



(10) **DE 10 2017 107 539 B4** 2021.07.22

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2017 107 539.9**
(22) Anmeldetag: **07.04.2017**
(43) Offenlegungstag: **11.10.2018**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **22.07.2021**

(51) Int Cl.: **C09J 103/04 (2006.01)**
C09J 191/00 (2006.01)
C09J 193/00 (2006.01)
C09J 193/04 (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:
**Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden
e.V., 01069 Dresden, DE**

(74) Vertreter:
**Rauschenbach Patentanwälte
Partnerschaftsgesellschaft mbB, 01187 Dresden,
DE**

(72) Erfinder:
**Butwilowski, Wladimir, 01445 Radebeul, DE;
Lehmann, Dieter, 01640 Coswig, DE; Schwarz,
Simona, 01468 Moritzburg, DE; Haufe, Sandra,
01159 Dresden, DE**

(56) Ermittelte Stand der Technik:
US 5 312 850 A

(54) Bezeichnung: **BIOBASIERTE SCHMELZKLEBSTOFFE UND VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG**

(57) Hauptanspruch: Biobasierte Schmelzklebstoffe, mindestens bestehend

- aus 10 bis 90 Ma.-% einer thermoplastischen Stärke und aus 80 bis 1 Ma.-% eines Bioharzes und aus 30 bis 1 Ma.-% eines Bioöles oder
- aus 70 bis 99 Ma.-% einer thermoplastischen Stärke und aus 30 bis 1 Ma.-% eines Bioöles oder
- aus 20 bis 99 Ma.-% einer thermoplastischen Stärke und aus 80 bis 1 Ma.-% eines Bioharzes, wobei als thermoplastische Stärke Materialien mit einem Schmelzindex MFI von > 10 g/10 min (170 °C / 2,16 kg) vorhanden sind, und wobei die biobasierten Schmelzklebstoffe vollständig aus biologisch abbaubaren und nachwachsenden Rohstoffen hergestellten Bestandteilen bestehen.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Chemie und betrifft biobasierte Schmelzklebstoffe, wie sie beispielsweise in der Verpackungsindustrie, bei der Buch- und Broschürenherstellung, in der Holz- und Möbelindustrie, Schuhindustrie, Elektrotechnik oder in der Textilindustrie zum Einsatz kommen können, sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

[0002] Der Verpackungsmarkt ist ein stetig wachsender Markt, in dem Papierprodukte eine zentrale Rolle spielen. Zunehmend erfüllen diese den Anspruch, eine ökologisch sinnvolle Alternative für Kunststoffe zu sein. Einen solchen Anspruch könnten sie künftig unterstreichen, wenn auch die in ihrem Herstellungsprozess im großen Umfang eingesetzten, meist unverzichtbaren Klebstoffe auf nachwachsenden Rohstoffen basieren würden.

[0003] Seit der Entwicklung thermoplastischer Stärke (TPS) gibt es Bestrebungen, Stärke und kohlenhydratbasierte Polymere für Schmelzklebstoffe (Hotmelt-Klebstoffe) zu verwenden. Solche Produkte sind in zahlreichen Veröffentlichungen und Patenten beschrieben. Sie haben den Markteintritt aber bis heute nicht geschafft.

[0004] Ein wichtiger Vertreter papier- und kartonbasierter Verpackungen ist die Faltschachtel. Zu ihrer Herstellung werden spezielle Papier- und Kartonqualitäten bedruckt, gegebenenfalls veredelt, gestanzt, gerillt, aufgerichtet und zuletzt verklebt.

[0005] Eine Faltschachtel kann dabei alle wesentlichen Funktionen von Verpackungen erfüllen, insbesondere auch eine Marketingfunktion. Faltschachteln erreichen in Deutschland ein Marktvolumen von ca. 9 Milliarden EUR mit steigender Tendenz.

[0006] In Kartonverpackungen spielt der Einsatz von Altpapier eine große Rolle. Dadurch können Verpackungskartons mit unterschiedlichen Problemstoffen belastet werden. Insbesondere führen Mineralölbestandteile aus Druckfarben zu Problemen bei der Verpackung von Lebensmitteln, da sie gesundheitsgefährdend sein können. Schmelzklebstoffe, die häufig mineralölbasierte Paraffine enthalten, können in der lebensmittelrechtlichen Überwachung von Verpackungen eine Mineralölbelastung.

