



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 19 063 T2** 2007.12.06

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 448 636 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 19 063.0**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US02/31952**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 800 931.4**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/031488**

(86) PCT-Anmeldetag: **04.10.2002**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **17.04.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **25.08.2004**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **21.03.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **06.12.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C08F 220/16** (2006.01)

C09J 133/06 (2006.01)

C09J 7/02 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

327238 P 05.10.2001 US

(73) Patentinhaber:

Avery Dennison Corp., Pasadena, Calif., US

(74) Vertreter:

**Luderschmidt, Schüler & Partner, 65189
Wiesbaden**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR**

(72) Erfinder:

LEE, Ivan, Arcadia, CA 91006, US

(54) Bezeichnung: **EMULSIONSPOLYMERE MIT HOHEM FESTSTOFFGEHALT UND GERINGER VISKOSITÄT**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung**GEBIET DER ERFINDUNG**

[0001] Die vorliegende Erfindung ist auf Emulsionspolymere gerichtet, insbesondere Acrylpolymere, die geeignet sind als Beschichtungen und Klebstoffe.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Acrylpolymere sind wohlbekannt und werden allgemein verwendet, um Klebstoffe herzustellen, einschließlich PSA-Bändern, Aufklebern und anderen Konstruktionen. Sie werden ebenfalls als oder in einer Vielzahl von Beschichtungen verwendet, einschließlich Anstrichen, Primern, Barrierschichten, kratzbeständigen Hartbeschichtungen, tintenaufnehmenden Beschichtungen und chemisch beständigen Beschichtungen. Sie können durch eine Vielzahl von Polymerisationsverfahren hergestellt werden, einschließlich Bulk-, Lösungs- und Emulsionspolymerisation. Bei der Emulsionspolymerisation wird eine Anzahl von Monomeren in einer kontinuierlichen wässrigen Phase mit Hilfe von einem oder mehreren Emulgatoren (Tensiden) dispergiert und die Polymerisation wird z.B. durch einen freien Radikal-Initiator katalysiert. Das resultierende Produkt, eine kolloidale Dispersion von Polymerpartikeln, wird Latex, ein Emulsionspolymer oder einfach eine Emulsion genannt. Teilchengröße und Molekulargewicht sind typischerweise über einen Bereich von Werten verteilt, der unter Verwendung von statistischen Mitteln ausgedrückt werden kann.

[0003] Bei der Herstellung von PSA-Bändern und -Aufklebern ist es erwünscht, Polymere mit relativ mit hohem Feststoffgehalt einzusetzen. Da in Emulsionspolymeren mit hohem Feststoffgehalt weniger Wasser vorliegt, können mehrere deutliche Kostensenkungen realisiert werden. Mehr Material kann in einem gegebenen Produktionszyklus gebildet werden, Transportkosten sind reduziert und schnellere Liniengeschwindigkeiten können eingesetzt werden, da weniger Wasser entfernt werden muss, wenn die Polymerbeschichtung getrocknet wird. Gleichzeitig steigt jedoch typischerweise die Viskosität eines Emulsionspolymeren an, wenn der Feststoffgehalt des Polymeren erhöht wird. Wenn die Viskosität zu hoch ist, werden die Beschichtbarkeit und die Verarbeitung schwieriger. Pastenähnliche Emulsionen können zum Beispiel nicht mit Meyerstab (Meyer rod) und ähnlichen Beschichtern, die traditionell bei der Herstellung von PSA-Bändern, Aufklebern und anderen Konstruktionen verwendet werden, beschichtet werden. Im Allgemeinen ist der Feststoffgehalt von Emulsionspolymeren, die in der PSA-Industrie verwendet werden, kaum höher als etwa 67 Gew.-%. Es besteht eine Notwendigkeit für inhärent klebrige Emulsionspolymere mit sowohl hohem Feststoffgehalt aufgrund der Ökonomie, als auch niedriger Viskosität für Verarbeitbarkeit.

[0004] PSAs werden in einer großen Vielzahl von Anwendungen bei verschiedenen Temperaturen und Umweltbedingungen verwendet. Ein gegebenes PSA kann gut wirken (haften), wenn es auf ein gegebenes Substrat oder bei einer bestimmten Temperatur aufgebracht wird, jedoch vollständig ungeeignet sein für andere Substrate und Verwendungstemperaturen. Besonders problematisch sind Tieftemperaturanwendungen (< 0°C). Um auch nur einen nominalen Grad an Haftung zu erreichen, ist es üblicherweise notwendig, die Glasübergangstemperatur des PSA-Polymeren deutlich unterhalb die Verwendungstemperatur des Klebstoffes abzusenken, die Temperatur, bei der das PSA-Band, Aufkleber oder andere Konstruktion auf ein Substrat aufgebracht wird oder zur Verwendung gebracht wird. Jedoch sind nicht alle Niedrig-T_g-Emulsionspolymere geeignet für die Verwendung als PSAs bei tiefen Temperaturen. Es ist nicht unüblich, dass Niedrig-T_g-Polymere unerwünscht hohe Kriechwerte haben, was ein Umwandeln (Längs schneiden, Matrix stripfen, usw.) problematisch macht. Es besteht eine Notwendigkeit für verbesserte Emulsionspolymere, die als PSAs funktionieren, wenn sie auf eine Vielzahl von Substraten auch bei tiefen Temperaturen aufgebracht werden.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0005] Es wurde nun entdeckt, dass acrylische Emulsionspolymere, die sowohl durch hohen Feststoffgehalt als auch niedrige Viskosität charakterisiert sind, hergestellt werden können unter Verwendung eines Blends aus Tensiden und einer aufgeteilten Monomerzufuhr. Die erhaltenen Polymere haben eine multimodale (oder zumindest bimodale) Teilchengrößenverteilung.

