

„Designed Polymers“ für Heißschmelzkleber:

Amorphe Poly-alpha-olefine und Polyester-Polyole

von Sabine Thüner, Marketing Managerin Hotmelts

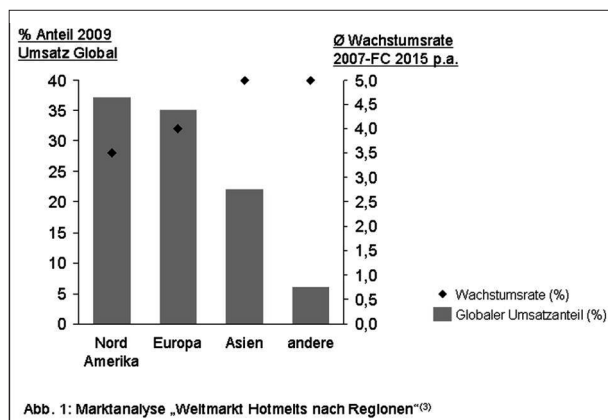
bei Evonik Industries AG, Essen, sabine.thuener@evonik.com

Im Markt der industriellen Klebstoffe nehmen Heißschmelzkleber – oder auch Hotmelts – aufgrund von Lösemittelfreiheit und der hohen Produktivität bei ihrer Verarbeitung eine immer wichtiger werdende Rolle ein. Die eingesetzten Basispolymere bestimmen dabei wesentlich das Eigenschaftsprofil des formulierten Klebstoffs. Beschrieben werden zwei Arten von Heißschmelzklebern: thermoplastische Hotmelts auf Basis von amorphen Poly-alpha-olefinen (APAO's) und reaktive PUR-Hotmelts auf Basis von Polyester-Polyolen. Heißschmelzklebstoffe stellen neben wasser- und lösungsmittelbasierten Klebstoffen ein wichtiges Segment im Markt der industriellen Klebstoffe dar. Fest bei Raumtemperatur werden Hotmelts durch Erwärmung aufgeschmolzen und applizierbar, bevor sie durch Auskühlung unterhalb ihres spezifischen Erweichungspunktes wieder fest werden und ihre vollständige Klebkraft oder Kohäsion erreichen. Hotmelts werden u. a. in Granulat-, Pulver- oder Blockform angeboten. Sie lassen sich in Kesseln, Schmelzextrudern oder auch in speziellen Fassschmelzanlagen leicht aufschmelzen und auf die notwendigen Verarbeitungstemperaturen von üblicherweise unter 200°C bringen. Die auch im aufgeschmolzenen Zustand noch hohe Viskosität im Vergleich zu flüssigen Systemen macht Hotmelts neben glatten Oberflächen insbesondere für die Verklebung von rauen, porösen oder auch wasserdurchlässigen Substraten interessant. Unebenheiten in den Oberflächen können durch eine Hotmelt-Verklebung ausgeglichen werden. Hohe Anfangsfestigkeiten ermöglichen außerdem eine schnelle Weiterverarbeitung - der Vorteil liegt dabei auf der Hand: kurze Zykluszeiten bedeuten gleichzeitig Energieeffizienz und eine hohe Produktivität! Die Löse-

mittelfreiheit stellt ein weiteres Plus dar: zum einen entfällt ein aufwendiges Absaugen und Entsorgen von Lösemitteln beim Verarbeiter und zum anderen werden Transportgewichte und -volumen (bezogen auf den Wirkstoff) eingespart[1].

Marktanalysen bestätigen ein schnelles und signifikantes Wachstum der Heißschmelzkleber: der globale Bedarf soll im Zeitraum 2007 bis 2015 um vier bis fünf Prozent wachsen[2]. Hauptmärkte für Hotmelts sind Nordamerika und Europa, wobei Asien und Schwellenländer vergleichsweise schneller wachsen sollen (vergleiche Abbildung 1) [3]. Grundstoffe der Hotmelts sind unterschiedlichste Basispolymere, welche die Grundeigenschaften des Schmelzklebstoffes bestimmen. Durch anschließende Formulierung mit diversen anderen Substanzen wie Harzen, Wachsen, Stabilisatoren, Antioxidantien oder Füllstoffen erreichen die Klebstoffe die gewünschten und spezifischen Eigenschaftsprofile für die vielfältigen Anwendungen in der Klebindustrie[4]. Die typischerweise den Hotmelt bestimmenden Eigenschaften wie Viskosität, offene Zeit, Abbindeverhalten, Anfangsfestigkeit und Kohäsion wird dabei maßgeblich durch die Art des verwendeten Polymers beeinflusst. Im Folgenden werden zwei Polymere näher betrachtet, die speziell für die Herstellung von Heißschmelzklebstoffen konzipiert worden sind:

- Amorphe Poly-alpha-olefine (APAO's) für thermoplastische Hotmelts und
- Polyester-Polyole für reaktive PUR-Hotmelts (RHM).