[0007] Schmelzklebstoffe werden durch Wärmezufuhr verflüssigt und dann auf die Fügeteile aufgetragen. Sie zeichnen sich dadurch aus, dass sie frei von Lösemitteln oder Wasser sind und durch ihre thermoplastische Eigenschaft physikalisch abbinden. Durch die universellen Einsatzgebiete müssen die Schmelzklebstoffe spezielle Anforderungen erfüllen, so dass in keinem Fall von universellen Rohstoffen oder Rezepturen ausgegangen werden kann. Beispielswei-

se hat die Holzwerkstoffindustrie im Bereich der konstruktiven Verklebungen insbesondere die Langzeitfestigkeit unter hoher Belastung im Fokus, die in der Regel nur über vernetzte Systeme zu erreichen ist. In der Buchbinderei sind vor allem hohe Beständigkeit gegen dynamischen Lastwechsel sowie geringe Migrationsneigung von Bedeutung.

[0008] Erdölbasierte Schmelzklebstoffe im Bereich der Kartonverpackungen bestehen im Wesentlichen aus den Hauptkomponenten Basispolymer, Harzen sowie Wachsen. Als Basispolymere werden hauptsächlich Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, Polyethylen-Block-Copolymere und Polyurethane sowie für Gummierschmelzklebstoffe auch Polyvinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymer eingesetzt. Zur Einstellung der Verarbeitungseigenschaften werden Kolophoniumderivate oder Kohlenwasserstoff-Harze sowie Paraffin-, Fischer-Tropsch- oder PE-Wachse zugesetzt.

[0009] Als ebenfalls geeignete Basispolymere sind auch Stärkeester bekannt, wobei dafür vollkommen neue Rezepturen für Schmelzklebstoffe erforderlich sind.

[0010] Stärke ist ein natürliches Polysaccharid, wie Cellulose oder Chitosan und ist als Rohstoff in großen Mengen verfügbar und aus nachwachsenden Rohstoffen herstellbar. Stärke besitzt für den Einsatz in Schmelzklebstoffen positive Eigenschaften, wie Klebstoffeigenschaften und die Möglichkeit der thermoplastischen Modifizierbarkeit, jedoch hat Stärke für Schmelzklebstoffe auch die deutlichen Nachteile einer hohen Sprödigkeit und Wasserempfindlichkeit.

[0011] Die thermoplastische Modifizierung von Stärke kann beispielsweise durch den Zusatz von Glycerin, Paraffin, Sorbitol und/oder Chitosan realisiert werden, je nach möglichem Einsatzgebiet der thermoplastischen Stärke (TPS).

[0012] Aus der DE 10 2011 005849 A1 ist ein Verfahren zur Herstellung eines Klebers bekannt, bei dem Cellulose in einer Salzschnmelze aufgelöst und mit einer aktivierten Fettsäure zur Reaktion gebracht wird, so dass ein Celluloseester entsteht.

[0013] Weiter ist aus der WO 9925756 A1 ist eine Komponente zur Herstellung von Polymermischungen auf der Basis von Stärke und ein Verfahren zur Herstellung der Komponente bekannt, bei dem die Komponente zur Herstellung von thermoplastisch verformbaren, gut wasserformbeständigen, biologisch abbaubaren und hellen Polymermischungen auf der Basis von Stärke, deren Wasserformbeständigkeit und biologische Abbaubarkeit einstellbar ist, und die zur Herstellung von Folien, Halbzeugen oder Fertigprodukten eingesetzt werden kann. Die Her-

stellung der Komponente erfolgt aus Polyvinylacetat und Alkali-Silikat. Eine Suspension aus Polyvinylacetat wird in Gegenwart katalytischer Zusätze, wie insbesondere Glycerol, im Batch-Prozess durch Zugabe des Alkali-Silikats und von Hydroxiden bei hohen Temperaturen hydrolysiert und verseift. Es entstehen Organosilikat-Produkte großer Homogenität und Feinheit. Geringe Zusätze dieser Komponente wirken positiv auf die Phasenverträglichkeit der hydrophilen Stärke.