[0006] In einer erfindungsgemäßen Ausführungsform weist eine niedrigviskose Emulsion mit hohem Feststoffgehalt ein emulgiertes Produkt aus der Copolymerisation einer Vielzahl von Monomeren in der Gegenwart einer Vielzahl von Tensiden auf, wobei die Vielzahl von Monomeren auf einer Gew.-%-Basis, basierend auf dem Gesamtgewicht der Monomeren, 90 bis 98% Alkylacrylat(e) mit einer Alkylgruppe, enthaltend von 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, 0,1 bis 0,5% N-Vinylpyrrolidon, 0,5 bis 4,5% ethylenisch ungesättigte Carbonsäure(n)

und 0 bis 0,5% (stärker bevorzugt 0,1 bis 0,5%) multifunktionale vernetzende Monomere aufweist, wobei die Summe aller Monomergewichtsprozente 100% ist. Das emulgierte Produkt hat zumindest eine bimodale Teilchengrößenverteilung einen Feststoffgehalt von zumindest 68 Gewichts-%, ist aber nichtsdestoweniger gießbar, mit einer Viskosität von 3000 bis 15000 Centipoise (cps). In einigen Ausführungsformen kann die Vielzahl von Monomeren auch eine geringe Menge an Methyl- oder Ethylacrylat enthalten, z.B. bis zu 6 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtgewicht aller Monomere. Geringe Mengen an anderen Monomeren, die üblicherweise verwendet werden, um PSA-Polymere herzustellen, können ebenfalls verwendet werden.

[0007] Erfindungsgemäße Emulsionspolymere werden in einer geradlinigen Art und Weise hergestellt. In einer Ausführungsform wird das emulgierte Produkt sequenziell durch Polymerisation von (a) eines ersten voremulgierten Anteils der Vielzahl von Monomeren, welcher in einen Reaktor in zwei getrennten Zuführungen zugeführt wird, wobei eine erste Zufuhr relativ langsam ist und 0,4% bis 1 Gew.-% des voremulgierten ersten Anteils der Vielzahl von Monomeren enthält und eine zweite Zufuhr relativ schnell erfolgt und 99 bis 99,6 Gew.-% des voremulgierten ersten Anteils der Vielzahl von Monomeren enthält, und (b) einem zweitem Teil der Vielzahl von Monomeren gebildet. Der zweite Teil der Vielzahl von Monomeren kann, muss aber nicht, voremulgiert werden, bevor er in den Reaktor zugeführt und polymerisiert wird.

[0008] In einer alternativen Ausführungsform wird das emulgierte Produkt durch Polymerisation einer einzelnen Voremulsion der Vielzahl von Monomeren gebildet, die in den Reaktor in zwei getrennten Zuführungen eingebracht wird, wobei eine erste Zufuhr relativ langsam und eine zweite relativ schnell erfolgt und die erste und die zweite Zufuhr vorzugsweise die relativen Gewichtsprozentanteile wie oben angegeben enthält.

[0009] Vorzugsweise besteht das Tensidsystem aus drei anionischen Tensiden, die jeweils eine bestimmte Primärfunktion haben, d.h. Teilchenerzeugung, Emulsionsstabilisierung und Imprägnierungs-/Beschichtungsverbesserung.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0010] Gemäß einer erfindungsgemäß bevorzugten Ausführungsform wird eine niedrigviskose Emulsion mit hohem Feststoffgehalt zur Verfügung gestellt und weist ein emulgiertes Produkt aus der Copolymerisation einer Vielzahl von Monomeren in der Gegenwart einer Vielzahl von Tensiden auf, wobei die Vielzahl von Monomeren auf einer Gewichtsprozentbasis, basierend auf dem Gesamtgewicht an Monomeren, 90 bis 98% Alkylacrylat(e) mit einer Alkylgruppe, enthaltend von 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, 0,1 bis 0,5% N-Vinylpyrrolidon, 0,5 bis 4,5% ethylenisch ungesättigte Carbonsäure(n) und 0 bis 0,5% (stärker bevorzugt 0,01 bis 0,5%) multifunktionale(s) vernetzende(s) Monomer(e) aufweist. Wahlweise enthält die Vielzahl an Monomeren eine positive Menge von bis zu 6 Gew.-% Methylacrylat oder Ethylacrylat. Das emulgierte Produkt der Polymerisation hat zumindest eine bimodale, stärker bevorzugt eine multimodale Teilchengrößenverteilung.

[0011] Nicht einschränkende Beispiele für Alkylacrylate mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe beinhalten Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, Isooctyl-, Ethylhexyl-, Nonyl-, Decyl- und Dodecylacrylat. Unter 2-Ethylhexylacrylat, Butylacrylat und Isooctylacrylat (drei Acrylatrohstoffe, die allgemein verwendet werden, um PSA-Acrylpolymere herzustellen), ist 2-Ethylhexylacrylat bevorzugt, da Copolymere, basierend auf 2-Ethylhexylacrylat, einen niedrigeren T_g haben als Copolymere, deren Hauptbestandteil Butylacrylat ist. Isooctylacrylat ist weniger bevorzugt, da Emulsionspolymere, basierend auf Isooctylacrylat weniger stabil zu sein scheinen als Polymere, basierend auf 2-Ethylhexylacrylat.

[0012] Nicht einschränkende Beispiele für ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren beinhalten Acrylsäure, Methacrylsäure, beta-Carboxyethylacrylat und Itaconsäure. Eine Mischung aus Acrylsäure und Methacrylsäure ist bevorzugt.

[0013] So wie hier verwendet bedeutet die Bezeichnung „multifunktionelles vernetzendes Monomer“ ein Monomer, das mit Acrylmonomeren copolymerisierbar ist und das zumindest eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung hat und zumindest eine weitere funktionelle Gruppe, die dazu fähig ist, in eine Polymerisations- oder Vernetzungsreaktion einzutreten. Nicht einschränkende Beispiele für solche Monomere beinhalten multifunktionale (Meth)Acrylate, z.B. Diacrylate, Triacrylate, Dimethacrylate und Trimethylacrylate, multifunktionale allylische Verbindungen, z.B. Diallylmaleat und Allylmethacrylat, multifunktionale vernetzende Monomere mit einer Vinylgruppe, sowie multifunktionale vernetzende Monomere mit einer reaktiven Heteroatom-enhaltenden funktionellen Gruppe, wie zum Beispiel die Imidazolidongruppe. Eine nicht einschränkende Liste beinhaltet das Folgende.