Amorphe Poly-alpha-olefine (APAO's) für thermoplastische Hotmelts

Amorphe Poly-alpha-olefine, die beispielsweise unter dem Handelsnamen VESTOPLAST® vermarktet werden[5], sind Co- und Terpolymere aus Ethen, Propen und 1-Buten, die u. a. in einer Niederdruck-Polymerisation mit Ziegler-Katalysatoren hergestellt werden (vergleiche Abbildung 2).

Das vielseitige Verfahren erlaubt u. a. eine gezielte Steuerung der eingebauten Co-Monomere, der Stereochemie und der Molekulargewichtsverteilung. Damit einherge-

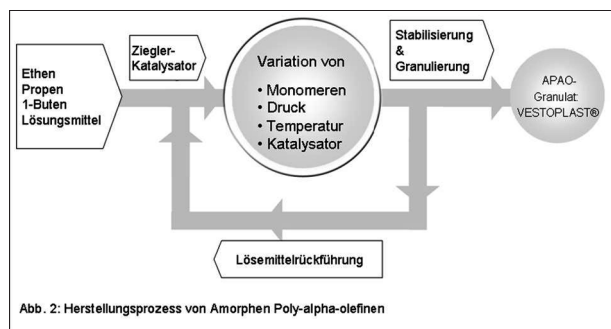


Abb. 2: Herstellungsprozess von Amorphen Poly-alpha-olefinen

hend lassen sich Polymereigenschaften wie die Schmelzviskosität, Erweichungspunkt und Härte, Kristallinität, offene Zeit und mechanische Eigenschaften variieren, so dass dem Markt eine Vielzahl von unterschiedlichen Typen für die Formulierung von thermoplastischen Klebstoffen zur Verfügung gestellt werden kann. Das Spektrum der Molgewichte [MW] der Polymere reicht dabei von 34.000 bis 118.000 g/mol. Je nach Monomeranteil wird nach propenreichen Typen (C3-Anteil > 50%) oder butenreichen Typen (C4-Anteil > 50%) unterschieden.

Maßgeblich für das Eigenschaftsprofil eines formulierten thermoplastischen Hotmelts sind die physikalischen Eigenschaften des Basispolymers. Die dem Markt zur Verfügung stehenden etwa 20 VESTOPLAST-Typen unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Erweichungstemperatur, Viskosität, Offener Zeit und Härte. Abbildung 3 gibt einen beispielhaften Einblick in das Portfolio-Spektrum hinsichtlich Härte und offener Zeit.

Hotmelts auf Basis von APAO's werden aufgrund ihrer Vielseitigkeit in diversen Industrien und Anwendungsbereichen eingesetzt. Die Anwendungen erstrecken sich von Windelverklebungen im Hygienebereich über Laminierungen und Fixierung von PP-Teilen im Verpackungsbereich, Dekorummantelungen und Kantenumklebungen in der Holzindustrie bis hin zu Matratzenverklebungen. Einen Überblick einiger Anwendungsgebiete und deren spezifischer Anforderungsprofile gibt Abbildung 4 (auf der folgenden Seite).

Thermoplastische Hotmelts auf Basis von amorphen Poly-alpha-olefinen zeichnen sich allgemein durch eine sehr gute Wärmestandfestigkeit, eine gute Haftung auf unpolaren Oberflächen und eine gute Flexibilität aus. Im Vergleich zu anderen Polymerklassen können APAO-basierte Hotmelts mit geringeren Harzanteilen formuliert werden, was diese Systeme aufgrund gegebener Harzknappheit im Markt besonders attraktiv macht.