[0014] Ebenfalls aus der WO 2013/100301 A1 ist ein stärke-basierter Schmelzkleber, der aus 25 bis 55 Gew.-% Stärke besteht, wobei weiter 20 bis 150 Gewichtsteile eines Ethylvinylacetats (EVA) als thermoplastisches Polymer bezogen auf 100 Gewichtsteile Stärke, 25 bis 125 Gewichtsteile eines Klebrigkeitsvermittlers, wie hydriertes Kohlenwasserstoff-Harz, bezogen auf 100 Gewichtsteile Stärke, 10 bis 40 Gewichtsteile eines Weichmachers, wie Pentaerythritol bezogen auf 100 Gewichtsteile Stärke, und 0, 1 bis 10 Gewichtsteile Polyacrylamid als Haftvermittler bezogen auf 100 Gewichtsteile Stärke, vorhanden sind.

[0015] Weiterhin ist aus der US 5 312 850 A ein Polyactide und Stärke enthaltender Schmelzklebstoff bekannt, der 20 bis 98 Gew.-% Polyactid und 2 bis 80 Gew.-% eines polaren Klebstoffs enthält, wobei 0 bis 50 Gew.-% Plastifizierer, 0 bis 20 Gew.-% modifizierte Stärke, 0 bis 30 Gew.-% Wachsverdünner und 0 bis 3 Gew.-% Stabilisierer vorhanden sein können.

[0016] Nachteilig bei den bekannten Lösungen des Standes der Technik ist, dass noch kein vollständig biobasierter Schmelzklebstoff vorhanden ist, der die den jeweiligen Anforderungen entsprechende Kriterien in ausreichendem Maße erfüllt. Ebenso ist ihre Herstellung oft zeitaufwändig und umständlich.

[0017] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, biobasierte Schmelzklebstoffe anzugeben, die vollständig aus biologisch abbaubaren und nachwachsenden Rohstoffen hergestellten Bestandteilen bestehen und die eine gute Verarbeitbarkeit und Klebwirkung insbesondere für Papierprodukte aufweisen, und ein einfaches und kostengünstiges Verfahren zu ihrer Herstellung anzugeben.

[0018] Die Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen angegebene Erfindung gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen sind Gegenstand der Unteransprüche.

[0019] Die erfindungsgemäßen biobasierten Schmelzklebstoffe bestehen mindestens

- aus 10 bis 90 Ma.-% einer thermoplastischen Stärke und aus 80 bis 1 Ma.-% eines Bioharzes und aus 30 bis 1 Ma.-% eines Bioöles

oder

- aus 70 bis 99 Ma.-% einer thermoplastischen Stärke und aus 30 bis 1 Ma.-% eines Bioöles

oder

- aus 20 bis 99 Ma.-% einer thermoplastischen Stärke und aus 80 bis 1 Ma.-% eines Bioharzes,

wobei als thermoplastische Stärke Materialien mit einem Schmelzindex MFI von > 10 g / 10 min (170 °C / 2,16 kg) vorhanden sind, und wobei die biobasierten Schmelzklebstoffe vollständig aus biologisch abbaubaren und nachwachsenden Rohstoffen hergestellten Bestandteilen bestehen.

[0020] Weiterhin vorteilhafterweise ist 20 bis 80 Ma.-% an thermoplastischer Stärke vorhanden.

[0021] Ebenfalls vorteilhafterweise sind als Bioharz Kolophonium, Dammar, Mastix, Balsam, Sandarak und/oder Copal vorhanden.

[0022] Und auch vorteilhafterweise sind 70 bis 5 Ma.-% an Bioharz vorhanden.

[0023] Vorteilhaft ist es auch, wenn als Bioöl native Öle mit Anteilen an olefinisch ungesättigten Doppelbindungen, wie Rizinusöl und/oder Leinöl, vorhanden sind, wobei vorteilhafterweise diese Öle in modifizierter Form als epoxidierte und/oder sulfatierte Derivate vorhanden sind.