| Multifunktionales Monomer | Abkürzung |
|----------------------------------|--------------|
| Allylmethacrylat | AMA |
| Diallylmaleat | DAM |
| Divinylbenzol | DVB |
| Ethylenglykol-Dimethacrylat | EGDMA |
| N,N'-Methylen-bis-Acrylamid | NNMBA |
| Tripropylenglykol-Diacrylat | TPGDA |
| Triallylcyanurat | TAC |
| Tetraethylenglykol-Diacrylat | TEGDA |
| Triethylenglykol-Dimethacrylat | TEDMA, TEGMA |
| Trimethylolpropan-Triacrylat | TMPTA |
| Trimethylolpropan-Trimethacrylat | TMPTMA, TRIM |
| Trimethylolpropan-Diallylether | TMPDAE |
| Imidazolidon-Methacrylat | MEIO |

[0014] Ein bevorzugtes multifunktionelles vernetzendes Monomer ist Norsocryl 7 104 (von Elf Atochem), eine 35 bis 37 gewichts-%ige Lösung von Ethylimidazolidonmethacrylat (MEIO) in Methylmethacrylat. Sowohl MEIO als auch das Methylmethacrylat copolymerisieren mit den anderen Monomeren, die in der Monomermischung vorhanden sind. Somit wird Methylmethacrylat als eines der „Vielzahl von Monomeren“ in Ausführungsformen, die Norsocryl 7 104 enthalten, betrachtet. Alternativ wird das MEIO in einem anderem Lösungsmittel gelöst, vorzugsweise einem reaktiven (copolymerisierbaren) Verdünnungsmittel, zum Beispiel kurzkettigen Alkyl(meth)acrylaten, wie Methyl-, Ethyl-, oder Propyl(meth)acrylat.

[0015] Das multifunktionelle vernetzende Monomer verbessert die Scherleistung (verbesserte Kohäsionskraft) des erhaltenen Emulsionspolymeren. Wenn zu viel Vernetzungsmonomer verwendet wird, wird jedoch die Klebstoffleistung (z.B. Zyklushaftung) wesentlich verringert. Es ist insbesondere vorteilhaft, das multifunktionelle vernetzende Monomer in Tieftemperatur-PSA-Formulierungen einzubringen. Indem man dies tut, kann man gute Scherfestigkeit bei tiefer Temperatur ohne Verlust von Klebrigkeit erhalten.

[0016] Wahlweise beinhaltet die Vielzahl von Monomeren eine geringe Menge an Methyl- und/oder Ethylacrylat, z.B. eine positive Menge von bis zu 6%, stärker bevorzugt 0,2 bis 0,5 Gew.-%, basierend auf dem Gewicht von allen Monomeren. Einbringen von Methyl- oder Ethylacrylat scheint die Gesamtpolymerisationsgeschwindigkeit zu beschleunigen und die Menge an Restmonomer (unreagierten Monomeren, die vorliegen, nachdem die Polymerisation beendet ist) zu verringern. In einigen Ausführungsformen beinhaltet die Vielzahl an Monomeren auch eine geringe Menge an einem oder mehreren anderen copolymerisierbaren Monomeren, die allgemein bei der Herstellung von PSA-Polymeren verwendet werden. Nicht einschränkende Beispiele beinhalten Vinylacetat, Styrol und Diester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, z.B. Dioctylmaleat und Dioctylfumarat. Wenn enthalten, sind die (das) andere(n) Monomer(en) jeweils in nicht mehr als 15 Gew.-% vorhanden, basierend auf dem Gesamtgewicht an Monomeren, mit einer entsprechenden Reduktion in der Menge an verwendetem(n) Alkylacrylat(en). Wenn das resultierende Polymer als ein PSA verwendet werden soll, werden die Gewichtsprozent an jeglichem zusätzlichem Monomer(en) weiterhin durch den gewünschten T_g des resultierenden Polymeren eingeschränkt, der im Allgemeinen zumindest 25°C unterhalb der tiefsten erwarteten Verwendungstemperatur des Klebstoffes sein sollte.

[0017] Die geringe Menge an N-Vinylpyrrolidon (NVP) in der Monomermischung ist zum Erreichen von Hartklebstoffeigenschaften nicht kritisch, scheint jedoch stabilere Emulsionspolymere zu ergeben und kann zu niedriger Viskosität beitragen. Gute Ergebnisse werden erreicht, wenn das NVP in einer Menge von 0,1 bis 0,5%, stärker bevorzugt 0,2 bis 0,3% vorhanden ist. Oberhalb von 0,5% kann Teilchengrößenverteilung und Viskosität leiden.

[0018] Es ist bevorzugt, eine Vielzahl von Tensiden im Verlauf der Polymerisation der Monomere zu verwenden, wobei anionische Tenside am stärksten bevorzugt sind. Insbesondere stellt eine Mischung aus drei verschiedenen Tensiden, jedes mit einer Primärfunktion, sehr gute Ergebnisse zur Verfügung. Ein erstes Tensid hat eine Primärfunktion der Erzeugung von Emulsionspolymerteilchen und ist in einer Menge von etwa 10 bis 20 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtgewicht an Tensiden, vorhanden. Ein zweites Tensid hat die Primärfunktion der Emulsionsstabilisierung und ist in einer Menge von 20 bis 30 Gew.-% vorhanden. Ein drittes Tensid hat eine Primärfunktion der Erhöhung der Substratimprägnierung und/oder Emulsionsbeschichtbarkeit und ist in einer Menge von 55 bis 65% vorhanden. Die Summe aller Tenside ist natürlich 100%.

[0019] Die erste Art von Tensid ist vorzugsweise ein Sulfat eines ethoxylierten Alkohols, z.B. ein Natriumlau-

rylethersulfat. Ein nicht einschränkendes Beispiel ist Disponil FES 77 von Henkel Corp.

[0020] Die zweite Art von Tensid ist vorzugsweise ein Sulfosuccinat oder Derivat, z.B. ein ethoxylierter Dinatrium-Alkoholhalbest, von Sulfobernsteinsäure. Ein nicht einschränkendes Beispiel ist Aerosol A-102 von Cytec Industries, Inc.

