



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 078 889
A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 82106853.3

(51) Int. Cl.³: D 06 M 17/00

(22) Anmeldetag: 29.07.82

(30) Priorität: 25.09.81 DE 3138187

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
18.05.83 Patentblatt 83/20

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH FR GB IT LI NL

(71) Anmelder: CHEMISCHE WERKE HÜLS AG
- RSP Patente / PB 15 - Postfach 13 20
D-4370 Marl 1(DE)

(72) Erfinder: Horlbeck, Gernot
In der Thiebrei 3
D-4358 Haltern(DE)

(72) Erfinder: Feldmann, Rainer, Dr.
Leverkusener Strasse 27
D-4370 Marl(DE)

(54) Textilschmelzkleber.

- (57) Textilschmelzkleber aus einem Gemisch von
- einem linearen, gesättigten, hochmolekularen Copolyester (75 bis 95 Mol-% Terephthalsäure, 5 bis 25 Mol-% (Iso-)Phthalsäure; 40 bis 70 Mol-% Butandiol, 30 bis 60 Mol-% andere aliphatische Diole) -
 - einem anorganischen Pulver (0,05 bis 0,5 Gew.-%; Teilchendurchmesser: 0,5 bis 3 µm) -
 - einem Erdalkalisalz einer Fettsäure (0,01 bis 0,2 Gew.-%; Teilchendurchmesser 40 bis 60 µm) -
 - gegebenenfalls üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen.

EP 0 078 889 A1

- RSP Patente -

Textilschmelzkleber

Textilschmelzkleber auf der Basis von linearen, gesättigten, hochmolekularen Copolyestern sind bekannt. Die bisher gebräuchlichen Produkte zeigen jedoch gewisse Nachteile, die ihre Anwendbarkeit auf bestimmte Arbeitsgebiete der Praxis beschränken.

So beschreibt DE-OS 19 20 432 Copolyester aus Terephthalsäure, Adipinsäure, Ethylenglykol und Butandiol-(1.4). Jedoch sind die Erweichungspunkte der Copolyester ($> 130^{\circ}\text{C}$) für wärmeempfindliche Stoffe zu hoch bzw. die Copolyester mit niedrigem Erweichungspunkt ($< 130^{\circ}\text{C}$) weisen wegen ihrer geringen Kristallinität bereits bei Raumtemperaturen eine solche Klebrigkeit auf, daß sie zum Einsatz als pulverförmige Schmelzkleber ungeeignet sind. Darüber hinaus läßt die Reinigungsbeständigkeit dieser Copolyester zu wünschen übrig.

DE-AS 24 35 863 beansprucht Copolyester aus Terephthalsäure, Isophthalsäure und/oder einer aliphatischen Dicarbonsäure und Butandiol-(1.4)/Hexandiol-(1.6)-Gemischen als Diolkomponente; die Copolyester sind u. a. durch zu niedrige Schmelzpunkte von $> 40^{\circ}\text{C}$ charakterisiert. Der Kristallisationsgrad dieser Copolyester ist zwar geringfügig größer als bei denjenigen Produkten, die in der DE-OS 19 20 432 genannt werden, jedoch ist die Kristallisationsgeschwindigkeit des unter den Bedingungen der Praxis erhaltenen Granulates so gering, daß beim Mahlen des Granulates und Klassieren des Pulvers technische Störungen durch Zusammenbacken auftreten (US-PS 4 217 426); auch ist die Lagerstabilität solcher Pulver infolge Zusammenbackens zu gering. Bei der Verarbeitung verkleben häufig die Druckwalzen der Pulverpunktmaschinen.

Zur Vermeidung der genannten Störungen schlägt US-PS
4 217 426 die Abmischung mit niedrigviskosen Polyethylen-
wachsen vor. Die Abmischung bedeutet einen zusätzlichen
Verfahrensschritt. Die Verträglichkeit der Polyethylen-
5 wachse mit den Copolyestern ist außerdem so gering, daß
selbst bei niedriger Konzentration des Polyethylenwachses
sprödes, brüchiges Material erhalten wird.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, die darge-
10 stellten Nachteile zu vermeiden.