[0024] Weiterhin vorteilhaft ist es, wenn 25 bis 5 Ma.-% an Bioöl vorhanden sind.

[0025] Ebenfalls vorteilhaft ist es, wenn weitere biologisch basierte Zusätze, Zusatz- und Hilfsstoffe in Anteilen von 0 bis 40 Ma.-% vorhanden sind.

[0026] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung biobasierter Schmelzklebstoffe werden - 10 bis 90 Ma.-% einer thermoplastischen Stärke mit einem Schmelzindex MFI von > 10 g / 10 min (170 °C / 2,16 kg) und 80 bis 1 Ma.-% eines Bioharzes und 30 bis 1 Ma.-% eines Bioöles oder

- 70 bis 99 Ma.-% einer thermoplastischen Stärke mit einem Schmelzindex MFI von > 10 g / 10 min (170 °C / 2,16 kg) und aus 30 bis 1 Ma.-% eines Bioöles

oder

- 20 bis 99 Ma.-% einer thermoplastischen Stärke mit einem Schmelzindex MFI von > 10 g / 10 min (170 °C / 2,16 kg) und aus 80 bis 1 Ma.-% eines Bioharzes,

wobei die Bestandteile vollständig aus biologisch abbaubaren und nachwachsenden Rohstoffen hergestellt sind, in einem Mischer unter Schereinwirkung

bei Temperaturen von 140 bis 190 °C und innerhalb von 3 bis 150 min gemischt, wobei zuerst thermoplastische Stärke zugegeben und nachfolgend Bioöl und/oder Bioharz zugegeben werden, und wobei bei Einsatz zuerst einer thermoplastischen Stärke und eines Bioöls unter Schereinwirkung bei Temperaturen von 140 bis 190 °C innerhalb von 3 bis 150 min und anschließend innerhalb von 10 min nach Mischung der thermoplastischen Stärke und des Bioöls mindestens noch 80 bis 1 Ma.-% Bioharz zugegeben und mindestens noch 3 bis 120 min gemischt werden, und alle Mischungen nachfolgend abgekühlt werden.

[0027] Vorteilhafterweise werden 20 bis 80 Ma.-% einer thermoplastischen Stärke und 25 bis 5 Ma.-% eines Bioöls und 70 bis 5 Ma.-% Bioharz zugegeben und gemischt.

[0028] Und auch vorteilhafterweise werden als Mischer mit Schereinwirkung ein Rührkessel mit Zahnscheibenrührer (Disperser) und/oder ein Knetter und/oder Zwei- oder Mehrwellen-Extruder eingesetzt.

[0029] Mit der vorliegenden Erfindung wird es erstmals möglich biobasierte Schmelzklebstoffe anzugeben, die vollständig aus biologisch abbaubaren und nachwachsenden Rohstoffen hergestellten Bestandteilen bestehen und die eine gute Verarbeitbarkeit und Klebwirkung insbesondere für Papierprodukte aufweisen und ein einfaches und kostengünstiges Verfahren zu ihrer Herstellung anzugeben.

[0030] Erreicht wird dies durch biobasierte Schmelzklebstoffe, die ausschließlich aus biobasierten Ausgangsstoffen hergestellt worden sind. Die biobasierten Schmelzkleber können aus unterschiedlichen nativen thermoplastischen Stärken, Bioharzen und Bioölen in der Kombination thermoplastische Stärke-Bioharz-Bioöl, thermoplastische Stärke-Bioharz und thermoplastische Stärke-Bioöl hergestellt werden, dabei können sie sehr unterschiedliche Klebeigenschaften besitzen und ganz verschiedene technische Anforderungen erfüllen.

[0031] Stärke allgemein sind organische Verbindungen, die ein Polysaccharid der allgemeinen Formel $(C_6H_{10}O_5)_n$, das aus α -D-Glukose-Einheiten besteht, darstellt und meist aus 20 - 30 % Amylose und 70 - 80 % Amylopektin aufgebaut ist. Thermoplastische Stärke ist ein thermoplastisches Biopolymer, bei dem die Stärkekörner destrukturiert sind (Wikipedia, Stichwort thermoplastische Stärke).