[0021] Die dritte Art von Tensid ist vorzugsweise ein Sulfosuccinat oder Derivat, z.B. ein Dioctylester, von Natriumsulfobernsteinsäure. Ein nicht einschränkendes Beispiel ist Aerosol OT-75, ebenfalls von Cytec Industries, Inc.

[0022] Zusätzlich zu den oben beschriebenen Monomeren und Tensiden werden zusätzliche Bestandteile, Reagenzien, Verarbeitungshilfsmittel und andere Komponenten bei der Herstellung von erfindungsgemäß bevorzugten Ausführungsformen verwendet. Eine nicht einschränkende Liste beinhaltet Polymerisationskatalysatoren (Initiatoren), zum Beispiel Kaliumpersulfat ($K_2S_2O_8$), Elektrolyte, z.B. Tetranatriumpyrophosphat (TSPP – ein Elektrolyt, der verwendet wird, um die Emulsionsstabilität und Teilchengröße zu kontrollieren), und andere Natrium- oder Kaliumsalze, Kettenübertragungsmittel, z.B. n-Dodecylmercaptan (n-DDM), basische Lösungen, (z.B. wässriges ammoniakalisches Natriumhydroxid, etc.), Beschleuniger, z.B. Natriumformaldehydsulfoxylat (AWC – verwendet um überschüssigen Initiator zu zersetzen), Entschäumungsmittel, zum Beispiel Drewhplus L-191, Biozide, zum Beispiel Kathon LX, sowie Wasser oder andere Emulsionsmedien (die kontinuierliche Phase), z.B. eine Mischung aus Wasser und niedrigem Alkohol(en).

[0023] Erfindungsgemäße Emulsionspolymere werden in einer geradlinigen Art und Weise hergestellt. In einer Ausführungsform wird der voremulgierte erste Teil der Monomere in einen Reaktor zugeführt und in zwei unterschiedlichen Zuführungen polymerisiert, gefolgt von einem zweiten Anteil an Monomeren, der voremulgiert werden kann oder nicht. Somit wird in einer Ausführungsform ein Teil der Monomere in einem wässrigen Medium mit ein oder mehreren Tensiden dispergiert und die resultierende Voremulsion wird in den Reaktor, beginnend mit einer langsamen Zufuhr von einer sehr kleinen Anfangsmenge der Voremulsion zugeführt, zum Beispiel bis zu 2 Gew.-%, stärker bevorzugt von 0,4 bis 1 Gew.-% des voremulgierten ersten Teils der Vielzahl von Monomeren, gefolgt von einer schnellen zweiten Zufuhr, enthaltend von 99 bis 99,6 Gew.-% des voremulgierten ersten Anteils der Vielzahl von Monomeren. Danach wird ein zweiter Teil der Monomere in den Reaktor zugeführt. Es wurde gefunden, dass ideale Ergebnisse (hohe Feststoffgehalte und niedrige Viskosität) erhalten werden, wenn die zweite Zufuhrgeschwindigkeit zumindest etwa fünfmal schneller ist als die erste Zufuhrgeschwindigkeit. In einigen Ausführungsformen ist die zweite Zufuhrgeschwindigkeit soviel wie 10- oder sogar 20-mal derjenigen der ersten Zufuhrgeschwindigkeit.

[0024] In einer alternativen Ausführungsform wird die vollständige Vielzahl von Monomeren voremulgiert und dann in den Reaktor als eine aufgespaltene Zufuhr zugegeben, wobei eine erste Zufuhr, enthaltend eine sehr geringe Menge, z.B. bis zu 2 Gew.-%, stärker bevorzugt 0,4 bis 1 Gew.-% der Voremulsion an Monomeren und die zweite Zufuhr, enthaltend den Rest der Monomeren, z.B. 99 bis 99,6 Gew.-% der Voremulsion, zugeführt wird. Wie oben sind die relativen Zufuhrgeschwindigkeiten ebenfalls recht ungleich, wobei die zweite Zufuhrgeschwindigkeit zumindest etwa 5-mal so groß ist, wie die erste Zufuhrgeschwindigkeit.

[0025] Es wird angenommen, dass Polymerisation einer langsamen Zufuhr einer geringen Menge an Monomeren eine geringe Menge an Polymeren mit sehr kleinen (< 300 nm) Teilchengrößen ergibt, die durch eine leicht bläuliche (opaleszente) Tönung der Reaktionsmischung bewiesen wird. Anschließende Monomerzufuhr mit einer schnelleren Geschwindigkeit und höheren Konzentration wird als größere (300 bis 700 nm oder > 700 nm) Polymerteilchen ergebend angenommen.

[0026] Emulsionspolymere, die gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellt werden, sind im Allgemeinen durch hohe Molekulargewichte (> 1000000), hohen Gelgehalt (> 60 oder 70 Gew.-%), hohen Feststoffgehalt und niedrige Viskosität charakterisiert, und in dem Fall von PSA-Polymeren durch eine Glasübergangstemperatur (T_g) von zumindest etwa 25°C unterhalb der erwartenden Verwendungstemperatur des PSA. Zum Beispiel sollten Emulsionspolymere für PSAs, die bei Raumtemperaturanwendungen verwendet werden sollen, eine $T_g < \text{etwa } 0^\circ\text{C}$ haben. Für Tieftemperaturanwendungen ist es bevorzugt, dass die Polymere eine $T_g < \text{etwa } -50^\circ\text{C}$ haben.

[0027] Wenn der Feststoffgehalt sofort nach der Polymerisation gemessen wird, können so hohe Werte wie 75 bis 78 Gew.-% gesehen werden. (In zumindest einer Ausführungsform wird ein Feststoffgehalt von etwa 82 Gew.-% erreicht). Nachdem neutralisiert und mit deionisiertem Wasser verdünnt wurde, hat das emulgierte Produkt einen Feststoffgehalt von etwa 70 Gew.-% (im Minimum 68-69%) oder mehr. Trotz des hohen Fest-

stoffgehalt ist das emulgierte Produkt der Polymerisation ein gießbares Material, nicht eine Paste, mit einer Viskosität von etwa 300 bis 15000 cps. Die Viskosität eines gegebenen erfindungsgemäßen Polymeren kann kontrolliert werden, indem die Wahl und Menge an Monomeren und Tensiden eingestellt wird, und indem die Monomierzufuhrgeschwindigkeit eingestellt wird. Zusätzlich können hochviskose Emulsionen mit hohem Feststoffgehalt zu niedrigerer Viskosität verdünnt werden, falls notwendig.