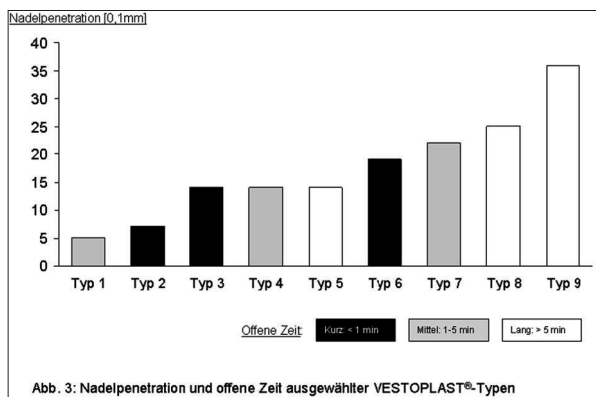


Abb. 3: Nadelpenetration und offene Zeit ausgewählter VESTOPLAST®-Typen

Wachse als ein Additiv zur Feinjustierung thermoplastischer Hotmelts

Nach Auswahl des Basispolymers werden Eigenschaftsveränderungen thermoplastischer Hotmelts durch Zusatzstoffe – sogenannte Additive - vorgenommen. Hier spielen neben Harzen auch Wachse eine bedeutende Rolle. Die Definition von „Wachs“ erfolgt eher über physikalische statt chemische Eigenschaften:

- knetbar bei 20°C, Konsistenz von hart bis brüchig,
- grob bis feinkristallin, durchscheinend bis opak,
- oberhalb von 40°C ohne Zersetzung schmelzbar,
- relativ niederviskos direkt oberhalb des Schmelzpunktes.

Man unterscheidet zwischen natürlichen und synthetischen Wachsen. Aus dem Bereich der synthetischen Wachse sind insbesondere die Fischer-Tropsch-Wachse aufgrund der ausgewogenen Kombination von hoher Kristallinität und niedriger Viskosität zur Formulierung thermoplastischer Hotmelts geeignet. So reduzieren FT-Wachse die Viskosität der Polymer-/Harzmischungen und ermöglichen somit eine hervorragende Benetzung der zu verklebenden Oberflächen.

Durch die hohe Kristallinität werden insbesondere in Verpackungsklebern die offene Zeit und die Abbindezeit soweit reduziert, dass eine schnellere und zielgenauere Produktion möglich ist. Eine Übersicht der Wirkungsweisen zur Feinjustierung thermoplastischer Hotmelts gibt Abbildung 5 (auf der folgenden Seite). Wachse aus dem Fischer-Tropsch-Prozess, die dem Markt unter dem Handelsnamen VESTOWAX® zur Verfügung gestellt werden [6], haben Molgewichte [MW] zwischen 500 und 1.000 g/mol.

Industrie	Hygiene	Verpackung	Holzverarbeitung	Product Assembly
Beispielanwendungen	Winkelverklebungen	Fixierung von PP-Teilen	Kantenverklebung	Matratzenverklebung
Anforderungsprofile	<ul style="list-style-type: none"> - Lange Offene Zeit - Niedrige Viskosität - Gute Adhäsion - Hohe Flexibilität - Niedriger Erweichungspunkt 	<ul style="list-style-type: none"> - Kurze Offene Zeit - Hohe Reißfestigkeit - Mittlere Viskosität - Gute Haftung auf PP - Mittlerer Erweichungspunkt 	<ul style="list-style-type: none"> - Hohe Anfangsfestigkeit - Kurze Offene Zeit - Hohe Wärmestandfestigkeit - Hohe Viskosität - Hoher Erweichungspunkt 	<ul style="list-style-type: none"> - Hohe Flexibilität - Lange Offene Zeit - Niedrige Viskosität - Niedrige Verarbeitungstemperatur - Gute Haftung auf Latex, Schaumstoff etc.

Abb. 4: Beispielanwendungen für APAO-Hotmelts und deren Anforderungsprofile

Weiterentwicklung: APAO's als reaktives Klebstoffsystem

Neben den rein thermoplastischen APAO's wurden auch reaktive Systeme auf Polyolefin-Basis entwickelt. Diese durch Pfropfung hergestellten silanmodifizierten, feuchtigkeithärtenden Polyolefine ermöglichen eine verbesserte Adhäsion zu polaren Substraten wie Glas und Keramik aber auch zu unvorbehandeltem Polypropylen. Darüber hinaus führt die Vernetzung auch zu einer verbesserten Kohäsion des Klebstoffes. Eine Besonderheit dieses reaktiven Hotmelts ist die Kennzeichnungsfreiheit. Da er nicht mit Isocyanaten umgesetzt wird, benötigt er keine Gefahrstoffkennzeichnung[7].

Aufgrund seiner besonderen Eigenschaften wird dieses Klebstoffsystem insbesondere empfohlen für Fensterglasabdichtungen und Solar-Zellen-Verklebungen (polare Haftung und UV-Stabilität) sowie Autoinnenraumkaschierungen mit PP (Verklebung von unbehandeltem PP möglich und Kennzeichnungsfreiheit).

Reaktive PUR-Hotmelts (RHM) auf Basis von Polyester-Polyolen

Im Gegensatz zu thermoplastischen Hotmelts härten Polyurethan-Schmelzklebstoffe nach der Abkühlung nachträglich durch Feuchteinwirkung noch chemisch aus. Es entsteht ein vernetzter Klebstoff mit hoher thermischer, mechanischer und chemischer Beständigkeit. Niedrigere Verarbeitungstemperaturen in Kombination mit einer ausgezeichneten Kohäsion und Alterungsbeständigkeit zeichnen reaktive Hotmelts aus[8].

Die Entwicklung des DYNACOLL® 7000-Portfolios[9], eine Produktreihe von maßgeschneiderten hydroxylgruppenhaltigen Polyester-Polyolen, hat die Technologie der einkomponentigen feuchtigkeithärtenden Schmelzklebstoffe bereits vor vielen Jahren maßgeblich beeinflusst. Die nach einem Baukastenprinzip kombi-

	Kristallinität	Viskosität	Schmelzpunkt	Oberflächenklebrigkeit
↑ Erhöhung ↓ Verringerung	<input checked="" type="checkbox"/> Effekt: Verringerung von offener Zeit und Abbindezeit		<input checked="" type="checkbox"/> Effekt: Erhöhte Wärmestandfestigkeit	
		<input checked="" type="checkbox"/> Effekt: Bessere Benetzung der Oberfläche		<input checked="" type="checkbox"/> Effekt: Bessere Verarbeitbarkeit

Abb. 5: Einfluss von FT-Wachsen als Additiv in Hotmelt-Formulierungen

nierbaren amorphem, flüssigen und kristallinen mittelmolekularen Copolyester ermöglichen seitdem zielgenaue Formulierungen von reaktiven PUR-Hotmelts (RHM) für die vielfältigen Anwendungen in der Kleb- und Dichtstoffindustrie.

Wie Abbildung 6 zeigt, führen die amorphen Polyester zu einer verkürzten offenen Zeit und Abbindezeit, während die flüssigen Typen die Formulierung hochflexibler Klebstoffe ermöglichen. Die kristallinen Produkte steuern das Abbindeverhalten und erhöhen die Kohäsion des Klebstoffs. Je nach Auswahl und Mischungsverhältnis von amorphen, flüssigen bzw. kristallinen Typen lassen sich die Eigenschaften der RHM's damit gezielt variieren.

Die Produktreihe der DYNACOLL® 7000- Serie umfasst aktuell mehr als 20 Polyester-Polyole unterschiedlichster Spezifikationen. Insbesondere die physikalischen Eigenschaften der Polyester wie Viskositäten, Schmelzpunkte und Glasübergangstemperaturen bestimmen dabei wesentlich das Eigenschaftsprofil des formulierten PUR-Hotmelts. Die Herstellung der feuchtigkeithärtenden Schmelzklebstoffe erfolgt in der Schmelze durch Umsetzung der Polyol-Gemische mit einem Überschuss an Diisocyanat (in der Regel MDI). Abbildung 7 zeigt beispielhaft die Bandbreite an offenen Zeiten des RHM's, aufgeteilt nach Polyester-Gruppen. Zur Bestimmung der offenen Zeit[10] werden Papierstreifen in Abhängigkeit von der Zeit auf den Klebstofffilm aufgebracht und wieder abgezogen, sobald die Oberfläche klebfrei ist. Die offene Zeit ist der Zeitpunkt, bei dem der letzte abgezogene Papierstreifen Faserausrisse zeigt. Das Spektrum der offenen Zeiten kann je nach verwendetem Polyester-Typen von weniger als einer Sekunde bis hin zu mehreren Stunden reichen.

Die auf Polyester-Polyolen basierten 1K-PUR-Hotmelts zeichnen sich darüber hinaus durch ein breites Haftungsspektrum auf vielfältigsten Substraten aus, weshalb sie Anwendung in den Füge- und Klebtechniken verschiedenster Industriezweige ihre Anwendung finden. Liegt der Fokus

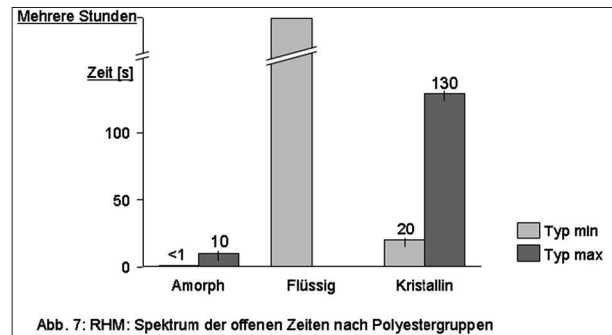


in der Holzverarbeitenden Industrie so beispielsweise auf Kantenverklebungen, Profilmantelungen und Flächenkaschierung, kommen die reaktiven Schmelzkleber in der Automobilindustrie vorrangig im Innenraum zur Verklebung unterschiedlichster Substrate vor. Weitere Anwendungsbereiche für reaktive PUR-Hotmelts sind typischerweise Buchrückenverklebungen, Sandwich Bonding im Baubereich und Verklebungen im Textilbereich wie etwa atmungsaktive Membranfolien.

Anwendungsbeispiel Flächenkaschierung: Kombination von Polyester-Polyolen mit Polyacrylaten empfohlen

Um das spezifische Anforderungsprofil einer Flächenkaschierung zu erzielen, wird eine Kombination von Polyester-Polyolen und Polyacrylaten empfohlen. Eine Flächenkaschierung verlangt sehr lange offene Zeiten zur Gewährleistung ausreichend langer Handlingzeiten bei gleichzeitig relativ kurzen Abbindezeiten. Dabei wird eine sehr gute Anfangsfestigkeit benötigt, um die oftmals großen zu verfügbaren Teile ohne mechanische Unterstützung ausreichend zu fixieren. Typische Anwendungsbereiche für Flächenkaschierungen sind Verbundplattenbauweisen von Aluminium, FRP-Platten, Schaumstoff oder Hölzern wie im Caravanbau, Wabenkernstrukturen in der Türenfertigung oder auch Faserplattenverklebungen in der Möbelindustrie. Polyacrylate modifizieren einen auf Polyester-Polyolen basierten RHM in der gewünschten Weise: Sie verringern die Viskosität, erhöhen die offene Zeit bei gleichzeitig hoher Anfangsfestigkeit. Verschiedene Typen an Polyacrylaten, die für RHM-Formulierungen empfohlen werden, werden unter dem Handelsnamen DYNACOLL® AC vermarktet.

Ausblick



Der ganze Industriezweig Chemie unterliegt seit Jahren einem grünen Wandel und stärkt mehr und mehr sein Profil als nachhaltig wirtschaftende Branche. Ressourceneffizienz gilt als einer der Wachstumstreiber der Zukunft. Die Forderung nach einem verstärkten Einsatz nachwachsender Rohstoffe in der chemischen Industrie ist spätestens mit Verabschiedung des Kyoto-Protokolls im Jahr 1997 immer lauter geworden. Für die Formulierung reaktiver PUR-Hotmelts sind diesbezüglich intensive Forschungsarbeiten betrieben worden, sodass bereits erste bio-basierte Polyester-Polyole entwickelt und unter dem Handelsnamen DYNACOLL® Terra auf den Markt gebracht werden konnten. Den Forschern ist es gelungen, auch für eine „grüne“ Produktreihe das Baukastensystem zu verfolgen: Klebstoffformulierern können momentan insgesamt sechs unterschiedliche Biopolyester zur Verfügung gestellt werden, jeweils zwei amorphe, flüssige und kristalline Typen. Trotz dieser ersten Erfolge stehen die Entwicklungsarbeiten hier noch am Anfang: die Suche nach weiteren biobasierten Monomerbausteinen geht weiter um letztendlich Polyester-Polyole mit verbesserten Eigenschaftsprofilen zu synthetisieren und neue Anwendungsfelder erschließen zu können.

Quellenangaben

- [1] 1996, Wey/Müller: Publikation VESTOPLAST® für Schmelzklebstoffe - vorteilhaft für Anwender und Umwelt, S. 2
- [2] 2007, BCC Research: Adhesives & Sealants / Joining and Fastening, S. 29 und 2009, BizAcumen: Hot Melt Adhesives – A Global Market Report, S. 4
- [3] 2009, BizAcumen: Hot Melt Adhesives – A Global Market Report, S. 24
- [4] 2005, Zeppenfeld/Grunwald: Klebstoffe in der Holz- und Möbelindustrie, S. 219
- [5] VESTOPLAST® - eingetragenes Warenzeichen von Evonik Industries AG
- [6] VESTOWAX® - eingetragenes Warenzeichen von Evonik Industries AG
- [7] 2004, Müller/Rath: Formulierung von Kleb- und Dichtstoffen, S. 218 f
- [8] 2005, Zeppenfeld/Grunwald: Klebstoffe in der Holz- und Möbelindustrie, S. 228
- [9] DYNACOLL® - eingetragenes Warenzeichen von Evonik Industries AG
- [10] Evonik interne Testmethode