[0032] Bioöle sind in der Regel Pflanzenöle, die Ester des Glycerols mit Fettsäuren sind, sogenannte Triglyceride. Je nach Anteil an ungesättigten Fettsäuren werden trockene, halbtrockene und nicht trockene Öle unterschieden. Bei den trockenen Ölen wird

zwischen Isolenölen mit isolierten Doppelbindungen und Konjungenölen mit konjugierten Doppelbindungen unterschieden. Isolenöle sind beispielsweise Leinöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl, Distelöl, Rapsöl, Fischöl. Konjugierte Öle sind beispielsweise Tungöl, Oiticicaöl, Rizinusöl.

[0033] Bioharze sind je nach Temperatur und Alter mehr oder weniger flüssige Produkte, die sich aus verschiedenen organischen Stoffen zusammensetzen. In natürlicher Form werden Harze als Naturharze von Tieren und Pflanzen abgesondert. Diese Harze enthalten überwiegend Harzsäuren, die zu den Carbonsäuren zählen. Frische Harze enthalten oft flüchtige und aromatische Verbindungen, die nach dem Verdunsten dazu führen, dass das Harz zäher und härter wird. Daneben führen Polymerisations-, Vernetzungs- und Oxidationsreaktionen zum Erstarren der Ausscheidung.

[0034] Diese erfindungsgemäßen Schmelzklebstoffe bestehen mindestens aus 10 bis 90 Ma.-% einer thermoplastischen Stärke und aus 80 bis 1 Ma.-% eines Bioharzes und aus 30 bis 1 Ma.-% eines Bioöles oder aus 70 bis 99 Ma.-% einer thermoplastischen Stärke und aus 30 bis 1 Ma.-% eines Bioöles oder aus 20 bis 99 Ma.-% einer thermoplastischen Stärke und aus 80 bis 1 Ma.-% eines Bioharzes.

[0035] Die hergestellten Bestandteile der erfindungsgemäßen biobasierten Schmelzklebstoffe bestehen vollständig aus biologisch abbaubaren und nachwachsenden Rohstoffen.

[0036] Die Klebeigenschaften von thermoplastischen Stärken sind nicht ausreichend. Deshalb sind thermoplastische Stärken allein aufgrund der hohen Schmelzviskosität, der schwierigen Verarbeitbarkeit und auch hinsichtlich der Langzeitwirkung als Kleber nicht geeignet, um für die industrielle Anwendung als Schmelzklebstoff eingesetzt zu werden.

[0037] Zur Verbesserung der rheologischen Eigenschaften der thermoplastischen Stärke werden Bioöle als Weichmacher hinzugegeben, ebenso wie Bioharze, die als Plastifizierer das Fließ- und Verarbeitungsverhalten der thermoplastischen Stärke verbessern und gleichzeitig auch die Klebwirkung erhöhen.

[0038] Mit der thermoplastischen Stärke werden die mechanische Stabilität und die Komponentenbindung in den Gemischen erreicht. Als thermoplastische Stärke werden Produkte als Basismaterial mit einem Schmelzindex MFI von $> 10 \text{ g} / 10 \text{ min}$ ($170 \text{ °C} / 2,16 \text{ kg}$) eingesetzt. Vorteilhafterweise können diese eine Viskosität von $< 850 \text{ Pas}$ (bei 170 °C und einer Frequenz von $10 / \text{s}$), von $< 270 \text{ Pas}$ (bei 170 °C und einer Frequenz von $100 / \text{s}$) und von $< 110 \text{ Pas}$ (bei 170 °C und einer Frequenz von $1000 / \text{s}$) in vorteilhaften Bereichen von 20 bis 80 Ma.-% aufweisen, wie

dies beispielsweise bei SOLANYL C1201 vorhanden ist.

[0039] Mit Bioharzen können die technisch optimale Viskosität und die Klebkraft eingestellt werden. Als Bioharze können beispielsweise Kolophonium in vorteilhaften Bereichen von 10 bis 70 Ma.-% vorhanden sein.

[0040] Bioöle werden als Weichmacher und Klebkraftverstärker eingesetzt. Als Bioöle können das Rizinusöl und/oder epoxidierte und/oder oxidierte native Öle wie Leinöl, Sonnenblumenöl und Rapsöl sowie deren Derivate und vorteilhafterweise das sulfatierte Rizinusöl in vorteilhaften Bereichen von 5 bis 25 Ma.-% vorhanden sein.

[0041] Diese und weitere biologisch basierten Zusätze, Zusatz- und Hilfsstoffe wie beispielsweise Glycerin, Chitosan, Wachs und/oder anorganische Zusätze, Zusatz- und Hilfsstoffe wie beispielsweise Titandioxid, Aerosil verbessern die Umweltverträglichkeit in der Herstellung und Anwendung dieser Schmelzkleb- und Klebmittelmischungen und wirken gleichzeitig kostenreduzierend. Damit lassen sich umweltgerechte und umweltschonende Schmelzkleber herstellen, die biologisch abbaubar sind.

[0042] Hergestellt werden die erfindungsgemäßen Schmelzklebstoffe, indem dem 10 bis 90 Ma.-% einer thermoplastischen Stärke mit einem Schmelzindex MFI von $> 10 \text{ g} / 10 \text{ min}$ ($170 \text{ °C} / 2,16 \text{ kg}$) und 80 bis 1 Ma.-% eines Bioharzes und 30 bis 1 Ma.-% eines Bioöles oder 70 bis 99 Ma.-% einer thermoplastischen Stärke mit einem Schmelzindex MFI von $> 10 \text{ g} / 10 \text{ min}$ ($170 \text{ °C} / 2,16 \text{ kg}$) und aus 30 bis 1 Ma.-% eines Bioöles oder 20 bis 99 Ma.-% einer thermoplastischen Stärke mit einem Schmelzindex MFI von $> 10 \text{ g} / 10 \text{ min}$ ($170 \text{ °C} / 2,16 \text{ kg}$) und aus 80 bis 1 Ma.-% eines Bioharzes in einem Mischer unter Schereinwirkung bei Temperaturen von 140 bis 190 °C und innerhalb von 3 bis 150 min gemischt werden, wobei die Bestandteile vollständig aus biologisch abbaubaren und nachwachsenden Rohstoffen hergestellt sind, und wobei zuerst thermoplastische Stärke zugegeben und nachfolgend Bioöl und/oder Bioharz zugegeben werden, und wobei bei Einsatz zuerst einer thermoplastischen Stärke und eines Bioöls unter Schereinwirkung bei Temperaturen von 140 bis 190 °C und innerhalb von 3 bis 150 min, anschließend innerhalb von 10 min nach Mischung der thermoplastischen Stärke und des Bioöls mindestens noch 80 bis 1 Ma.-% Bioharz zugegeben und mindestens noch 3 bis 120 min gemischt werden, und alle Mischungen nachfolgend abgekühlt werden.

[0043] Die Zusammensetzung aus thermoplastischer Stärke und Bioöl und/oder Bioharz wird so kombiniert, dass eine Komplexe Viskosität bei einer Temperatur von 150 °C bei $< 10^2 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ und vorzugswei-

se $< 10^1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ liegt. Da diese Viskositätseinstellung vor allem von der Ausgangsviskosität des Basismaterials (thermoplastische Stärke) abhängig ist, lässt sich dies für den Fachmann in wenigen Versuchen einstellen. Ferner hängen die Mischzeiten stark von der Misch- und Scherwirkung der(des) eingesetzten (Misch-)Aggregate(s) ab und können vom Fachmann ebenso in wenigen Versuchen angepasst und optimiert werden.

[0044] Biologisch basierte Zusätze, Zusatz- und Hilfsstoffe wie beispielsweise die organischen Stoffe Glycerin, Chitosan, Wachs und/oder anorganische Stoffe wie beispielsweise Titandioxid, Aerosil in Anteilen von 0 bis 40 Ma.-% können weiterhin vorteilhafterweise zur Mischung von thermoplastischer Stärke und Bioöl oder zur Mischung aller drei Komponenten zugegeben werden.