[0028] Der einzelne Feststoffgehalt und die für ein gegebenes Emulsionspolymer erwünschte Viskosität hängen zum Teil von der Art ab, in welcher das Emulsionspolymer auf eine Unterlage oder ein anderes Substrat beschichtet oder anderweitig aufgebracht werden soll. Es ist zum Beispiel bekannt, dass Gegenlaufgravurstreichen (reverse gravur) und Andruckzufuhrbeschichter (nip-fed coaters), die bei der Herstellung von PSA-Konstruktionen verwendet werden, nicht gut mit hochviskosen Materialien arbeiten, wobei 1000 Centipoise das ungefähre Limit der akzeptierbaren Viskosität ist. Bis heute waren jedoch solche niedrigviskosen Materialien mit hohem Feststoffgehalt nicht erhältlich. Als ein weiteres Beispiel können Schmelzbeschichtungstechniken sehr viel höher viskose Materialien handhaben – so hoch wie 10000 cps oder höher – insbesondere dann, wenn das zu beschichtende Material thixotrop ist. Bei den hohen Scherkräften, die an den Lippen eines Extrusions-schmelzbeschichters angetroffen werden, ist die Viskosität eines scherverdünnenden Emulsionspolymeren sehr viel niedriger als 10000 cps.

[0029] Wenn auf ein Substrat, beschichtet und getrocknet, sind die erfindungsgemäßen Polymere inhärent klebrig und geeignet für die Herstellung von Anstrichen, Primern, Beschichtungen, Barrierschichten und Klebstoffen – einschließlich Haftklebstoffbändern, Aufklebern und anderen Konstruktionen. In einer Ausführungsform wird eine beschichtete Konstruktion durch Beschichten der Polymeremulsion auf einen Ablöseträger (release liner) beschichtet, die Emulsion getrocknet und die erhaltene Untereinheit auf ein Trägermaterial (facestock) oder ein anderes Substrat, z.B. ein Papier oder eine Filmunterlage, laminiert. Alternativ wird die Emulsion direkt auf ein Trägermaterial beschichtet, getrocknet und dann geschützt, bis sie durch einen Ablöseträger oder eine Rückseite der Konstruktion mit niedriger Ablöseenergie verwendet wird. In einer anderen Ausführungsform wird die beschichtete Konstruktion durch einfaches beschichten des Emulsionspolymeren auf ein Substrat hergestellt und trocknen lassen.

[0030] Die folgenden Beispiele sind nicht einschränkende Veranschaulichungen von verschiedenen erfindungsgemäßen Ausführungsformen.

Beispiel 1

[0031] Unter Verwendung der in Tabelle 1A aufgeführten Bestandteile wird ein niedrigviskoses Emulsionspolymer mit hohem Feststoffanteil wie folgt hergestellt:

Ein Polymerisationsreaktor wird mit einer anfänglichen Reaktorbeladung mit Ausnahme des kick-off-Katalysators beladen und auf 76°C erwärmt. Rühren wird auf 120 Upm eingestellt (Labor) oder 50 Upm (Pilotreaktor). Monomermischungen (1) und (2) und eine Voremulsions-Seifen (Tensid)-Lösung werden getrennt hergestellt. Monomermischung (1) wird zu der Seifenlösung unter Rühren zugegeben, um eine stabile Monomervoremulsion (1) zu bilden und für verzögerte Zugabe gehalten. Eine Katalysatorlösung wird hergestellt und für verzögerte Zugabe gehalten. Wenn der Reaktor 76°C erreicht, wird der kick-off-Katalysator zugegeben und der Reaktor mit Stickstoff (N₂) fünf Minuten gespült. Der Stickstoff wird dann abgeschaltet. Die Voremulsionszugabe (1) wird bei 1,00 g/min. für 3,8 Min. gestartet, gefolgt von einer zweiten schnelleren Zugabe mit 4,85 g/min. Zwanzig Minuten nach dem Beginn der Voremulsionszugabe wird die Katalysatorzufuhr mit 0,20 Gewichtsteilen pro Minute für 207 Min. gestartet. Die Batchtemperatur wird zwischen 78 und 86°C gehalten. Rühren wird wie notwendig erhöht, um effektive Vermischung sicherzustellen. Zehn Minuten nachdem die Voremulsion (1) zu dem Reaktor zugegeben wurde, wird die Monomermischung (2) in den Reaktor bei 1,55 g/min. für 55 Min. zugeführt. Dreißig Minuten nachdem 90% der Katalysatorverzögerung drinnen sind, wird der Rest des Katalysators mit 1,00 Gewichtsteilen/min. für 4,6 Min. zugeführt und dann wird der Batch bei 78-85°C für weitere 30 Minuten gehalten. Die Restmonomerkonzentration wird überprüft. Wenn die Restmonomerkonzentration unter 0,10% liegt, wird mit der Kühlung des Batches auf 35°C begonnen. Nachdem die Temperatur auf 60°C reduziert wurde, werden die ersten 19% Ammoniaklösung von 50% AWC-Lösung zugegeben. Wenn die Temperatur 35°C erreicht, werden der Entschäumer und Biozid zugegeben. Die zweiten 19% Ammoniaklösung und deionisiertes Wasser werden zugegeben, um den pH und Feststoff/Viskosität des emulgierten Produkts einzustellen, das dann durch ein 25 oder 50 Mikron Filter filtriert wird. Das resultierende Produkt wird auf Restmonomere, pH, Gesamtfeststoffgehalt und Viskosität untersucht. Tabelle 1B präsentiert Gewichtsteile und Zeit (Minuten) für Reaktionsverzögerungen. Theoretische Feststoffe sind 67,62%.