Gelöst wurde die Aufgabe durch einen Textilschmelzkleber,
bestehend aus einem Gemisch von

15 A. einem linearen, gesättigten, hochmolekularen Copoly-
-ester, der

I. in seiner Dicarbonsäurekomponente
75 bis 95 Mol-% Terephthalsäure

und

20 5 bis 25 Mol-% Isophthalsäure
und/oder Phthalsäure

sowie

II. in seiner Diolkomponente
40 bis 70 Mol-% Butandiol-(1.4)

25 und

30 bis 60 Mol-% andere aliphatische
Diole mit 5 bis 12 C-Atomen

enthält,

wobei der Copolyester einen Schmelzpunkt im Bereich von
30 110 bis 130 °C und eine Kristallisationshalbwertszeit
- gemessen bei 50 °C - von < 7 Minuten aufweist,

B. 0,05 bis 0,5 Gew.-% eines anorganischen Pulvers mit
einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,2 bis 3 µm,

35

C. 0,01 bis 0,2 Gew.-% eines Erdalkalisalzes einer
Fettsäure mit 11 bis 18 C-Atomen und einem mittleren
Teilchendurchmesser von 40 bis 60 µm,

D. gegebenenfalls üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen,

wobei sich alle Angaben in Gew.-% auf die Komponente A. beziehen.

5

- Die Dicarbonsäurekomponente besteht bevorzugt zu 80 bis 90 Mol-% aus Terephthalsäureeinheiten.

Als andere aliphatische Diöle können z. B. Pentandiol-
10 (1.5), Octandiol-(1.8), Decandiol-(1.10) oder Dodecandiol-(1.12) sein. Bevorzugt eingesetzt wird Hexandiol-(1.6). Diese Diöle stellen vorzugsweise 35 bis 55 Mol-% der Diolkomponente.

15 Als andere aliphatische Diöle können auch Oxa- bzw. Dioxo-Alkandiole eingesetzt werden, wie z. B. Diethylenglykol (3-Oxa-pentandiol-(1.5), Dibutylenglykol (5-Oxa-nonandiol-(1.9), 3-Oxa-heptandiol-(1.7) oder 3.8-Dioxo-decandiol-(1.10). Bei dieser Gruppe von Diolen ist Dibutylenglykol
20 bevorzugt. Diese Diöle stellen vorzugsweise 50 bis 60 Mol-% der Diolkomponente.

Die Herstellung der Copolyester erfolgt analog der Poly-(butylenterephthalat)-Herstellung, wie sie beispielsweise
25 in Sorensen und Campbell, Preparative Methods of Polymer Chemistry, Interscience NY 1961, Seiten 111 bis 127, und in Kunststoffhandbuch, Band 8 (Polyester), C. Hanser Verlag München 1973, Seite 697, bzw. in Journal of Polymer Science, Part A1, 4, Seiten 1851 bis 1859 (1966), beschrieben ist.
30

Die Copolyester können auch in einem kontinuierlichen Verfahren hergestellt werden.

35 Werden freie Säuren bei der Herstellung eingesetzt, kann die Veresterung sowohl vor der Umesterung eventuell eingesetzter Dialkylester als auch während oder nach der Umesterung erfolgen.

Den Copolyestern können bereits im Verlauf der Herstellung Verarbeitungshilfsmittel, übliche Thermo- und UV-Stabilisatoren oder optische Aufheller zugegeben werden.

- 5 Die Copolyester weisen Viskositätszahlen (η) von 60 bis 75 cm³/g, vorzugsweise 63 bis 72 cm³/g, auf. Der Glasumwandlungsbereich (T_g) liegt bei 5 bis 30 °C, vorzugsweise bei 10 bis 25 °C. Ferner weisen die Copolyester eine Kristallisationshalbwertszeit ($t_{1/2}$) von < 7 Minuten, vorzugsweise < 6 Minuten, auf. Der Schmelzpunkt (T_m) der Copolyester liegt im Bereich von 110 bis 130 °C.

