, Papier- und/oder Kunststoffolie aufgetragen werden. Weiterhin zeichnet sich der erfindungsgemäß verwendbare Schmelzklebstoff durch einen schnellen Haftungsaufbau beim Abkühlen aus. Damit ist sichergestellt, dass unmittelbar nach dem Beenden der Erwärmung die Schmelzklebstoffschicht abkühlt und unmittelbar danach die Haftung aufbaut, so dass eine schnelle Weiterverarbeitung möglich ist.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Substrate sind insbesondere flächige Substrate, welche vorzugsweise ausgewählt werden aus Holz-, Metall- oder Kunststoffkörpern, wie beispielsweise Holzbauteilen für die Möbelindustrie.

Beispiele

0. Messmethoden

Die in den Beispielen angegebene Shore D Härten, Schmelzenthalpien, Schmelzviskositäten und Wärmestandsfestigkeiten wurden gemäß den oben beschriebenen Methoden bestimmt.

Die Adhäsionseigenschaften der Schmelzklebstoffe wurden wie folgt bestimmt:

a) Herstellung der Prüfkörper

Der jeweilige Schmelzklebstoff wurde bei 200°C geschmolzen und mittels eines Kastenziehrahmens (Hersteller Fa. Erichsen) mit einer Filmstärke von 40 µm auf eine Dekorfinishfolie (Hersteller: Dai Nippon, Foliengewicht 40 g/m²) appliziert. Die so vorbeschichtete Dekorfinishfolie wurde mittels einer Labor-Platten-Presse des Typs 200E (Hersteller Firma Dr. Collin GmbH) reaktiviert und auf eine 10 cm × 20 cm große Spanplatte (Stärke 19 mm) bei einer Plattentemperatur von 135°C und einem eingestellten Pressdruck von 20 bar bei einer Presszeit von 2 Sekunden geklebt. Die erhaltenen Prüfkörper wurden anschließend bei 23°C bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 65% für mindestens 24 Stunden gelagert.

b) Adhäsionsprüfung:

Nach Fixierung der Prüfkörper wurde mit einem geeigneten Messer mittig in die Klebefuge geschnitten, so dass ein parallel zur Oberfläche der Spanplatte verlaufender Schnitt entstand. Das noch in der Klebefuge befindliche Messer wurde dann gleichmäßig angehoben und der Klebebruch nach folgendem Schema bewertet, wobei die Note 1 für die beste und die Note 5 für die schlechteste Adhäsion steht:

Note 1-2: Vollflächiger Ausriss aus Spanplatte und / oder sehr hohe Festigkeit der Verklebung;

Note 2: Vollflächige Benetzung der Folie (Kohäsionsbruch) und / oder deutlicher Ausriss aus der Spanplatte;

Note 2-3: Vollflächige Benetzung der Folie (Kohäsionsbruch) und / oder geringe Verklebungsfestigkeit;

Note 3: Geringes Abplatzen der Folie vom Schmelzklebstofffilm (bis 1 mm tief);

Note 4: Deutliches Abplatzen der Folie vom Schmelzklebstofffilm (bis 1 cm tief);

Note 5: Vollflächiges Abplatzen der Folie vom Schmelzklebstofffilm.

I. Verwendete Substanzen

Es wurden die folgenden Substanzen verwendet:

Substanz	Beschreibung
Polypropylencopolymer 1	C3/C2/C4-Copolymer (Schmelzviskosität bei 200°C von 4950000 mPa·s)
Polypropylencopolymer 2	Semikristallines C3/C2-Copolymer (Schmelzviskosität bei 200°C von 2700000 mPa·s)
Sabic 578 N	Polypropylenhomopolymer, Sabic
Borseal RE909CF	C3/C2-Copolymer, Borealis
Borseal RE239CF	C3/C2-Copolymer, Borealis
Vistamaxx 6202	C3/C2-Copolymer, Exxon
Escorene UL 05540	EVA, Ethylen-Vinylacetat-Copolymer, Exxon
Vestoplast 750	APAO, Ethylen-Propylen-Butylen Terpolymer, Evonik
Vestoplast 703	APAO, Ethylen-Propylen-Butylen Terpolymer, Evonik
Licocene PP 2602	C3/C2-Polypropylencopolymer, Clariant
Escorez 5400	Hydriertes Polycyclopentadienharz; klebrigmachendes Harz; Exxon
Epolene E 43	Modifiziertes Polypropylen-Wachs, Westlake Chemical Corporation
Novares TN 150	Aromatisches Kohlenwasserstoffharz; klebrigmachendes Harz; RÜTGERS Novares GmbH
Sylvares TP 2040 HME	Terpen-Phenol-Harz, klebrigmachendes Harz, Arizona Chemical
Sasolwax H1	Fischer-Tropsch-Wachs, Sasol
Irganox 1010	Antioxidant; BASF SE

II. Thermomechanische Degradierung

a) Thermomechanische Degradierung einer Mischung zweier Polypropylenkopolymerer

Zu einer Mischung aus 70 Gew.-% eines Polypropylenkopolymeren 1 und 30 Gew.-% eines Polypropylenkopolymeren 2 wurde Trigonox 301 (Peroxid als Radikalbildner) in einer Menge von 1,2 Gew.-%, basierend auf der Gesamtmenge der Polymere, zugesetzt. Die resultierende Mischung wurde in einem Doppelschneckenextruder (ZSK 25/40D; Werner&Pfleiderer) unter Scherbeanspruchung einer Temperatur von 220°C ausgesetzt, wodurch eine Mischung zweier thermomechanisch degradierter Polypropylenkopolymerer (TDCoP) erhalten wurde, wobei die Mischung eine Schmelzviskosität (200°C) von 18300 mPa·s aufwies.

b) Herstellung von Sabic 578 N.deg

Zu Sabic 578N wurde Trigonox 301 (Peroxid als Radikalbildner) in einer Menge von 0,26 Gew.-%, basierend auf der Gesamtmenge des Polymers, zugesetzt. Die resultierende Mischung wurde in einem Doppelschneckenextruder (ZSK 25/40D; Werner&Pfleiderer) bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 500 U/min unter Scherbeanspruchung einer Temperatur von 280°C ausgesetzt, wodurch thermomechanisch degradiertes Sabic 578 N (Sabic 578 N. deg) erhalten wurde, das eine Schmelzviskosität (200°C) von 17400 mPa·s aufwies.

c) Herstellung von Borseal RE909CF

Zu Borseal RE909CF wurde Trigonox 301 (Peroxid als Radikalbildner) in einer Menge von 0,34 Gew.-%, basierend auf der Gesamtmenge des Polymers, zugesetzt. Die resultierende Mischung wurde in einem Doppelschneckenextruder (ZSK 25/40D; Werner&Pfleiderer) bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 500 U/min unter Scherbeanspruchung einer Temperatur von 282°C ausgesetzt, wodurch thermomechanisch degradiertes Borseal RE909CF (Borseal RE909CF. deg) erhalten wurde, das eine Schmelzviskosität (200°C) von 15300 mPa·s aufwies.

d) Herstellung von Borseal RE239CF.deg

Zu Borseal RE239CF wurde Trigonox 301 (Peroxid als Radikalbildner) in einer Menge von 0,37 Gew.-%, basierend auf der Gesamtmenge des Polymers, zugesetzt. Die resultierende Mischung wurde in einem Doppelschneckenextruder (ZSK 25/40D; Werner&Pfleiderer) bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 500 U/min unter Scherbeanspruchung einer Tem-

peratur von 280°C ausgesetzt, wodurch thermomechanisch degradiertes Borseal RE239CF (Borseal RE239CF. deg) erhalten wurde, das eine Schmelzviskosität (200°C) von 15300 mPa·s aufwies.

e) Herstellung von Vistamaxx 6202.deg

Zu Vistamaxx 6202 wurde Trigonox 301 (Peroxid als Radikalbildner) in einer Menge von 0,35 Gew.-%, basierend auf der Gesamtmenge des Polymers, zugesetzt. Die resultierende Mischung wurde in einem Doppelschneckenextruder (ZSK 25/40D; Werner&Pfleiderer) bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 500 U/min unter Scherbeanspruchung einer Temperatur von 280°C ausgesetzt, wodurch thermomechanisch degradiertes Vistamaxx 6202 (Vistamaxx 6202.deg) erhalten wurde, das eine Schmelzviskosität (200°C) von 18500 mPa·s aufwies.