Tabelle 1A – Beispiel 1

| Bestandteil | Masse |
|---|-------------|
| Reaktorbeladung | |
| Deionisiertes Wasser | 108,35 |
| FES 77 (32,50%) | 0,15 |
| K ₂ S ₂ O ₈ (ein kick-off-Katalysator) | <u>1,50</u> |
| | 110,00 |

Voremulsions-Seifenlösung

| | |
|----------------------|--------------|
| Deionisiertes Wasser | 86,00 |
| TSPP (59,70%) | 2,60 |
| OT-75 (75,00%) | 2,20 |
| A-102 (31,50%) | 7,70 |
| FES 77 (32,50%) | <u>18,30</u> |
| | 116,80 |

| Monomermischung | (1) | (2) |
|-----------------|-------------|-------------|
| 2-EHA | 525,50 | 81,30 |
| MA | 2,70 | 1,30 |
| NVP | 2,80 | 0,00 |
| MAA | 7,10 | 1,80 |
| AA | 2,90 | 0,00 |
| Norsocryl 104 | 2,50 | 0,50 |
| n-DDM | <u>0,30</u> | <u>0,10</u> |
| | 543,80 | 85,00 |

Katalysatorlösung für Verzögerung

| | |
|--|-------------|
| Deionisiertes Wasser | 44,30 |
| K ₂ S ₂ O ₈ | <u>1,70</u> |
| | 46,00 |

Verschiedenes

| | |
|----------------------------------|--------------|
| 1. NH ₃ -Lösung (19%) | 3,50 |
| 50% AWC-Lösung | 0,30 |
| Drewplus L-191 | 0,30 |
| Kathon LX (1,50%) | 0,30 |
| 2. NH ₃ -Lösung (19%) | 1,00 |
| Deionisiertes Wasser | <u>13,00</u> |
| Gesamtmenge | 920,00 |
| Feststoffgehalt: 69,9 0,5% | |

Tabelle 1B – verzögerte Zugabe

| <u>Bestandteil</u> | <u>Menge (g)</u> | <u>Zeit (Min.)</u> | <u>Geschwindigkeit (g/min.)</u> |
|--------------------|------------------|--------------------|---------------------------------|
| <u>Vorem (1)</u> | | | |
| Anfangs | 3,80 | 3,80 | 1,00 |
| Rest | 656,80 | 135,00 | 4,85 |
| <u>Katalysator</u> | | | |
| Anfangs | 41,40 | 207,00 | 0,20 |
| Rest | 4,60 | 4,60 | 1,00 |
| Monomere (2) | 85,00 | 55,00 | 1,55 |

[0032] Das Emulsionspolymer aus Beispiel 1 hat einen pH von 6,8 bis 7,5, eine gemessene Körnung von weniger als 80 ppm auf einem 55 Mikron Filter, Restmonomere von weniger als 0,10% und eine Viskosität von 1000 bis 5000 cps unter Verwendung eines Brookfield LVT-Viskosimeters (#3-Spindel) bei 30 Upm und 25°C. Der extrem niedrige Körnungsgehalt ist ein Extravorteil der vorliegenden Erfindung. Im Gegensatz dazu ergeben viele kommerzielle Polymerisationen Körnungsgehalte, die 1000 ppm übersteigen. Wenn beschichtet tendieren solche Zusammensetzung mit hoher Körnung dazu, Streifenbildungen und gestreiftes Aussehen zu haben.

Beispiel 2

[0033] Ein niedrigviskoses Emulsionspolymer mit hohem Feststoffgehalt wird gemäß Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass eine einzige Monomermischung verwendet wird ((1) + (2)), um eine Voremulsion herzustellen, die dann als eine aufgeteilte Zufuhr in einen Reaktor zugeführt wird, wobei die erste Zufuhr etwa 0,60 Gew.-% der Monomervoremulsion bei einer Geschwindigkeit von etwa 1,0 g/min. enthält und die zweite Zufuhr etwa 99,4 Gew.-% der Monomervoremulsion bei einer Geschwindigkeit von etwa 4,85 g/min. enthält.

[0034] Eine Anzahl von PSA-Konstruktionen wird hergestellt und auf Klebeleistung auf Polyethylen niedriger Dichte (LDPE) und Wellpappe untersucht. Ein gemäß der vorliegenden Erfindung hergestelltes Emulsionspolymer wird auf einen silikonisierten Ablöseträger beschichtet, in einem Ofen für zehn Minuten bei 75°C getrocknet und auf ein 60 lb/Ries Hochglanzpapier-Trägermaterial laminiert. Das Klebstoffbeschichtungsgewicht ist $20 \pm 1 \text{ g/m}^2$, gemessen nach dem Trocknen. Die PSA-Konstruktionen werden untersucht und mit einem kommerziellen Produkt, Flexcryl ATA, einem acrylischen Emulsionspolymeren von Air Products and Chemical, Inc., Polymer Chemicals Division, verglichen. Die Konstruktionen werden auf 90° Abzug, Zyklushaftung, T-Abzug und Scherfestigkeit untersucht. Der „Kaltbox“-Test, ein Zyklushaftungstest, der in einer Umweltkammer bei drei Temperaturen (–5, –20 und –35°C) ausgeführt wird, wird auf einem HDPE-Substrat ausgeführt. Der T-Abzugstest ist ein Haftklebetest, der entwickelt wurde, um die Leistung bei einer Fluggesellschaftsgepäckanhängeranwendung zu zeigen.

[0035] Trotz einiger Variabilität in den Testergebnissen, insbesondere bei niedrigen Temperaturen (vermutlich aufgrund von Kondensation, die sich auf dem Substrat bildet), ist klar, dass PSAs, die unter Verwendung der hier beschriebenen Emulsionspolymere hergestellt wurden, Klebeleistung zeigen, die zu der des kommerziell erhältlichen Flexcryl-Produktes vergleichbar ist. In einigen Tests bei gewissen Temperaturen wird überragende Leistung beobachtet.