[0045] Es ist besonders vorteilhaft, wenn erst die thermoplastische Stärke und das Bioöl gemischt und nachfolgend das Bioharz zugegeben wird, wobei die Mischung in einem Mischer unter Schereinwirkung, vorteilhafterweise in einem Knet- oder Rührkessel oder Extruder, durchgeführt wird.

[0046] Im Falle eines Zweikomponentengemisches muss immer thermoplastische Stärke vorhanden sein, die auch zuerst in den Mischer gegeben wird und nachfolgend oder gleichzeitig Bioöl oder Bioharz.

[0047] Um eine umweltgerechte und -schonende Anwendung der biobasierten Schmelzkleber zu erzielen, sind nicht nur die Klebstoffe für die heutige Applikationstechnik zu optimieren, sondern auch die Applikationstechnik muss weiterentwickelt und auf bestimmte Arten und Klebeigenschaften von Schmelzklebern angepasst werden. Damit können derartige Schmelzklebstoffe auch für die Handarbeiten eingesetzt werden.

[0048] Nachfolgend wird die Erfindung an mehreren Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiel 1

[0049] In einen 100 ml Rundkolben mit Rührer werden 32 g SOLANYL C1201 (MFI von $20 \text{ g} / 10 \text{ min}$ ($170 \text{ °C} / 2,16 \text{ kg}$)), 2 g sulfatiertes Rizinusöl und 14 g Kolophonium gegeben und unter Rühren auf 170 °C mittels Ölbad erwärmt. Nach 120 Minuten ist eine homogene Schmelze entstanden.

[0050] Schmelze wurde mittels Spatel auf einen unbeschichteten Pappstreifen aufgetragen und breitgestrichen. Sofort danach wird ein zweiter Pappstreifen mit einer beschichteten Oberfläche als Referenz aufgedrückt. Nach dem Abkühlen war ein stabiler Verbund entstanden, bei dem im Schältest die Oberfläche der Pappstreifen einen Faserriss aufwies. Eine

Delamination zwischen den Pappstreifen und dem Kleber war nicht nachweisbar.

[0051] In einem Ares-Rheometer (TA Instruments) wurde die Viskosität der Mischung bei 150 °C mit 40 Pas bei einer Frequenz von 10 rad/s bestimmt.

Beispiel 2

[0052] In einem beheizten 60 ccm Knetter werden bei 150 °C und 100 rpm 45 g SOLANYL C1201 (MFI von 20 g/10 min (170 °C / 2,16 kg) aufgeschmolzen und nach 3 Minuten werden zu dieser Schmelze 15 g Kolophonium und 2 ml sulfatiertes Rizinusöl zugegeben. Die Mischung wird noch 5 Minuten homogenisiert. Der Versuch wird beendet, die Schmelze entnommen und nach dem Abkühlen in eine PE-Flasche abgefüllt.

[0053] Schmelze aus dem geöffneten Knetter wurde mittels Spatel auf einen unbeschichteten Pappstreifen aufgetragen und breitgestrichen. Sofort danach wird ein zweiter Pappstreifen mit einer beschichteten Oberfläche als Referenz aufgepresst. Nach dem Abkühlen war ein stabiler Verbund entstanden, bei dem im Schältest die Oberfläche der Pappstreifen einen Faserriss aufwies. Eine Delamination zwischen den Pappstreifen und dem Kleber war nicht nachweisbar.

[0054] In einem Ares-Rheometer (TA Instruments) wurde die Viskosität der Mischung bei 150 °C mit 32 Pas bei einer Frequenz von 10 rad/s bestimmt.

Patentansprüche

1. Biobasierte Schmelzklebstoffe, mindestens bestehend

- aus 10 bis 90 Ma.-% einer thermoplastischen Stärke und aus 80 bis 1 Ma.-% eines Bioharzes und aus 30 bis 1 Ma.-% eines Bioöles oder
- aus 70 bis 99 Ma.-% einer thermoplastischen Stärke und aus 30 bis 1 Ma.-% eines Bioöles oder
- aus 20 bis 99 Ma.-% einer thermoplastischen Stärke und aus 80 bis 1 Ma.-% eines Bioharzes, wobei als thermoplastische Stärke Materialien mit einem Schmelzindex MFI von > 10 g/10 min (170 °C / 2,16 kg) vorhanden sind, und wobei die biobasierten Schmelzklebstoffe vollständig aus biologisch abbaubaren und nachwachsenden Rohstoffen hergestellten Bestandteilen bestehen.

2. Biobasierte Schmelzklebstoffe nach Anspruch 1, bei denen 20 bis 80 Ma.-% an thermoplastischer Stärke vorhanden ist.

3. Biobasierte Schmelzklebstoffe nach Anspruch 1, bei denen als Bioharz Kolophonium, Dammar, Mastix, Balsam, Sandarak und/oder Copal vorhanden sind.

4. Biobasierte Schmelzklebstoffe nach Anspruch 1, bei denen 70 bis 5 Ma.-% an Bioharz vorhanden sind.

5. Biobasierte Schmelzklebstoffe nach Anspruch 1, bei denen als Bioöl native Öle mit Anteilen an olefinisch ungesättigten Doppelbindungen, wie Rizinusöl und/oder Leinöl, vorhanden sind, wobei vorteilhafterweise diese Öle in modifizierter Form als epoxidierte und/oder sulfatierte Derivate vorhanden sind.

6. Biobasierte Schmelzklebstoffe nach Anspruch 1, bei denen 25 bis 5 Ma.-% an Bioöl vorhanden sind.

7. Biobasierte Schmelzklebstoffe nach Anspruch 1, bei denen weitere biologisch basierte Zusätze, Zusatz- und Hilfsstoffe in Anteilen von 0 bis 40 Ma.-% vorhanden sind.

8. Verfahren zur Herstellung biobasierter Schmelzklebstoffe, bei dem

- 10 bis 90 Ma.-% einer thermoplastischen Stärke mit einem Schmelzindex MFI von > 10 g / 10 min (170 °C / 2,16 kg) und 80 bis 1 Ma.-% eines Bioharzes und 30 bis 1 Ma.-% eines Bioöles oder

- 70 bis 99 Ma.-% einer thermoplastischen Stärke mit einem Schmelzindex MFI von > 10 g / 10 min (170 °C / 2,16 kg) und 30 bis 1 Ma.-% eines Bioöles oder

- 20 bis 99 Ma.-% einer thermoplastischen Stärke mit einem Schmelzindex MFI von > 10 g / 10 min (170 °C / 2,16 kg) und 80 bis 1 Ma.-% eines Bioharzes, wobei die Bestandteile vollständig aus biologisch abbaubaren und nachwachsenden Rohstoffen hergestellt sind,

in einem Mischer unter Schereinwirkung bei Temperaturen von 140 bis 190 °C und innerhalb von 3 bis 150 min gemischt werden,

wobei zuerst thermoplastische Stärke zugegeben und nachfolgend Bioöl und/oder Bioharz zugegeben werden,

und wobei bei Einsatz zuerst einer thermoplastischen Stärke und eines Bioöls unter Schereinwirkung bei Temperaturen von 140 bis 190 °C innerhalb von 3 bis 150 min, anschließend innerhalb von 10 min nach Mischung der thermoplastischen Stärke und des Bioöls mindestens noch 80 bis 1 Ma.-% Bioharz zugegeben und mindestens noch 3 bis 120 min gemischt werden, und alle Mischungen nachfolgend abgekühlt werden.

9. Verfahren nach Anspruch 8, bei dem 20 bis 80 Ma.-% einer thermoplastischen Stärke und 25 bis 5 Ma.-% eines Bioöls und 70 bis 5 Ma.-% Bioharz zugegeben und gemischt werden.

10. Verfahren nach Anspruch 8, bei dem als Mischer mit Schereinwirkung ein Rührkessel mit Zahnscheibenrührer (Disperser) und/oder ein Knetter und/oder Zwei- oder Mehrwellen-Extruder eingesetzt werden.

Es folgen keine Zeichnungen