III. Herstellung und Eigenschaften von Schmelzklebstoffen

Die im Folgenden jeweils angegebenen Substanzen wurden in einer geeigneten Vorrichtung vermengt, so dass jeweils ein Schmelzklebstoff erhalten wurde. Die angegebenen prozentualen Mengenangaben beziehen sich jeweils auf die Gesamtmenge des Schmelzklebstoffs.

Beispiel 1: Schmelzklebstoff der vorliegenden Erfindung auf Basis von TDCoP

Substanz	Formulierung [Gew.-%]	Härte [Shore D]	Wärmestands- festigkeit [°C]	Schmelz- viskosität [Pa·s]	Adhäsion
TDCoP	66,5	55	120	9,5	(1-2)
Escorez 5400	28				
Epolene E 43	5,0				
Irganox 1010	0,5				

Beispiel 2: Schmelzklebstoff der vorliegenden Erfindung auf Basis von Borseal RE239CF.deg und Vistamaxx 6202.deg

Substanz	Schmelz-enthalpie [J/g]	Formu-lierung [Gew.-%]	Härte [Shore D]	Wärme-stands-festigkeit [°C]	Schmelz-viskosität [Pa·s]	Adhäsion
Borseal RE239CF.deg	61	46,6	51	125°C	8,3	(2)
Vistamaxx 6202.deg	33	19,9				
Escorez 5400		28				
Epolene E 43		5,0				
Irganox 1010		0,5				

Beispiel 3: Schmelzklebstoff der vorliegenden Erfindung auf Basis von Borseal RE909CF.deg

Substanz	Formulierung [Gew.-%]	Härte [Shore D]	Wärmestands-festigkeit [°C]	Schmelz-viskosität [Pa·s]	Adhäsion
Borseal RE909CF.deg	66,5	62	120°C	7,3	(1-2)
Escorez 5400	28				
Epolene E 43	5,0				
Irganox 1010	0,5				

Vergleichsbeispiel 1: Schmelzklebstoff auf Basis eines degradierten Polypropylenhomopolymers

Substanz	Formulierung [Gew.-%]	Härte [Shore D]	Wärmestands- festigkeit [°C]	Schmelz- viskosität [Pa·s]	Adhäsion
Sabic 578 N.deg	66,5	78	155°C	4,8	(5)
Escorez 5400	28				
Epolene E 43	5,0				
Irganox 1010	0,5				

Vergleichsbeispiel 2: EVA-basierter Schmelzklebstoff

Substanz	Formulierung [Gew.-%]	Härte [Shore D]	Wärmestandsfestig- keit [°C]	Schmelzviskosität [Pa·s]
Novares TN 150	50	50	75	3,0
Sylvares TP 2040 HME	10			
Escorene UL 05540	30			
Sasolwax H1	10			
Irganox 1010	0,1			

Vergleichsbeispiel 3: APAO-basierter Schmelzklebstoff

Substanz	Formulierung [Gew.-%]	Härte [Shore D]	Wärmestandfestigkeit [°C]	Schmelzviskosität [Pa·s]
Vestoplast 750	34,0	28	100	9
Vestoplast 703	34,0			
Escorez 5300	26,5			
Irganox 1010	0,5			
Epolene E43	5,0			

Vergleichsbeispiel 4: C3/C2-Polypropylencopolymer (undegradiert)-basierter Schmelzklebstoff

Substanz	Formulierung [Gew.-%]	Härte [Shore D]	Wärmestandfestigkeit [°C]	Schmelzviskosität [Pa·s]
Licocene PP 2602	69,5	37	60	1
Escorez 5400	30,0			
Irganox 1010	0,5			

Die Beispiele 1 und 2 zeigen, dass mit Schmelzklebstoffen, die Mischungen aus zwei thermomechanisch abgebauten Polypropylencopolymeren enthalten, eine effektive Verklebung einer Dekorfolie auf einer Spanplattenoberfläche erreicht wurde. Die Schmelzklebstoffe zeichneten sich weiterhin durch eine hohe Shore D Härte und sehr gute Wärmestandfestigkeit aus.

Auch der in Beispiel 3 offenbarte Schmelzklebstoff, der nur ein thermomechanisch degradiertes Polypropylencopolymer umfasst, zeigte eine hohe Härte und gute Klebeeigenschaften bei der Verklebung einer Dekorfinishfolie mit einem Foliengewicht von 40 g/m². Bei der Verklebung von vergleichbaren Dekorfinishfolien mit einem höheren Foliengewicht von 90 g/m² war der genannte Schmelzklebstoff allerdings im Hinblick auf seine Adhäsionskraft den Schmelzklebstoffen der Beispiele 1 und 2 unterlegen.

Aus dem Vergleich von Beispiel 3 und Vergleichsbeispiel 1 wird deutlich, dass nur durch die Verwendung von thermomechanisch degradierten Polypropylencopolymeren Schmelzklebstoffe mit guten Klebeeigenschaften erhalten wurden, während die Klebekraft von Schmelzklebstoffen auf Basis von Polypropylenhomopolymeren unzureichend war.

EVA-basierte Schmelzklebstoffe (Vergleichsbeispiel 2) zeigten eine unzureichende Wärmestandfestigkeit (< 100°C), während APAO-basierte Schmelzklebstoffe (Vergleichsbeispiel 3) eine unzureichende Shore D Härte aufwiesen.

Kommerziell erhältliche niedermolekulare C3/C2 Polypropylencopolymere (Vergleichsbeispiel 4) waren für den erfindungsgemäßen Verwendungszweck ebenfalls nicht geeignet, da deren Shore D Härte und Wärmestandfestigkeit zu niedrig waren.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verwendung eines Schmelzklebstoffs zur Verklebung einer Metall-, Papier- und/oder Kunststoffolie, dadurch gekennzeichnet, dass der Schmelzklebstoff die folgenden Komponenten umfasst:
 - 10 bis 80 Gew.-% mindestens eines thermomechanisch degradierten Polypropylen-copolymeren,
 - 5 bis 60 Gew.-% mindestens eines klebrigmachenden Harzes,
 - 0 bis 40 Gew.-% mindestens eines weiteren Additivs,wobei der Schmelzklebstoff eine Shore D Härte von über 50 aufweist (DIN EN ISO 868:2003).
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das thermomechanisch degradierte Polypropylen-copolymer durch thermomechanische Degradierung mindestens eines Polypropylen-copolymers unter Scherbeanspruchung oberhalb des Erweichungspunktes des Polypropylen-copolymers hergestellt wird, wobei die bei 200°C bestimmte Schmelzviskosität des thermomechanisch degradierten Polypropylen-copolymers weniger als 70% der ebenfalls bei 200°C bestimmten Schmelzviskosität des Polypropylen-copolymers beträgt.
3. Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die thermomechanische Degradierung in Gegenwart mindestens eines Radikalbildners durchgeführt wird.
4. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das thermomechanisch degradierte Polypropylen-copolymer einen Propylengehalt von 50 bis 99 Gew.-% des Gesamtgewichts des thermomechanisch degradierten Polypropylen-copolymers aufweist.
5. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das thermomechanisch degradierte Polypropylen-copolymer einen Ethylengehalt von 1 bis 25 Gew.-% des Gesamtgewichts des thermomechanisch degradierten Polypropylen-copolymers aufweist.

6. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das thermomechanisch degradierte Polypropylencopolymer eine bei 200°C bestimmte Schmelzviskosität von 100 mPa·s bis 200.000 mPa·s aufweist.
7. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Erweichungspunkt des thermomechanisch degradierten Polypropylencopolymers zwischen 80°C und 170°C liegt (ASTM E-28).
8. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Glasübergangstemperatur (T_g) des thermomechanisch degradierten Polypropylencopolymer kleiner ist als 0°C.
9. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Schmelzklebstoff mindestens zwei unterschiedliche thermomechanisch degradierte Polypropylencopolymere umfasst, wobei mindestens ein thermomechanisch degradiertes Polypropylencopolymer eine Schmelzenthalpie von 1 J/g bis 50 J/g und mindestens ein weiteres thermomechanisch degradiertes Polypropylencopolymer eine Schmelzenthalpie von 55 J/g bis 120 J/g aufweist (DIN EN ISO 11357-3).
10. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Schmelzklebstoff im Wesentlichen frei von Füllstoffen ist.
11. Metall-, Papier- und/oder Kunststoffolie, dadurch gekennzeichnet, dass die Metall-, Papier- und/oder Kunststoffolie mindestens eine Klebstoffschicht eines Schmelzklebstoffs umfasst, wobei der Schmelzklebstoff die folgenden Komponenten umfasst:
 - 10 bis 80 Gew.-% mindestens eines thermomechanisch degradierten Polypropylencopolymeren,
 - 5 bis 60 Gew.-% mindestens eines klebrigmachenden Harzes,
 - 0 bis 40 Gew.-% mindestens eines weiteren Additivs,und eine Shore D Härte von über 50 aufweist (DIN EN ISO 868:2003).
12. Metall-, Papier- und/oder Kunststoffolie nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Klebstoffschicht in der Wärme aktivierbar ist.

13. Metall-, Papier- und/oder Kunststoffolie nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Metall-, Papier- und/oder Kunststoffolie eine Schicht des Schmelzklebstoffs mit einer Dicke von 10 µm bis 100 µm aufweist.
14. Metall-, Papier- und/oder Kunststoffolie nach mindestens einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Metall-, Papier- und/oder Kunststoffolie eine bedruckte Einschicht- oder Mehrschichtfolie, insbesondere eine Dekorfolie ist.
15. Verfahren zum Verkleben einer Metall-, Papier- und/oder Kunststoffolie auf einem Substrat, umfassend die Schritte:
 - a) Auftragen eines Schmelzklebstoffs mit einer Shore D Härte von über 50 (DIN EN ISO 868:2003), umfassend:
 - 10 bis 80 Gew.-% mindestens eines thermomechanisch degradierten Polypropylencopolymeren,
 - 5 bis 60 Gew.-% mindestens eines klebrigmachenden Harzes,
 - 0 bis 40 Gew.-% weitere Additive,auf einer Metall-, Papier- und/oder Kunststoffolie, so dass eine mit einem Schmelzklebstoff einseitig beschichtete Folie entsteht;
 - b) Zusammenführen der beschichteten Folienseite und eines Substrats und anschließende Verklebung der beschichteten Folien mit dem Substrat, wobei die Verklebung unter gleichzeitiger Anwendung von Druck und Temperatur durchgeführt wird.
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Verklebung durch Anpressen mit einer Walze durchgeführt wird.
17. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass die beschichtete Folienseite auf 120 bis 150 °C erwärmt wird.
18. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die beschichtete Folienseite auf eine Temperatur unterhalb des Erweichungspunkts des Schmelzklebstoffs erwärmt wird.

19. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 15 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die beschichtete Folienseite durch Strahlungswärme und/oder durch eine geheizte Walze erwärmt wird.
20. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 15 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat ausgewählt wird aus Holz-, Metall- oder Kunststoffformkörpern.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/066745

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09J123/14
ADD.
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, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2010/032600 A1 (MITSUI CHEMICALS INC [JP]; HOYA HIROSHI [JP]; MATSUNAGA KOJI [JP]; HAY) 25 March 2010 (2010-03-25) the whole document	1-20
X	WO 01/46277 A2 (EXXON CHEMICAL PATENTS INC [US] EXXONMOBIL CHEM PATENTS INC [US]) 28 June 2001 (2001-06-28) abstract; claims 1-50 page 10	1-10
X	US 4 528 312 A (EDWARDS RAY [US]) 9 July 1985 (1985-07-09) abstract; claims 1-26 columns 1-4	1,11,15 2-10, 12-14
A		
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "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)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "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
- "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
- "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.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 30 November 2011	Date of mailing of the international search report 08/12/2011
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Bergmans, Koen

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/066745

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 5 965 657 A (VOEGTLI LEO PAUL [US] ET AL) 12 October 1999 (1999-10-12) abstract; claims 1-19 column 5, line 14 -----	1,11,15 2-10, 12-14
X A	US 2009/203847 A1 (ELLIS RICHARD [GB] ET AL) 13 August 2009 (2009-08-13) abstract; claims 1-27 page 5 -----	1,11,15 2-10, 12-14
X A	WO 2006/069205 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC [US]; KARJALA TERESA P [US]; ANSEMS PATRIC) 29 June 2006 (2006-06-29) abstract; claims 1-79 -----	1,11,15 2-10, 12-14
X A	US 2004/127614 A1 (JIANG PEIJUN [US] ET AL) 1 July 2004 (2004-07-01) abstract; claims 1-426 -----	1,11,15 2-10, 12-14
A	DE 10 2007 060533 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 18 June 2009 (2009-06-18) abstract; claims 1-18 -----	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/066745

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 2010032600	A1	25-03-2010	CN 102159660 A	17-08-2011
			EP 2327750 A1	01-06-2011
			US 2011172348 A1	14-07-2011
			WO 2010032600 A1	25-03-2010
WO 0146277	A2	28-06-2001	AT 358144 T	15-04-2007
			AU 777944 B2	04-11-2004
			AU 780051 B2	24-02-2005
			AU 2289101 A	03-07-2001
			AU 2592601 A	03-07-2001
			BR 0016618 A	03-09-2002
			CA 2395532 A1	28-06-2001
			CA 2414498 A1	08-06-2001
			CN 1433451 A	30-07-2003
			DE 60034151 T2	10-01-2008
			EP 1263815 A2	11-12-2002
			EP 1263909 A2	11-12-2002
			EP 2045304 A2	08-04-2009
			ES 2282158 T3	16-10-2007
			JP 2003518171 A	03-06-2003
			MX PA02006199 A	15-10-2003
			US 2002007033 A1	17-01-2002
			WO 0146277 A2	28-06-2001
			WO 0146278 A2	28-06-2001
US 4528312	A	09-07-1985	NONE	
US 5965657	A	12-10-1999	NONE	
US 2009203847	A1	13-08-2009	CN 101959985 A	26-01-2011
			EP 2242812 A1	27-10-2010
			JP 2011511866 A	14-04-2011
			KR 20100116655 A	01-11-2010
			US 2009203847 A1	13-08-2009
			WO 2009100414 A1	13-08-2009
WO 2006069205	A1	29-06-2006	AR 053424 A1	09-05-2007
			AT 502093 T	15-04-2011
			AU 2005319179 A1	29-06-2006
			CA 2590871 A1	29-06-2006
			CN 101084286 A	05-12-2007
			EP 1833939 A1	19-09-2007
			EP 2281859 A1	09-02-2011
			JP 2008524431 A	10-07-2008
			KR 20070087670 A	28-08-2007
			US 2009105407 A1	23-04-2009
			WO 2006069205 A1	29-06-2006
US 2004127614	A1	01-07-2004	NONE	
DE 102007060533	A1	18-06-2009	DE 102007060533 A1	18-06-2009
			EP 2220186 A1	25-08-2010
			US 2010256274 A1	07-10-2010
			WO 2009074450 A1	18-06-2009

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C09J123/14
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter 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, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2010/032600 A1 (MITSUI CHEMICALS INC [JP]; HOYA HIROSHI [JP]; MATSUNAGA KOJI [JP]; HAY) 25. März 2010 (2010-03-25) das ganze Dokument	1-20
X	WO 01/46277 A2 (EXXON CHEMICAL PATENTS INC [US] EXXONMOBIL CHEM PATENTS INC [US]) 28. Juni 2001 (2001-06-28) Zusammenfassung; Ansprüche 1-50 Seite 10	1-10
X	US 4 528 312 A (EDWARDS RAY [US]) 9. Juli 1985 (1985-07-09) Zusammenfassung; Ansprüche 1-26 Spalten 1-4	1,11,15 2-10, 12-14
A		
	----- -/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



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 Benutzung, 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

30. November 2011

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

08/12/2011

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bergmans, Koen

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 965 657 A (VOEGTLI LEO PAUL [US] ET AL) 12. Oktober 1999 (1999-10-12)	1,11,15
A	Zusammenfassung; Ansprüche 1-19 Spalte 5, Zeile 14	2-10, 12-14

X	US 2009/203847 A1 (ELLIS RICHARD [GB] ET AL) 13. August 2009 (2009-08-13)	1,11,15
A	Zusammenfassung; Ansprüche 1-27 Seite 5	2-10, 12-14

X	WO 2006/069205 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC [US]; KARJALA TERESA P [US]; ANSEMS PATRIC) 29. Juni 2006 (2006-06-29)	1,11,15
A	Zusammenfassung; Ansprüche 1-79	2-10, 12-14

X	US 2004/127614 A1 (JIANG PEIJUN [US] ET AL) 1. Juli 2004 (2004-07-01)	1,11,15
A	Zusammenfassung; Ansprüche 1-426	2-10, 12-14

A	DE 10 2007 060533 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 18. Juni 2009 (2009-06-18)	1-20
	Zusammenfassung; Ansprüche 1-18	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/066745

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2010032600 A1	25-03-2010	CN 102159660 A	17-08-2011
		EP 2327750 A1	01-06-2011
		US 2011172348 A1	14-07-2011
		WO 2010032600 A1	25-03-2010

WO 0146277 A2	28-06-2001	AT 358144 T	15-04-2007
		AU 777944 B2	04-11-2004
		AU 780051 B2	24-02-2005
		AU 2289101 A	03-07-2001
		AU 2592601 A	03-07-2001
		BR 0016618 A	03-09-2002
		CA 2395532 A1	28-06-2001
		CA 2414498 A1	08-06-2001
		CN 1433451 A	30-07-2003
		DE 60034151 T2	10-01-2008
		EP 1263815 A2	11-12-2002
		EP 1263909 A2	11-12-2002
		EP 2045304 A2	08-04-2009
		ES 2282158 T3	16-10-2007
		JP 2003518171 A	03-06-2003
		MX PA02006199 A	15-10-2003
		US 2002007033 A1	17-01-2002
WO 0146277 A2	28-06-2001		
WO 0146278 A2	28-06-2001		

US 4528312 A	09-07-1985	KEINE	

US 5965657 A	12-10-1999	KEINE	

US 2009203847 A1	13-08-2009	CN 101959985 A	26-01-2011
		EP 2242812 A1	27-10-2010
		JP 2011511866 A	14-04-2011
		KR 20100116655 A	01-11-2010
		US 2009203847 A1	13-08-2009
		WO 2009100414 A1	13-08-2009

WO 2006069205 A1	29-06-2006	AR 053424 A1	09-05-2007
		AT 502093 T	15-04-2011
		AU 2005319179 A1	29-06-2006
		CA 2590871 A1	29-06-2006
		CN 101084286 A	05-12-2007
		EP 1833939 A1	19-09-2007
		EP 2281859 A1	09-02-2011
		JP 2008524431 A	10-07-2008
		KR 20070087670 A	28-08-2007
		US 2009105407 A1	23-04-2009
WO 2006069205 A1	29-06-2006		

US 2004127614 A1	01-07-2004	KEINE	

DE 102007060533 A1	18-06-2009	DE 102007060533 A1	18-06-2009
		EP 2220186 A1	25-08-2010
		US 2010256274 A1	07-10-2010
		WO 2009074450 A1	18-06-2009