[0036] Die Erfindung wurde mittels bevorzugter und beispielhafter Ausführungsformen beschrieben, ist jedoch nicht darauf beschränkt. Fachleute werden verstehen, dass andere Modifikationen bei den Emulsionen, Verfahren und PSA-Konstruktionen gemäß Erfindung vorgenommen werden können, ohne vom Umfang der Erfindung abzuweichen. Zum Beispiel können Klebrigmacher und/oder Weichmacher zugegeben werden, um die PSA-Leistung und Verwendbarkeit einzustellen. Ein Klebrigmacher tendiert dazu, die Glasübergangstemperatur zu erhöhen und den Modul des Polymeren, zu dem er zugegeben wird, zu verringern. Zugabe eines Klebrigmachers kann den Bereich an Temperaturen, über den die Emulsionspolymere verwendet werden kön-

nen, verbreitern. Zusätzlich sind viele klebrigmachende Harze zu 50-60 Gew.-% Feststoffe. Zugabe von solchen Klebrigmachern zu einem Polymer mit hohem Feststoffgehalt wird den Gesamtfeststoffgehalt der Zusammensetzung reduzieren. Zum Beispiel wird Zugabe von 40 Gewichtsteilen eines Klebrigmachers mit einem 55%-igen Feststoffgehalt zu 60 Gewichtsteilen einer Emulsion mit 65% Feststoffgehalt ein Endprodukt mit einem Gesamtfeststoffgehalt von 61 Gew.-% ergeben. Wenn man mit einem Emulsionspolymer mit 75% Feststoffgehalt beginnt, wird die resultierende Zusammensetzung einen Feststoffgehalt von 67 Gew.-% haben. Demzufolge kann man mit einem niedrigviskosen Polymer mit einem hohem Feststoffgehalt beginnen, das einen T_g hat, der höher als erwünscht ist, einen Klebrigmacher zugeben (wobei der T_g der Gesamtzusammensetzung verringert wird) und eine klebrig gemachte Zusammensetzung erhalten, welche den gewünschten Feststoffgehalt, Viskosität und T_g für eine gegebene Anwendung hat.

[0037] Es ist ebenfalls offensichtlich, dass das Verfahren der Emulsionspolymerisation gemäß der vorliegenden Erfindung eine allgemeine Verwendbarkeit hat, die sich über die hier beschriebenen speziellen Monomersysteme hinaus erstreckt. Die langsame anfängliche Monomerzugabe (0,4 bis etwa 1 Gew.-% der Monomeren), gefolgt von einer schnellen zweiten Monomerzugabe (99 bis etwa 99,6 Gew.-% der Monomere) ergibt Teilchengrößenverteilungen, die multimodal oder zumindest bimodal sind.

[0038] Es ist beabsichtigt, dass andere Monomere, acrylisch oder anders, gemäß diesem Verfahren in Emulsion polymerisiert werden können, vorzugsweise, aber nicht notwendigerweise, mit einer Vielzahl von Tensiden. Derzeit sind anionische Tenside bevorzugt.

[0039] Im Text und den Ansprüchen ist die Verwendung des Wortes „etwa“ bezüglich eines Bereichs von Zahlen so gedacht, dass sowohl die niedrigen als auch die hohen genannten Werte modifiziert werden können.

Patentansprüche

1. Emulsion mit hohem Feststoffanteil und geringer Viskosität umfassend ein emulgiertes Copolymerisationsprodukt einer Vielzahl an Monomeren in Gegenwart einer Vielzahl von Tensiden, wobei die Vielzahl an Monomeren auf Gewichtsprozentbasis, basierend auf dem Gesamtgewicht von Monomeren, 90 bis 98% Alkylacrylat(e) mit einer Alkylgruppe, die 4 bis 12 Kohlenstoffatome enthält, 0,1 bis 0,5% N-Vinylpyrrolidon, 0,5 bis 4,5% ethylenisch ungesättigte Carbonsäure(n) und 0 bis 0,5% multifunktionale(s) vernetzte(s) Monomer(e) umfasst, wobei das emulgierte Produkt wenigstens eine bimodale Teilchengrößerverteilung, einen Feststoffgehalt von wenigstens 68 Gewichtsprozent und eine Viskosität von 300 bis 15000 cps aufweist.

2. Emulsion mit hohem Feststoffanteil und geringer Viskosität nach Anspruch 1, wobei

- (a) das emulgierte Produkt eine multimodale Teilchengrößerverteilung aufweist, oder
- (b) die Vielzahl an Monomeren ferner Methylacrylat und/oder Ethylacrylat in einer positiven Menge bis zu 6 Gewichtsprozent, basierend auf dem Gesamtgewicht von Monomeren, umfasst, oder
- (c) das (die) Alkylacrylat(e) aus der Gruppe ausgewählt wird (werden), die aus Ethylhexylacrylat, Butylacrylat und Mischungen davon besteht, oder
- (d) die ethylenisch ungesättigte(n) Carbonsäure(n) aus der Gruppe ausgewählt wird (werden), die aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Betacarboxyethylacrylat, Itakonsäure und Mischungen davon besteht, oder
- (e) das (die) multifunktionale(n) vernetzte(n) Monomer(e) aus der Gruppe ausgewählt wird (werden), die aus multifunktionalen (Meth-)Acrylaten, multifunktionalen allylischen Verbindungen, multifunktionalen vernetzten Monomeren mit einer Vinylgruppe und multifunktionalen vernetzten Monomeren mit einer reaktiven funktionellen Gruppe, die ein Heteroatom enthält, besteht, oder
- (f) das multifunktionale vernetzte Monomer Ethylimidazolidonmethacrylat umfasst und das Ethylimidazolidonmethacrylat gegebenenfalls in einem Solvens gelöst ist, oder
- (g) das Acrylacrylat Ethylhexylacrylat ist, die ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren durch eine Mischung von Acrylsäure und Methacrylsäure dargestellt sind, das multifunktionale vernetzte Monomer durch wenigstens 0,1% Ethylimidazolidonmethacrylat in Methylmethacrylat dargestellt ist, und die Vielzahl an Monomeren ferner eine positive Menge von bis zu 6 Gewichtsprozent Methacrylat und/oder Ethylacrylat umfassen, oder
- (h) die Vielzahl an Monomeren ferner eine oder mehrere aus Vinylacetat, Styrol und einem Diester einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure umfassen,
- (i) die Vielzahl an Tensiden auf Gewichtsprozentbasis, basierend auf dem Gesamtgewicht von Tensiden, etwa 10 bis 20% eines ersten Tensids, dessen primäre Funktion die Teilchenerzeugung ist, etwa 20 bis 30% eines zweiten Tensids, dessen primäre Funktion die Emulsionsstabilisierung ist, und etwa 55 bis 65% eines dritten Tensids, dessen primäre Funktion das Ausfeuchten des Substrats und/oder die Emulsionsbeschichtbarkeit ist, und gegebenenfalls