- Das anorganische Pulver besteht z.. B. aus Titandioxid, Talkum, Aluminiumoxid, Kieselsäure, Glimmer, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Calciumsulfat oder dergleichen, bevorzugt werden Talkum und Titandioxid eingesetzt. Der Zusatz erfolgt vorzugsweise während der Herstellung des Copolyesters. Bevorzugt wird es in Mengen von 0,1 bis 0,3 Gew.-%, bezogen auf den Copolyester (Komponente A.) eingesetzt.

- 20 Als ein Erdalkalisalz einer Fettsäure kommen z. B. die Stearate, Oleate, Palmitate oder Laurate von Magnesium, Calcium oder Barium in Frage. Bevorzugt werden Magnesium- oder Calciumstearat eingesetzt. Die Salze werden vorzugsweise in Mengen von 0,05 bis 0,15 Gew.-%, bezogen auf den Copolyester (Komponente A.) zugefügt. - Technisch vorteilhaft ist die Zugabe dieser Salze, solange der Copolyester noch in Granulat- bzw. Pelletform vorliegt. In bestimmten Fällen können die Salze auch erst dem pulverförmigen Textilschmelzkleber zugegeben werden.

Als Hilfs- und Zusatzstoffe können noch UV- und Thermo-Stabilisatoren, optische Aufheller usw. zugefügt werden.

- 35 Die Konfektionierung der Copolyester zu pulverförmigen Produkten geschieht nach bekannten Verfahren, z. B. dem Kaltmahlverfahren.

Die Korngrößenverteilung der erfindungsgemäßen Textilschmelzkleber soll beim Pastenpunktverfahren bei $< 80 \mu\text{m}$, beim Pulverpunktverfahren bei 60 bis $200 \mu\text{m}$ sowie beim Pulverstreuverfahren bei 200 bis $500 \mu\text{m}$ liegen.

5

Die in der Anmeldung angeführten Kenngrößen werden wie nachfolgend angegeben, bestimmt:

Die Viskositätszahl (η) wird an Lösungen von 0,23 g Copolyester in 100 ml eines Gemisches aus Phenol/1.1.2.2-Tetrachlorethan (Gewichtsverhältnis 60/40) bei 25°C bestimmt.

10

Als Schmelzpunkt (T_m) wird das Schmelzmaximum der Differential-Scanning-Kalorimetrie (DSC; Abkühl- bzw. Aufheizungsgeschwindigkeit: $16^\circ\text{C}/\text{Minute}$) angegeben.

15

Als Glasumwandlungsbereich (T_g) wird das Temperaturintervall in der DSC-Kurve angegeben, das sich als Differenz der Schnittpunkte der im - durch die Änderung der spezifischen Wärme verursachten - Wendepunkt angelegten Tangente mit den extrapolierten Geraden ober- und unterhalb dieses Bereiches ergibt. Zur Messung wird die auf 30°C über dem Schmelzpunkt aufgeschmolzene Probe mit $16^\circ\text{C}/\text{Minute}$ abgekühlt.

20

25

Die Kristallisationshalbwertszeit ($t_{1/2}$) wird mittels eines Differentialkalorimeters bestimmt. Die zu untersuchende Probe wird dazu aufgeschmolzen und mit $15^\circ\text{C}/\text{Minute}$ auf die Kristallisationstemperatur von 50°C abgekühlt (isotherme Kristallisation). Durch Bestimmung der Zeit, die bei dieser Temperatur bis zum Erreichen des halben Wertes der Kristallisationswärme notwendig ist, erhält man die Halbwertszeit ($t_{1/2}$).

30

35

Zur Prüfung der Haftfestigkeit, der Verklebung und der Reinigungs- und Waschbeständigkeit werden Pulver mit einer Korngrößenverteilung von 60 bis $200 \mu\text{m}$ auf einen handels-

üblichen Einlagestoff mittels einer Pulverpunktmaschine mit einem 17 mesh Raster mit einem Auflagegewicht von $20 \pm 2 \text{ g/m}^2$ aufgebracht. Auf einer Bügelpresse wird bei 130°C mit einem Preßdruck von 350 g/cm^2 mit einem

5 handelsüblichen Oberstoff verklebt. Die verklebten Teile werden dreimal bei 60°C mit einem handelsüblichen Feinwaschmittel gewaschen und dreimal mit einem üblichen chemischen Reinigungsmittel gereinigt. Die Trennfestigkeit wird nach DIN 54 310 bestimmt, wobei die Werte in

10 N/5 cm angegeben sind.

Beispiele

A. Herstellung des Schmelzklebers

5 Beispiel 1

In einem 100 l-Kessel werden 33.0 kg Dimethylterephthalat, 5.0 kg Isophthalsäure, 13.5 kg Butandiol-(1.4), 15.6 kg Pentandiol-(1.5) und 12 g Titan-tetra-isopropylat bei 150 °C
10 aufgeschmolzen und nach Zugabe von 88 g Talkum bei 190 °C im Stickstoffstrom unter Rühren um- bzw. verestert, bis die theoretische Menge an Methanol und H₂O abgespalten ist. Danach wird innerhalb einer Stunde die Reaktions-temperatur auf 250 °C erhöht und innerhalb einer weiteren
15 Stunde ein Vakuum von ≤ 1 mbar angelegt. Unter diesen Bedingungen wird die Schmelze 2 Stunden polykondensiert. Das Vakuum wird mit Stickstoff aufgehoben; anschließend wird das Produkt ausgefahren, gekühlt und granuliert. Auf das fertige Granulat wird das fettsaure Salz auf-
20 trommelt.

Tabelle 1: Zusammensetzung der Schmelzkleber (Beispiel 1 bis 8)

Beispiel	Polyesterzusammensetzung				anorg. Pulver ⁺⁺ [Gew.-%] ⁺⁺⁺	Fettsaures Salz [Gew.-%] ⁺⁺⁺	mittlerer Teilchen- durchmesser [µm]
	TS ⁺ [Mol-%]	IS ⁺ [Mol-%]	BD ⁺ [Mol-%]	aliph. Diol [Mol-%]			
1	85	15	47	Pentandiol-(1.5) 53	Talkum 0,2	Ca-Stearat 0,05	50
2	80	20	48	Hexandiol-(1.6) 52	TiO ₂ 0,15	Mg-Stearat 0,05	50
3	80	20	60	Decandiol-(1.10) 40	TiO ₂ 0,1	Ca-Palmitat 0,07	50
4	85	15	60	Dodecandiol-(1.12) 40	Talkum 0,1	Mg-Laurat 0,03	45
5	75	25	62	Diethylenglykol 38	Talkum 0,02	Ca-Stearat 0,05	40
6	87	13	50	Dibutylenglykol 50	TiO ₂ 0,2	Ba-Stearat 0,05	60
7	85	15	55	Hexandiol-(1.6) 45	TiO ₂ 0,2	Ca-Stearat 0,06	50
8	75	25	45	Hexandiol-(1.6) 55	Talkum 0,15	Ca-Stearat 0,06	50

0078889

+) TS = Terephthalsäure
IS = Isophthalsäure
PS = Phthalsäure
BD = Butandiol-(1.4)

5

++) Talkum: MIKROTALK[®] II Extra
(Norwegian Tale Deutschland GmbH)
- mittlere Teilchengröße: 0,75 µm

10

TiO₂: BAYERTITAN RFD I (Bayer AG)
- mittlere Teilchengröße: 0,25 µm

+++ Gewichtsprozent, bezogen auf den
Copolyester (Komponente A.)

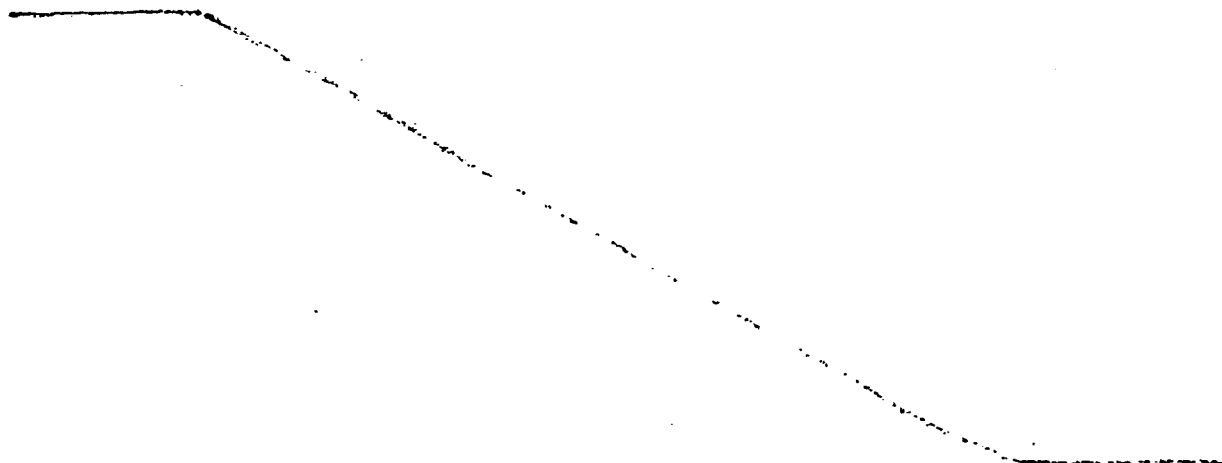
15

Tabelle 2: Kenndaten der Schmelzkleber

20

25

Beispiel	J [cm ³ /g]	T _m [°C]	T _g [°C]	t _{1/2} (50 °C) [min]
1	65	120	14 - 20	4.8
2	68	116	13 - 20	5.0
3	68	118	10 - 15	4.8
4	64	119	8 - 14	4.7
5	69	123	16 - 21	5.3
6	71	119	16 - 22	5.4
7	66	118	13 - 19	5.0
8	67	111	10 - 16	5.6



Beispiel 9

- In einem 100 l-Kessel werden 33.0 kg Dimethylterephthalat, 4.45 kg Phthalsäureanhydrid, 13.5 kg Butandiol-(1.4),
- 5 17.7 kg Hexandiol-(1.6) und 13 g Titan-tetra-isopropylat bei 150 °C aufgeschmolzen. 88 g Titandioxid werden dazu- gegeben, und das Reaktionsgemisch wird bei 200 °C im Stickstoffstrom unter Rühren um- bzw. verestert, bis die theoretische Menge an Methanol und H₂O abgespalten ist.
- 10 Danach wird innerhalb von 1.5 Stunden die Reaktions- temperatur auf 250 °C erhöht und Wasserstrahlvakuum ange- legt, innerhalb einer weiteren Stunde wird das Vakuum auf ≤ 1 mbar gebracht. Unter diesen Bedingungen wird die Schmelze 2 Stunden polykondensiert. Das Vakuum wird mit
- 15 Stickstoff aufgehoben, anschließend wird der Copolyester ausgefahren, gekühlt und granuliert. Auf das fertige Granulat wird das fettsaure Salz aufgetrommelt.

Tabelle 3: Zusammensetzung der Schmelzkleber (Beispiel 9 bis 13 und A bis C)

Beispiel	Polyesterzusammensetzung			anorg. Pulver ⁺ [Gew.-%] ⁺	Fettsaures Salz [Gew.-%] ⁺	mittlerer Teilchen- durchmesser [µm]
	TS ⁺ [Mol-%]	PS ⁺ [Mol-%]	BD ⁺ [Mol-%]	aliph. Diol [Mol-%]		
9	85	15	48	Hexandiol-(1.6) 52	Ca-Stearat 0,05	50
10	80	20	50	Hexandiol-(1.6) 50	Ca-Stearat 0,07	50
11	88	12	55	Hexandiol-(1.6) 45	Mg-Stearat 0,05	50
12	88	12	60	Decandiol-(1.10) 40	Mg-Stearat 0,07	50
13	78	22	65	Dodecandiol-(1.12) 35	Ca-Stearat 0,08	40
A	60	40 ⁺⁺	50	Ethylenglykol 50	-	-
B	75	25 ⁺⁺	25	Ethylenglykol 75	-	-
C	70	30 ⁺⁺⁺	50	Hexandiol-(1.6)	-	-

+) Erläuterungen s. Anmerkungen Tabelle 1 ++ Adipinsäure +++ Isophthalsäure

0078889

Tabelle 4: Kenndaten der Schmelzkleber

Beispiel	J [cm ³ /g]	T _m [°C]	T _g [°C]	t _{1/2} (50 °C) [min]
9	68	113	10 - 17	6.3
10	65	110	11 - 16	6.5
11	65	117	12 - 18	5.4
12	70	125	12 - 20	4.8
13	64	120	9 - 15	5.1
A	82	135	-	-
B	82	125	-	-
C	80	90	19	-

B. Anwendungstechnische Eigenschaften der Schmelzkleber

Die Prüfung der Klassierbarkeit des Granulates, der
 20 Verarbeitbarkeit des Pulvers und der Trennfestigkeit
 der Stoffverklebung ergab die in Tabelle 5 zusammen-
 gestellten Ergebnisse.

Die Vergleichsbeispiele zeigen, daß nach der DE-OS
 25 19 20 432 (Beispiel 4 bzw. 3) hergestellte Schmelzkleber
 mit Schmelzbereichen über 130 °C nicht mehr befriedigend
 fixierbar sind. Bei niedrigeren Schmelzpunkten (< 130 °C)
 backen die Granulate so stark zusammen, daß sie nicht mehr
 klassierbar sind (Beispiel A und B). Nach der DE-AS
 30 24 35 863 (Tabelle 3) hergestellte Granulate lassen sich
 zwar noch vermahlen und klassieren, die Pulver backen
 jedoch bei Raumtemperatur schon zusammen und verkleben
 die Gravuren auf der Walze der Pulverpunktmaschine (Bei-
 spiel C). Außerdem sind die erhaltenen Trennfestigkeits-
 35 werte niedrig.

Tabelle 5: Anwendungstechnische Eigenschaften

Beispiel	klassierbar	Verarbeitbarkeit des Pulvers	Trennfestigkeit $\angle N/5 \text{ cm}^2$	
			unbehandelt	nach Wäsche nach Reinigung
A	ja	befriedigend	5.0	o. H. +)
B	nein (klumpt)	schlecht	7.0	6.0
C	ja	schlecht, Verklebung der Gravur	6.5	6.0
1	ja	gut	12.5	12.0
2	ja	gut	14.0	12.5
3	ja	gut	13.0	12.0
4	ja	gut	12.5	11.0
5	ja	gut	11.0	12.0
6	ja	gut	10.0	9.0
7	ja	gut	13.5	8.0
8	ja	gut	10.0	12.0
9	ja	gut	15.0	9.0
10	ja	gut	15.0	12.0
11	ja	gut	11.5	10.0
12	ja	gut	10.5	10.0
13	ja	gut	11.5	10.5

+) o. H. = ohne Haftung

Patentanspruch:

Textilschmelzkleber, bestehend aus einem Gemisch von

- 5 A. einem linearen, gesättigten, hochmolekularen Copoly-
ester, der
- I. in seiner Dicarbonsäurekomponente
75 bis 95 Mol-% Terephthalsäure
und
10 5 bis 25 Mol-% Isophthalsäure
und/oder Phthalsäure
- sowie
- II. in seiner Diolkomponente
40 bis 70 Mol-% Butandiol-(1.4)
15 und
30 bis 60 Mol-% andere aliphatische
Diole mit 5 bis 12 C-Atomen
- enthält,
wobei der Copolyester einen Schmelzpunkt im Bereich von
20 110 bis 130 °C und eine Kristallisationshalbwertszeit
- gemessen bei 50 °C - von < 7 Minuten aufweist,
- B. 0,05 bis 0,5 Gew.-% eines anorganischen Pulvers mit
einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,2 bis 3 µm,
25
- C. 0,01 bis 0,2 Gew.-% eines Erdalkalisalzes einer
Fettsäure mit 11 bis 18 C-Atomen und einem mittleren
Teilchendurchmesser von 40 bis 60 µm,
- 30 D. gegebenenfalls üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen,
- wobei sich alle Angaben in Gew.-% auf die Komponente A.
beziehen.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
A	FR-A-1 333 994 (COMP. DE PRODUITS CHIMIQUES BOSTON) * Insgesamt *	1	D 06 M 17/00
D, A	DE-A-2 435 863 (DYNAMIT NOBEL) * Ansprüche *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
			D 06 M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 25-02-1983	Prüfer HELLEMANS W.J.R.
<div>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</div> <div>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mchtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</div> <div>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</div>			