wobei das erste Tensid einen ethoxylierten Laurylalkohol, eine lange Fettsäure oder

das zweite Tensid einen Halbester von Bernsteinsäure oder

das dritte Tensid Sulfobernsteinsäure umfasst, oder

(j) die Vielzahl an Tensiden einen ethoxylierten Laurylalkohol, eine lange Fettsäure, einen Halbester von Bernsteinsäure und Sulfobernsteinsäure umfasst, oder

(k) die Emulsion ferner einen Klebrigmacher und einen Weichmacher umfasst.

3. Emulsion mit hohem Feststoffanteil und geringer Viskosität nach Anspruch 2(f), wobei das Solvens ein reaktives Verdünnungsmittel umfasst.

4. Emulsion mit hohem Feststoffanteil und geringer Viskosität nach Anspruch 4, wobei das reaktive Verdünnungsmittel ein kurzkettiges Alkyl(meth)acrylat umfasst.

5. Emulsion mit hohem Feststoffanteil und geringer Viskosität nach Anspruch 1, wobei die Vielzahl an Monomeren etwa 96,5% Ethylhexylacrylat, etwa 0,6% Methylacrylat, etwa 0,5% N-Vinylpyrrolidon, etwa 1,4% Methacrylsäure, etwa 0,5% Acrylsäure und etwa 0,18% Imidazolidonmethacrylat und etwa 0,32% Methylmethacrylat umfasst.

6. Emulsion mit hohem Feststoffanteil und geringer Viskosität nach Anspruch 5, wobei das emulgierte Produkt eine multimodale Teilchengrößeverteilung aufweist.

7. Verfahren zur Bildung einer Emulsion mit hohem Feststoffanteil und geringer Viskosität nach Anspruch 1, bei dem man eine Voremulsion der Vielzahl an Monomeren als Voremulsion in einen Reaktor in zwei verschiedenen Einspeisungen zuführt, wobei eine erste Einspeisung relativ langsam ist und etwa 0,4 bis 1 Gewichtsprozent der Vielzahl an Monomeren enthält und eine zweite Einspeisung relativ schnell ist und etwa 99 bis 99,6 Gewichtsprozent der Vielzahl an Monomeren enthält.

8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei die Vielzahl an Monomeren in Gegenwart der Vielzahl an Tensiden copolymerisiert wird, wobei die Vielzahl an Monomeren auf Gewichtsprozentbasis, basierend auf dem Gesamtgewicht an Monomeren, 90 bis 98% Alkylacrylat(e) mit einer Alkylgruppe, die 4 bis 12 Kohlenstoffatome enthält, 0,1 bis 0,5% N-Vinylpyrrolidon, 0,5 bis 4,5% ethylenisch ungesättigte Carbonsäure(n) und 0 bis 0,5% multifunktionale(s) vernetzte(s) Monomer(e) umfassen.

9. Verfahren zur Herstellung einer Emulsion mit hohem Feststoffanteil und geringer Viskosität nach Anspruch 8, wobei die Polymerisation fortgesetzt wird, während ein weiterer Teil der Vielzahl an Monomeren in den Reaktor eingespeist wird.

10. Verfahren nach Anspruch 7, wobei die zweite Einspeisungsgeschwindigkeit wenigstens fünfmal schneller ist als die erste Einspeisungsgeschwindigkeit.

11. Verfahren zur Bildung einer Emulsion mit hohem Feststoffanteil und geringer Viskosität nach Anspruch 1, bei dem man (a) einen voremulgierten ersten Teil der Vielzahl an Monomeren, der in einen Reaktor in zwei verschiedenen Einspeisungen zugeführt wird, wobei eine erste Einspeisung etwa 0,4 bis 1 Gewichtsprozent des voremulgierten ersten Teils der Vielzahl an Monomeren enthält und in den Reaktor mit einer relativ langsamen ersten Einspeisungsgeschwindigkeit dosiert wird, und die zweite Einspeisung etwa 99 bis 99,6 Gewichtsprozent des voremulgierten ersten Teils der Vielzahl an Monomeren enthält und in den Reaktor mit einer relativ schnellen zweiten Einspeisungsgeschwindigkeit dosiert wird, und (b) einen zweiten Teil der Vielzahl an Polymeren polymerisiert.

12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei

(a) die zweite Einspeisungsgeschwindigkeit wenigstens fünfmal schneller ist als die erste Einspeisungsgeschwindigkeit oder

(b) die Emulsion ferner einen Klebrigmacher, einen Weichmacher oder sowohl einen Klebrigmacher als auch einen Weichmacher umfasst.

13. Eine beschichtete Konstruktion, die dadurch gebildet wird, dass man (a) eine Emulsion mit hohem Feststoffanteil und geringer Viskosität nach Anspruch 1, oder die durch das Verfahren von Anspruch 11 gebildet wird, auf einem Substrat aufbringt, und (b) die Emulsion trocknet.

14. Eine beschichtete Konstruktion nach Anspruch 13, wobei

(a) die Emulsion auf einem Substrat aufgebracht, getrocknet und danach mit einem Release Liner geschützt

wird, oder

(b) die Emulsion auf einem Release Liner aufgebracht und getrocknet wird, wodurch eine Untereinheit gebildet wird, und die Untereinheit anschließend auf ein Substrat geschichtet wird, oder

(c) das Substrat Papier oder Film ist, oder

(d) das Substrat Papier oder Film ist und das Substrat gestanzt ist, oder

(e) die Konstruktion ein PSA-Tape oder -Aufkleber ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen