



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 23 480 T2** 2004.09.02

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 936 229 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 23 480.4**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 102 423.5**

(96) Europäischer Anmeldetag: **12.02.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **18.08.1999**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **28.04.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **02.09.2004**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **C08F 240/00**  
**C09J 157/02**

(73) Patentinhaber:

**Eastman Chemical Resins, Inc., Kingsport, Tenn.,  
US**

(74) Vertreter:

**WUESTHOFF & WUESTHOFF Patent- und  
Rechtsanwälte, 81541 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**BE, DE, ES, FR, GB, IT, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

**Theelen, Michael Hendrikus, 4361 AC  
Westkapelle, NL; Dommissie, Adriaan, Nicolaas,  
4401 KL Yerseke, NL; van Rijn, Jacobus, 4336 JG  
Middelburg, NL; Verrijzer, Gerard Arie, 4456 AH  
Lewedorp, NL; Donker, Chretien Pieter Louis  
Charles, 4451 RA Heinkenszand, NL**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung aromatisch modifizierter aliphatischer Kohlenwasserstoffharze mit  
ausgezeichnetem Ausgleich zwischen Klebrigkeit und Scherfestigkeit**

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

[0001] Diese Erfindung betrifft das Gebiet aromatisch modifizierter aliphatischer Kohlenwasserstoffharze. Speziell betrifft diese Erfindung aromatisch modifizierte aliphatische Kohlenwasserstoffharze, die eine ausgezeichnete Ausgeglichenheit zwischen Klebrigkeits- und Schereigenschaften selbst bei geringen Beschichtungsgewichten ergeben.

## Hintergrund

[0002] Aromatisch modifizierte aliphatische Kohlenwasserstoffharze sind in Klebeband-Formulierungen auf Lösungsmittel-Basis verwendet worden (US 4250272, US 5177163, WO 91/07472). Jedoch hat die Klebeband-Industrie begonnen, die Beschichtungsgewichte zu verringern, so daß neue und optimierte Systeme erforderlich sind, um diesem Trend nachzukommen. Geringere Beschichtungsgewichte verringern die Klebrigkeitseigenschaften des Klebstoffs, und die Kohlenwasserstoffharze müssen deshalb modifiziert werden, um die gewünschte Haftungsfestigkeit beizubehalten.

[0003] Die US 3846352 (Goodyear) offenbart die Verwendung von cyclischen Diolefinen in Kombination mit 2-Methyl-2-buten in der Polymerisationsbeschickung für die Produktion aliphatischer Kohlenwasserstoffharze. Weiter wurde alpha-Methylstyrol für aromatische Modifikationen verwendet. Jedoch wurden die Harzeigenschaften nicht mit dem Klebstoffverhalten in Beziehung gebracht, so daß keine Optimierung bezüglich der Anforderungen bei geringeren Beschichtungsgewichten vorgenommen wurde.

[0004] Die US 4104327 und US 4636555 offenbaren die Verwendung von alpha-Methylstyrol bzw. para-Methylstyrol im aromatischen Teil der Beschickung für die Produktion von aromatisch modifizierten aliphatischen Kohlenwasserstoffharzen.

[0005] Im Hinblick auf das Obige strebt die vorliegende Erfindung an, ein Verfahren zur Herstellung von aromatisch modifiziertem aliphatischem Kohlenwasserstoffharz mit ausgezeichneten Klebrigkeits- und Schereigenschaften selbst bei geringen Beschichtungsgewichten bereitzustellen.

## Zusammenfassung der Erfindung

[0006] Die vorliegende Erfindung betrifft so ein Verfahren zur Herstellung eines aromatisch modifizierten aliphatischen Kohlenwasserstoffharzes, in dem die Polymerisationseinspeisungen, die Mineralöl-Einspeisungen enthalten, welche (a) 45 Gew.-%  $\pm$  20 Gew.-% C5- und C6-Olefine und/oder -Diolefine, einschließlich Cycloolefinen, (b) 40 Gew.-%  $\pm$  20 Gew.-% aromatische Monomere und (c) 20 Gew.-%  $\pm$  10 Gew.-% (Di)cycloolefine umfassen, einer Friedel-Crafts-Polymerisation unterzogen werden, wobei

die C5- und C6-Olefine und/oder -Diolefine, einschließlich Cycloolefinen, und die aromatischen Monomere in einer solchen Menge verwendet werden, daß das Harz einen gemischten Methylcyclohexan-Anilin-Trübungspunkt (MMAP) zwischen 30 und 45°C, bestimmt unter Verwendung eines modifizierten ASTM-D-611-82-Verfahrens, aufweist;

und die (Di)cycloolefine und gegebenenfalls ein Kettenübertragungsmittel in einer solchen Menge verwendet werden, daß das Harz ein Mw von nicht mehr als 2000 Dalton und ein Mz von 2500 bis 4000 Dalton aufweist, wobei dem Harz gegebenenfalls Oligomere mit niedrigem Molekulargewicht zugesetzt werden, um den R- & K-Erweichungspunkt auf 75°C bis 94°C einzustellen.

## Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0007] **Fig. 1** ist ein Höhenliniendiagramm, welches den Einfluß der Zusammensetzung der Einspeisung auf den MMAP-Trübungspunkt zeigt.

[0008] **Fig. 2** ist ein Höhenliniendiagramm, welches den Einfluß der Zusammensetzung der Einspeisung auf das Z-Mittel des Molekulargewichts zeigt.

## Detaillierte Beschreibung

[0009] Es wurde von den Erfindern überraschend gefunden, daß ausgezeichnete Klebrigkeits- und Schereigenschaften aromatisch modifizierter aliphatischer Kohlenwasserstoffharze erhalten werden können, indem man individuell den R- & K-Erweichungspunkt, das Gewichtsmittel des Molekulargewichts (Mw), das Z-Mittel des Molekulargewichts (Mz) und den gemischten Methylcyclohexan-Anilin-Trübungspunkt (MMAP) des Harzes steuert. Aromatisch modifizierte aliphatische Kohlenwasserstoffharze mit den folgenden Werten zeigen zufriedenstellende Klebrigkeits- und Schereigenschaften:

- einen Ring- und Kugel-(R- & K-)Erweichungspunkt von 94°C oder niedriger, bevorzugt von 75 bis 94°C;

- ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts ( $M_w$ ) von nicht mehr als 2000 Dalton, bevorzugt von 1000 bis 2000 Dalton, am bevorzugtesten von 1200 bis 2000 Dalton;
- ein Z-Mittel des Molekulargewichts ( $M_z$ ) von 2500 bis 4000 Dalton; und
- einen gemischten Methylcyclohexan-Anilin-Trübungspunkt (MMAP) zwischen 30 und 45°C.

[0010] Es wurde gefunden, daß der Erweichungspunkt eine große Auswirkung auf die Haftungseigenschaften aufweist. Die Haftung wurde verbessert, indem man den R- & K-Erweichungspunkt erniedrigte. Die verbesserte Haftung wurde anhand eines niedrigeren Rollkugel-Klebrigkeitswertes beobachtet. Besonders bei niedrigeren Beschichtungsgewichten (etwa 15 g/cm<sup>2</sup>) wurde gefunden, daß Erweichungspunkte von 94°C oder niedriger sehr wünschenswerte Rollkugel-Klebrigkeitswerte (< 5 cm) zur Folge hatten. Im allgemeinen nahmen die Rollkugel-Klebrigkeitswerte zu, wenn das Beschichtungsgewicht des Harzes verringert wurde.

[0011] Es wurde auch gefunden, daß eine Erhöhung der  $M_z$ - und  $M_w$ -Molekulargewichte die Kohäsion des Klebstoffsystems erhöhten, wie es aus einer besseren Scherfestigkeit an Stahl bei 40°C beobachtet wurde.

[0012] Der R- & K-Erweichungspunkt hatte in Kombination mit den gewünschten Molekulargewichtsbereichen eine optimale Ausgewogenheit zwischen Haftungs- und Kohäsionseigenschaft zur Folge. Papier- bzw. Kartoneigenschaften schienen sowohl durch den R- & K-Erweichungspunkt als auch durch die Molekulargewichte beeinflußt zu werden. Bei dem gewünschten R- & K-Erweichungspunkt und den gewünschten Molekulargewichtsbereichen für eine Rollkugel-Klebrigkeit und Scherfestigkeit an Stahl bei 40°C zeigten die Klebstoffe auch ausreichende Papier- bzw. Kartoneigenschaften (Scherfestigkeit und Umschlagklappentest).

[0013] Das Verhältnis zwischen nicht-aromatischen Komponenten und den aromatischen Monomeren in den aromatisch modifizierten aliphatischen Kohlenwasserstoffharzen bestimmt hauptsächlich den MMAP-Trübungspunkt. Ein Verfahren zur Messung des MMAP-Trübungspunkts wird weiter unten beschrieben.

[0014] Die aromatisch modifizierten aliphatischen Kohlenwasserstoffharze werden erhalten, indem man Polymerisationseinspeisungen einer Friedel-Crafts-Polymerisation unterzieht. Diese Polymerisationseinspeisungen schließen gewöhnlich eine gemischte Mineralöleinspeisung und ein Verdünnungsmittel ein. Die Mineralöleinspeisung umfaßt (a) C5- und C6-Olefine und/oder -Diolefine, einschließlich Cycloolefinen, in einer Menge von 45 Gew.-% ± 25 Gew.-% (b) aromatische Monomere in einer Menge von 40 Gew.-% ± 20 Gew.-% und (c) (Di)cyclodiolefine in einer Menge von 20 Gew.-% ± 10 Gew.-%.

[0015] Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist (a) ein Isopren- oder ein Isopren-reicher Piperylen-Strom, (b) ein Methylindein-reicher Strom und (c) ein (Di)cyclodiolefin.

[0016] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden den (Di)cyclodiolefinen Kettenübertragungsmittel in einer solchen Menge zugesetzt, dass das Harz ein  $M_w$  von nicht mehr als 2000 Dalton und ein  $M_z$  von 2500 bis 4000 Dalton aufweist.

[0017] Zusätzlich können dem Harz weiter Oligomere mit niedrigem Molekulargewicht zugesetzt werden, damit das Harz einen R- & K-Erweichungspunkt von 94°C oder weniger aufweist.

[0018] Die Polymerisationseinspeisungen dieser Erfindung enthalten vorzugsweise etwa 20 bis 60 Gew.-%, bevorzugter 30 bis 50 Gew.-% gemischte Mineralöl-Einspeisungsströme, 0 bis 20 Gew.-% Kettenübertragungsmittel und 40 bis 80 Gew.-% eines Verdünnungsmittels, vorzugsweise eines aromatischen Verdünnungsmittels, am bevorzugtesten Toluol oder ein aus der Anlage rückgeführtes Verdünnungsmittel, das hauptsächlich aus Trimethylbenzolen und deren Isomeren besteht. Eine geeignete Polymerisationseinspeisung enthält bevorzugt zwischen 30 und 50 Gew.-% und bevorzugter zwischen 35 und 45 Gew.-% polymerisierbare Monomere, so dass die letztendliche Harzausbeute der Gesamteinspeisung zwischen 30 und 50 Gew.-% beträgt.

[0019] Speziellerweise sind die Mineralöleinspeisungen bevorzugt aus hauptsächlich drei Arten von Komponenten zusammengesetzt.

(a) Ein Teil der Einspeisungsströme besteht im wesentlichen aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen, wie C5- und C6-Olefinen und/oder -Diolefinen, einschließlich Cycloolefinen, welche im Bereich von 20 bis 100°C, bevorzugt von 30 bis 70°C siedend. Beispiele für aliphatische C5- und C6-(Di)olefine sind: 1-Penten, trans- und cis-2-Penten, trans- und cis-Piperylen, 1,4-Pentadien, Isopren, 1,3-Hexadien und 1,4-Hexadien und Cycloolefine wie Cyclopenten und Cyclohexen. Am bevorzugtesten verwendete Einspeisungsströme für diese Monomere sind im Handel erhältliche Piperylen-Einspeisungsströme. Deren Hauptkomponenten sind trans- und cis-Piperylen. Isopren-Ströme und rohe Piperylen-Ströme können ebenfalls verwendet werden.

(b) Der aromatische Teil der Einspeisungen umfaßt Styrol, alpha-Methylstyrol, Vinyltoluole, para-Methylstyrol, Divinylbenzol, (t-)Butylstyrol, Inden, Methylindein und Mischungen derselben.

Die am bevorzugtesten verwendeten Einspeisungsströme für die aromatischen Monomere sind im Handel erhältliche Harzöle, die hauptsächlich aus Vinyltoluolen und Inden als Monomere bestehen. Harzöle mit einem hohen Siedepunktsbereich können ebenfalls verwendet werden. Sie enthalten hauptsächlich Inden und Methylindein. Reine Monomerströme können ebenfalls verwendet werden und zu der gewünschten Zusammensetzung zusammengemischt werden.

(c) Die Einspeisungen enthalten weiter Cyclodiolefine und Dicyclodiolefine. Beispiele für diese Kompo-

ten sind Cyclopentadien, Methyl- und Ethylsubstituierte Homologe beider Komponenten, Codimere von Cyclopentadien und den Olefinen. Diese Monomere können von (rohen) Piperylen- und Isopren-Strömen abstammen, aber gewöhnlich werden diese Ströme bei Temperaturen zwischen 100 und 160°C erwärmt, gefolgt von einer Destillation, um Cyclopentadien und Dicyclopentadien zu entfernen. Im Handel erhältliche Dicyclopentadien-Ströme können für die gewünschte Menge an Cyclodiolefinen in der Einspeisung verwendet werden.

[0020] Ein repräsentativer Einspeisungsstrom besteht im allgemeinen aus etwa 35 bis 45 Gew.-% aktiven Komponenten (= Monomeren) mit der folgenden Zusammensetzung:

C5- und C6-Olefine und -Diolefine: 45 Gew.-%  $\pm$  25 Gew.-%

Aromatische Monomere: 40 Gew.-%  $\pm$  20 Gew.-%

(Di)cyclodiolefine: 20 Gew.-%  $\pm$  10 Gew.-%

Kettenübertragungsmittel: 0 bis 20 Gew.-%

[0021] Die genauen Mengen können auf die folgende Weise eingestellt werden, um die gewünschten Harzeigenschaften zu erzielen, welche die Klebstoffeigenschaften der Klebstoffformulierungen auf der Basis eines Klebstoffbands bestimmen.

[0022] Das Verhältnis zwischen den C5- und C6-Olefinen und/oder -Diolefinen und den aromatischen Monomeren kann verwendet werden, um dem MMAP-Trübungspunkt anzupassen. Die Einspeisungszusammensetzungen werden auf solche Weise gemischt, dass der MMAP-Trübungspunkt der Harze zwischen 30 und 45°C liegt. Der MMAP-Trübungspunkt ist eine Anzeige für die Kompatibilität mit aromatischen Lösungsmitteln.

[0023] **Fig. 1** zeigt eine Höhenliniengraphik, die aus einem ternären Mischungsaufbau der Einspeisungskomponenten C5 (Diolefine und Olefine, Komponente (a)), C9 (aromatische Monomere, Komponente (b)) und CPD + DCPD (Cyclodiolefine, Komponente (c)) als Fraktionen des Gesamt-Monomergehalts erhalten wurde. Sie veranschaulicht die Auswirkung der drei Hauptarten von Komponenten auf den MMAP-Trübungspunkt. Eine 10%-ige Hinzufügung der C5-Menge, während die relativen Verhältnismengen der anderen Fraktionen konstant gehalten werden, ergibt eine Erhöhung des MMAP von 7,4°C. Eine ähnliche Erhöhung der Menge an Cyclodiolefinen führt zu einer geringeren Zunahme (2,6°C), während eine Erhöhung des C9-Gehalts auf die gleiche Weise eine stärkere Abnahme (-8,7°C) zum Ergebnis hat.

[0024] Die Menge der Dicyclodiolefine und Cyclodiolefine weist eine Auswirkung auf die Molekulargewichtsparameter des Harzes aus. Höhere Molekulargewichtsparameter erzeugen eine bessere Kohäsionsfestigkeit und wiederum höhere und bessere Scherfestigkeitswerte auf Stahl bei 40°C. Es wurde gefunden, dass Mz's im Bereich von nicht mehr als 6000 Dalton für eine ausreichende Kohäsionsfestigkeit erforderlich sind. Ein Mz von nicht mehr als 4000 Dalton stellt ein optimales Haftungsverhalten sicher.

[0025] Das Höhenliniendiagramm von **Fig. 2** wurde aus dem gleichen Aufbau wie dem vorigen erhalten. Dieses Diagramm veranschaulicht die Auswirkungen der drei Hauptarten von Komponenten auf den Mz-Molekulargewichtsparameter der Harze. Die (Di)cyclodiolefin-Fraktion weist eine große erhöhende Wirkung auf, während die C9-Fraktion eine geringe erniedrigende Auswirkung aufweist. Die C5-Fraktion weist keine signifikante Auswirkung auf. Der (Di)cyclodiolefin-Gehalt ist bei dieser Einspeisungskombination der Hauptparameter, der den Mz-Wert steuert, insbesondere nach oben, wobei kein Kettenübertragungsmittel verwendet wurde, welches verwendet werden kann, um den Mz-Wert nach unten zu steuern. Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts (Mw) zeigt den gleichen Trend wie das Z-Mittel des Molekulargewichts (Mz).

[0026] Weiter können Kettenübertragungsmittel verwendet werden, um Harze mit einer niedrigeren und engeren Molekulargewichtsverteilung zu erhalten. Beispiele für Kettenübertragungsmittel umfassen 1-Penten, trans- und cis-2-Penten, trans- und cis-Piperylen, 1,4-Pentadien, Isopren, 1,3-Hexandien und 1,4-Hexandien, Cycloolefine, wie Cyclopenten und Cyclohexen, Isobutylen, 2-Methyl-1-buten, 2-Methyl-2-buten oder Dimere oder Oligomere derselben. Insbesondere, wenn die Menge an Cyclodiolefinen und Dicyclodiolefinen in den Piperylen- oder Isopren-Strömen hoch ist, können die Molekulargewichtsparameter durch Zugabe der Kettenübertragungsmittel verringert werden. Die Komponenten können in reiner oder verdünnter Form in einem Lösungsmittel wie Toluol oder unreaktiven C4- bis C6-Kohlenwasserstoffen verwendet werden.

[0027] Ein Verdünnungsmittel ist wünschenswert, da die Polymerisationsreaktion sehr schnell und hoch exotherm ist. Das Verdünnungsmittel ist jedoch nicht erforderlich, wenn die Reaktion durch ausreichendes Rühren und Kühlen gesteuert werden kann. Das Verdünnungsmittel, das für die Polymerisationen verwendet wird, ist aus inerten und weniger aktiven Komponenten zusammengesetzt. Diese können paraffinischer Natur, wie Pentan, Hexan, Heptan, Cyclopentan, olefinischer Natur, wie Cyclopenten, 2-Pentene, oder aromatischer Natur sein, wie Toluol, Trimethylbenzole, oder es kann eine Mischung von paraffinischen, olefinischen und aromatischen Komponenten sein. Unumgesetzte Kohlenwasserstoffe aus den Reaktionen können ebenfalls verwendet werden, nachdem sie wiedergewonnen wurden.

[0028] Der Katalysator für die Polymerisation wird vorzugsweise in einer Menge von 1,0 bis 8,0 Gew.-%, bezogen auf die Menge an polymerisierbaren Komponenten in der Polymerisationseinspeisung, verwendet. Die genaue verwendete Menge an Katalysator hängt von dem gewünschten Harz ab. Der Katalysator kann aus

jedem beliebigen geeigneten Friedel-Crafts-Katalysator, wie Aluminiumtrichlorid, Aluminiumbromid, Titantri- und -tetrachlorid, Zinntetrachlorid, Bortrifluorid oder Lösungen, Aufschlämmungen oder Komplexen derselben ausgewählt werden. Der Katalysator kann auch auf Feststoffen oder als geträgerter Katalysator verwendet werden. Der bevorzugteste Katalysator ist ein verflüssigter  $\text{AlCl}_3$ -Komplex, der etwa 50 Gew.-%  $\text{AlCl}_3$  enthält und Monomeren in einer Konzentration von 1,5 Gew.-%  $\text{AlCl}_3$  zugesetzt wird.

[0029] Die Polymerisationstemperaturen liegen gewöhnlich zwischen 0 und 120°C, bevorzugt im Bereich von 20 bis 80°C und am bevorzugtesten im Bereich von 40 bis 60°C.

[0030] Die Polymerisation kann in einem kontinuierlichen oder halbkontinuierlichen Verfahren oder in einem Chargenmodus durchgeführt werden. Die Reaktionszeit kann wenige Sekunden bis zu 24 Stunden betragen. Typische Reaktionszeiten betragen 1 bis 4 Stunden.

[0031] Nach der Polymerisation und einer möglichen Quench-Schritt können die Rückstände des Katalysators und das Quenchmittel beispielsweise durch Zugabe von und Extraktion mit Wasser entfernt werden.

[0032] Die auf diese Weise erhaltenen Polymer-Lösungsmittel-Mischungen werden gewöhnlich gestrippt, um unumgesetzte Kohlenwasserstoffe, Verdünnungsmittel und mindestens einen Teil der Oligomere mit niedrigem Molekulargewicht zu entfernen. Das Stripp-Verfahren kann selektiv auf solche Weise durchgeführt werden, dass ein Teil der Oligomere mit niedrigerem Molekulargewicht im Harz verbleibt. Oligomere mit niedrigem Molekulargewicht können auch anschließend zugesetzt werden, um das Harz zu erweichen. Der potentielle Erweichungspunkt (der Erweichungspunkt des Harzes, nachdem alle Oligomere abgestreift worden sind) ist vorzugsweise höher als 94°C. Durch die Anwesenheit oder Zugabe von Oligomeren mit niedrigerem Molekulargewicht kann dann der gewünschte tatsächliche R- & K-Erweichungspunkt auf einen Wert von 94°C oder weniger eingestellt werden.

[0033] Es wurde auch gefunden, dass die Zusammensetzung des aromatischen Teils der Polymerisationseinspeisung den potentiellen R- & K-Erweichungspunkt beeinflusst und sie wird deshalb vorzugsweise abhängig von dem verwendeten Piperylen- oder Isopren-Strom eingestellt. Es wurde gefunden, dass die Verwendung von Isopren- oder Isopren-reichen Piperylen-Strömen den potentiellen Erweichungspunkt erniedrigt. Indem man die Zusammensetzung einstellt, kompensiert der aromatische Teil den verringerten R- & K-Erweichungspunkt. Es wurde gefunden, dass insbesondere ein aromatischer Teil, der reich an Methylinenen ist, höhere potentielle Erweichungspunkte zum Ergebnis hatte. Eine bevorzugte Ausführungsform des Verfahrens der vorliegenden Erfindung verwendet deshalb Einspeisungen, die einen Isopren- oder Isopren-reichen Piperylen-Strom als Komponente (a), einen Methylinenen-reichen Strom als Komponente (b) und ein (Di)cyclodiolefin als Komponente (c) umfassen.

[0034] Die vorliegende Erfindung stellt auch die Verwendung der aromatisch modifizierten aliphatischen Kohlenwasserstoffharze der vorliegenden Erfindung als Mono-Klebrigmacher in Klebstoffformulierungen bereit. Der Ausdruck „Mono-Klebrigmacher“ bedeutet, dass nur ein Harz in der Klebstoffformulierung verwendet wird. Die Klebstoffformulierung ist vorzugsweise eine Klebstoffformulierung auf Lösungsmittel-Basis, eine Heißschmelzklebstoffformulierung oder eine Dispersion auf Wasser-Basis.

[0035] Mögliche Anwendungen von aromatisch modifizierten aliphatischen Kohlenwasserstoffharzen schließen auch Klebebänder, Klebeetikette auf Wasserbasis und Heißschmelzklebstoffe auf Ethylen-Vinylacetat-Copolymer(EVA)-Basis ein.

[0036] Weiter stellt die vorliegende Erfindung ein Klebeband bereit, das die aromatisch modifizierten aliphatischen Kohlenwasserstoffe der vorliegenden Erfindung umfaßt.

[0037] Ein besonders bevorzugter Klebrigmacher (Harz 1) zur Verwendung als Mono-Klebrigmacher in Klebebandformulierungen auf Lösungsmittel-Basis weist die folgenden typischen Eigenschaften auf:

|                              |      |
|------------------------------|------|
| R- & K-Erweichungspunkt (°C) | 93,0 |
| MMAP (°C)                    | 37   |
| Mn (Dalton)                  | 806  |
| Mw (Dalton)                  | 1595 |
| Mz (Dalton)                  | 3333 |

[0038] Das Harz wurde hergestellt, indem man ein Harz, das bis zum potentiellen Erweichungspunkt gestrippt worden war, mit 5 Gew.-% seiner Oligomere erweichte (siehe Beispiel 1).

[0039] Das Klebstoffverhalten dieses Harzes wurde durch Mischen des Harzes mit einem Naturkautschuk (0,9 : 1 Gewichtsteile) und einer Toluol-Hexan-Mischung, so dass der Feststoffgehalt der Mischung etwa 25% betrug, bewertet.

[0040] Es wurden Klebebänder hergestellt, indem man gelöstes Diisocyanat auf E-PVC-Substrat als Primer und eine Zwischenschicht aufbrachte, um eine bessere Verankerung zu ergeben. Dann wurden die Harze bei einem Beschichtungsgewicht von etwa 20 und 15 g/cm<sup>2</sup> mit dem Diisocyanat an das Substrat vernetzt, wie es gewöhnlich in der Industrie vorgenommen wird.

[0041] Die Testergebnisse sind nachstehend angegeben.

|                                                                         | 20 g/cm <sup>2</sup> | 15 g/cm <sup>2</sup> |
|-------------------------------------------------------------------------|----------------------|----------------------|
|                                                                         |                      |                      |
| Rollkugel-Klebrigkeit (cm)                                              | 2,8                  | 5,0                  |
| Scherfestigkeit an Stahl bei 40 °C<br>(2,5 kg, Minuten)                 | 569                  | 3146                 |
| Scherfestigkeit an Papier/Karton bei<br>40 °C (1,0 kg, Minuten)         | 315                  | 296                  |
| Umschlagklappentest an Papier/<br>Karton bei 23 °C<br>(1,0 kg, Minuten) | 472                  | 782                  |

## BEISPIELE:

## Experimenteller Teil:

## Verfahren zur Herstellung der Harze:

[0042] Alle in den Beispielen erwähnten Harze wurden auf kontinuierliche Weise hergestellt, aber eine chargenweise oder halbkontinuierliche Herstellung wäre ebenfalls möglich. Die Harzeinspeisung wurde über Calciumchlorid und Molekularsieben getrocknet und wurde zusammen mit dem Kettenübertragungsmittel mit einer Geschwindigkeit von 1500 ml/h in einen Tankreaktor von 5 Litern gegeben und kontinuierlich gerührt. Der Katalysator wurde gleichzeitig zugesetzt, und die Mischung wurde vom Boden des Reaktors zum Katalysator-Einlaßpunkt zirkuliert. Der Pegel in dem Reaktor wurde durch kontinuierliches Entfernen von Polymerisat bei 3 Litern gehalten, so dass die Gesamt-Durchschnittsreaktionszeit für alle Experimente 2 Stunden betrug. Die Mischung wurde unter Verwendung von Wasser deaktiviert und in drei Schritten mit Wasser gewaschen, bevor sie unter Vakuum und mit Wasserdampf gestrippt wurde, um das Lösungsmittel und Material mit niedrigem Molekulargewicht zu entfernen.

## Verfahren zur Bestimmung des R- &amp; K-Erweichungspunkts:

[0043] Der R- & K-Erweichungspunkt wurde gemäß ASTM D 36-70 mit der Walter Herzog R- & K-Apparatur, Modell MC-735, bestimmt.

## Verfahren zur Bestimmung des MMAP:

[0044] Der MMAP (gemischte Methylcyclohexan-Anilin-Punkt) wurde unter Verwendung eines modifizierten ASTM D-611-82-Verfahrens bestimmt. Das Methylcyclohexan wird anstelle des Heptans eingesetzt, welches im Standard-Testverfahren verwendet wird. Das Verfahren verwendet Harz/Anilin/Methylcyclohexan in einem Verhältnis 1/2/1 (5 g, 10 ml/5 ml), und der Trübungspunkt wird durch Abkühlen einer erwärmten klaren Mischung der drei Komponenten, bis eine vollständige Trübung gerade auftritt, bestimmt.

## Verfahren zur Bestimmung der Molekulargewichte:

[0045] Die Molekulargewichte  $M_n$ ,  $M_w$ ,  $M_z$  und die Polydispersität ( $= M_w/M_n$ ) wurden durch Größenausschlußchromatographie unter Verwendung eines Brechungsindex-Detektors bestimmt. Die Kalibrierung wurde unter Verwendung von eng verteilten Polystyrol-Standards vorgenommen.

## Verfahren zur Bestimmung der Kugel-Klebrigkeit:

[0046] Die Kugel-Klebrigkeit wird mittels des Pressure Sensitive Tape Council (PSTC)-6-Tests gemessen.

## Verfahren zur Bestimmung der Scherfestigkeiten:

[0047] Die Scherfestigkeiten wurden mittels des PSTC-7-Tests gemessen.

## Verfahren zur Bestimmung der Papier/Karton-Eigenschaften:

[0048] Die Papier/Karton-Eigenschaften der Klebebänder werden getestet, indem man die Proben auf einen Papier/Karton-Streifen gibt. Ein Gewicht wird an dem Klebeband aufgehängt, und die Zeit bis zum Versagen wird vermerkt.

## Verwendungen/Definitionen:

[0049] Materialien, die bei der Herstellung der Klebstoffzusammensetzungen, wie in den Beispielen erwähnt, verwendet wurden, sind wie folgt:

[0050] Reguläres Piperylen 50: ein Piperylen-Konzentrat, das von Shell, Pernis (NL) erhältlich ist. Zusammensetzung siehe unten.

[0051] Rohes Piperylen: ein rohes Piperylen-Konzentrat, das von DOW, Terneuzen (NL) erhältlich ist. Zusammensetzung siehe unten.

[0052] C9 NBR Hochsiedendes Harzöl: ein Harzöl, das von DSM, Geleen (NL) erhältlich ist und hauptsächlich aus Inden und Methylinenen besteht. Zusammensetzung siehe unten.

[0053] Reguläres klassisches C9-Harzöl: ein Harzöl, das von DSM, Geleen, erhältlich ist und hauptsächlich aus Vinyltoluolen und Inden besteht. Zusammensetzung siehe unten.

[0054] DCPD 91-Konzentrat: ein Dicyclopentadien-Konzentrat mit 91% Reinheit, erhältlich von Shell, Pernis (NL).

[0055] Isopren 65: Ein Isopren-Strom von Shell, Pernis. Zusammensetzung siehe unten.

[0056] Proben der typischen Zusammensetzungen der verschiedenen Einspeisungsströme und des aus der Anlage wiedergewonnenen Lösungsmittels sind nachstehend angegeben. Die Harze der folgenden Beispiele wurden aus diesen verschiedenen Strömen hergestellt, jedoch können die tatsächlichen Zusammensetzungen leicht von dem nachstehend angeführten Wert abweichen.

| <b>Strom</b>     | <b>Isopren</b> | <b>rohes<br/>Pip</b> | <b>reguläres<br/>Pip</b> | <b>reguläres<br/>C9</b> | <b>HBR<br/>C9</b> | <b>Lös.m.</b> |
|------------------|----------------|----------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------|---------------|
|                  |                |                      |                          |                         |                   |               |
| C4s              |                | 0,7                  |                          |                         |                   |               |
| Isopentan        | 0,1            | 10,4                 |                          |                         |                   |               |
| 1-Penten         | 5,1            | 3,7                  |                          |                         |                   |               |
| 2-Methyl-1-buten | 10,6           | 5,1                  |                          |                         |                   |               |
| n-Pentan         | 16,7           | 15,6                 |                          |                         |                   | 0,1           |
| Isopren          | 63,9           | 17,6                 | 0,5                      |                         |                   | 0,0           |
| trans-2-Penten   | 2,4            | 2,5                  | 0,9                      |                         |                   | 0,6           |

| <b>Strom</b>            | <b>Isopren</b> | <b>rohes<br/>Pip</b> | <b>reguläres<br/>Pip</b> | <b>reguläres<br/>C9</b> | <b>HBR<br/>C9</b> | <b>Lös.m.</b> |
|-------------------------|----------------|----------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------|---------------|
| cis-2-Penten            | 0,4            | 1,4                  | 1,9                      |                         |                   | 0,5           |
| Isoamylen               |                | 2,9                  | 5,6                      |                         |                   | 0,1           |
| t-Piperylen             |                | 6,0                  | 33,2                     |                         |                   | 0,1           |
| c-Piperylen             |                | 11,8                 | 18,7                     |                         |                   | 0,5           |
| Cyclopenten             |                | 3,5                  | 13,4                     |                         |                   | 2,4           |
| Cyclopentan             |                | 3,1                  | 3,8                      |                         |                   | 6,9           |
| Cyclopenta-<br>dien     |                | 1,2                  | 4,7                      |                         |                   | 0,2           |
| Dicyclopenta-<br>dien   |                | 8,1                  | 9,4                      | 0,4                     |                   | 1,4           |
| andere C5 +<br>C6s      | 0,7            | 6,1                  | 4,4                      | 0,2                     |                   | 3,8           |
| Toluol                  |                |                      |                          | 0,1                     |                   | 1,3           |
| C9 leichte<br>Enden*    |                |                      |                          | 0,7                     | 0,1               | 4,2           |
| Styrol                  |                |                      |                          | 2,4                     | 0,4               | 0,1           |
| alpha-Methyl-<br>styrol |                |                      |                          | 3,9                     | 0,4               |               |
| Vinyltoluole            |                |                      |                          | 21,5                    | 2,8               | 0,7           |
| Inden                   |                |                      |                          | 27,3                    | 12,0              | 0,2           |
| Methylindene            |                |                      |                          | 5,3                     | 42,6              | 0,5           |
| Trimethyl-<br>benzole** |                |                      |                          | 28,2                    | 6,0               | 69,4          |
| Tetraline***            |                |                      |                          | 8,0                     | 20,9              | 3,8           |
| Naphthalin              |                |                      |                          | 1,9                     | 14,7              | 2,0           |
| Schwere<br>Enden****    |                |                      |                          | 0,2                     | 0,2               | 1,4           |

\* C9 leichte Enden: alle Komponenten, die zwischen Toluol und Styrol eluieren.

\*\* Trimethylbenzole: alle nicht-bezeichneten Komponenten, die zwischen Styrol und Inden eluieren

\*\*\*\* schwere Enden: alle Komponenten, die nach Naphthalin eluieren

\*\*\* Tetraline: alle nicht-bezeichneten Komponenten, die zwischen Inden und Naphthalin eluieren

[0057] Alle Bänder wurden mit etwa 20 g/cm<sup>2</sup> beschichtet, außer bei den Ergebnissen in Beispiel 1.c, wo einige Bänder mit etwa 15 g/cm<sup>2</sup> beschichtet wurden.

## BEISPIEL 1 – ERWEICHUNGSPUNKT

Beispiel 1.a. Oligomere, die zugesetzt werden, nachdem das Harz auf potentiellen R & K gestrippt ist, Auswirkung von R & K auf Klebrigkeitseigenschaften.

[0058] Die nachstehende Tabelle erläutert, was mit den Harzeigenschaften und den Klebstoffeigenschaften passiert, wenn Oligomere mit niedrigem Molekulargewicht zugesetzt werden, nachdem das Harz zum potentiellen Erweichungspunkt gestrippt worden ist. Strippen zu potentiell ist als Strippen definiert, bis das Wasserkondensat eines Wasserdampfstrippens bei 220°C 2 Gew.-% oder weniger organische Fraktion enthält. Die Oligomere waren flüssig, mit einem MMAP von 18°C, einem Mn-Wert von 256 Dalton, einem Mw von 358 Dalton und einem Mz von 832 Dalton.

| Experiment                  | Harz 1 | Harz 2 | Harz 3 |
|-----------------------------|--------|--------|--------|
|                             |        |        |        |
| Oligomere (Gew.-% pro Harz) | 0      | 5      | 10     |
|                             |        |        |        |
| R & K (°C)                  | 97,0   | 93,0   | 86,5   |
| MMAP (°C)                   | 37     | 37     | 36     |
| Farbe (Gardner)             | 6,3    | 7,1    | 6,9    |
|                             |        |        |        |

| Experiment                                                             | Harz 1 | Harz 2 | Harz 3 |
|------------------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|
| Mn (Dalton)                                                            | 867    | 806    | 746    |
| Mw (Dalton)                                                            | 1642   | 1595   | 1577   |
| Mz (Dalton)                                                            | 3342   | 3333   | 3586   |
|                                                                        |        |        |        |
| Rollkugel-Klebrigkeit (cm)                                             | 5,0    | 2,8    | 2,2    |
| Scherfestigkeit an Stahl bei 40 °C<br>(2,5 kg, Minuten)                | 791    | 569    | 728    |
| Scherfestigkeit an Papier/Karton bei 40<br>°C (1,0 kg, Minuten)        | 252    | 315    | 210    |
| Umschlagklappentest an<br>Papier/Karton bei 23 °C<br>(1,0 kg, Minuten) | 883    | 472    | 305    |

[0059] Die Tabelle zeigt klar die Auswirkung des Oligomer-Zusatzes auf die Harzeigenschaften. Der R- & K-Erweichungspunkt wird durch den Zusatz von Oligomeren erniedrigt. Die Auswirkung auf die Klebstoffeigenschaften zeigt die Bedeutung des Erweichungspunktes beim Rollkugel-Klebrigkeitswert. Je niedriger der Erweichungspunkt ist, desto besser ist die Rollkugel-Klebrigkeit. Dieses Beispiel zeigt, dass durch Zusatz von Oligomeren mit niedrigem Molekulargewicht ein Harz mit einem Erweichungspunkt von mehr als 94°C verwendet werden kann, um ein Harz mit einem Erweichungspunkt im gewünschten Bereich von 94°C oder weniger bereitzustellen.

Beispiel 1.b. Mehrere Beispiele für das selektive Strippen, potentielle R & Ks, verglichen mit partiell gestrippten R & Ks.

[0060] Oligomere können auch beim Strippen im Harz zurückgelassen werden. Die nachstehende Tabelle erläutert das selektive Strippen anhand von zwei Beispielen.

| <b>Experiment</b>                                                      | <b>Harz 4</b>                             | <b>Harz 4<br/>gestrippt<br/>bis pot.</b> | <b>Harz 5</b>                             | <b>Harz 5<br/>gestrippt<br/>bis pot.</b> |
|------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------|
| R & K<br>(pot: potentiell;<br>p.g.: partiell gestrippt)                | p.g.<br>(etwa 4,5<br>Gew.-%<br>Oligomere) | pot.                                     | p.g.<br>(etwa 6,5<br>Gew.-%<br>Oligomere) | pot.                                     |
| R & K (°C)                                                             | 94,0                                      | 102,0                                    | 88,0                                      | 97,0                                     |
| MMAP (°C)                                                              | 30                                        | 30                                       | 31                                        | 31                                       |
| Farbe (Gardner)                                                        | 9,9                                       | 9,8                                      | 9,3                                       | 9,4                                      |
| Mn (Dalton)                                                            | 607                                       | 645                                      | 581                                       | 624                                      |
| Mw (Dalton)                                                            | 1252                                      | 1263                                     | 1165                                      | 1239                                     |
| Mz (Dalton)                                                            | 3432                                      | 3189                                     | 3237                                      | 3505                                     |
| Rollkugel-Klebrigkeit (cm)                                             | 2,4                                       | 6,4                                      | 1,8                                       | 3,6                                      |
| Scherfestigkeit an Stahl bei<br>40°C (2,5 kg, Minuten)                 | 908                                       | 3472                                     | 731                                       | 1167                                     |
| Scherfestigkeit an<br>Papier/Karton bei 40°C<br>(1,0 kg, Minuten)      | 702                                       | 258                                      | 656                                       | 156                                      |
| Umschlagklappentest an<br>Papier/Karton bei 23 °C<br>(1,0 kg, Minuten) | 260                                       | 945                                      | 148                                       | 1078                                     |

[0061] Die potentiellen Erweichungspunkte sind höher als der Erweichungspunkt von partiell gestrippten Harzen. Im Fall von partiell gestrippten Harzen wurde der R & K bei oder unterhalb von 94°C gehalten.

[0062] Das Klebstoffverhalten zeigt ähnliche Auswirkungen an, wie sie in Beispiel 1.a. gesehen werden. Die Rollkugel-Klebrigkeit verbesserte sich bei niedrigeren Erweichungspunkten. Die Scherfestigkeit an Stahl bei 40°C zeigte ebenfalls eine Abnahme, aber die zwei Proben mit niedrigen Erweichungspunkt hatten immer noch ausreichende Werte zum Ergebnis.

Beispiel 1.c. Mehrere Beispiele für verschiedene Beschichtungsgewichte.

[0063] Mehrere Proben wurden zu etwa 20 g/cm<sup>2</sup> und etwa 15 g/cm<sup>2</sup> beschichtet. Die Ergebnisse werden in der nächsten Tabelle verglichen.

| <b>Experiment</b>                                                       | <b>Harz 1</b> |      |  | <b>Harz 2</b> |      |  |
|-------------------------------------------------------------------------|---------------|------|--|---------------|------|--|
| R & K (°C)                                                              | 97,0          |      |  | 93,0          |      |  |
| MMAP (°C)                                                               | 37            |      |  | 37            |      |  |
| Farbe (Gardner)                                                         | 6,3           |      |  | 7,1           |      |  |
|                                                                         |               |      |  |               |      |  |
| Mn (Dalton)                                                             | 867           |      |  | 806           |      |  |
| Mw (Dalton)                                                             | 1642          |      |  | 1595          |      |  |
| Mz (Dalton)                                                             | 3342          |      |  | 3333          |      |  |
|                                                                         | <b>Harz 1</b> |      |  | <b>Harz 2</b> |      |  |
| Beschichtungs-<br>gewicht<br>(g/cm <sup>2</sup> )                       | 20            | 15   |  | 20            | 15   |  |
| Rollkugel-Klebrig-<br>keit (cm)                                         | 5,0           | 6,4  |  | 2,8           | 5,0  |  |
| Scherfestigkeit an<br>Stahl bei 40 °C<br>(2,5 kg, Minuten)              | 791           | 3079 |  | 569           | 3146 |  |
| Scherfestigkeit an<br>Papier/Karton bei<br>40 °C<br>(1,0 kg, Minuten)   | 252           | 517  |  | 315           | 296  |  |
| Umschlagklappentest<br>an Papier/Karton<br>bei 23°<br>(1,0 kg, Minuten) | 883           | 959  |  | 472           | 782  |  |

[0064] Die Ergebnisse zeigen klar, dass die Erniedrigung des Beschichtungsgewichts eine Erhöhung (schlechter) des Rollkugel-Klebrigkeitswerts zur Folge hatte. In diesem Beispiel hatten R- & K-Erweichungspunkte von etwa 93°C oder niedriger einen Rollkugel-Klebrigkeitswert von weniger als 5 cm zur Folge. Andere Eigenschaften wurden nicht negativ beeinflusst.

#### BEISPIEL 2 – MOLEKULARGEWICHTSVERTEILUNG.

Beispiel 2.a. Auswirkung der Molekulargewichte (Mz und Mw) auf die Schereigenschaften.

[0065] Die nachstehende Tabelle erläutert die Auswirkungen der Molekulargewichtsparameter auf die Kohäsionsfestigkeit, damit die Schereigenschaften des Harzes. Es wurden zwei Beispiele mit einem ähnlichen und vergleichbaren R- & K-Erweichungspunkt ausgewählt.

| Experiment                                                         | Harz 2 |  | Harz 6 |
|--------------------------------------------------------------------|--------|--|--------|
|                                                                    |        |  |        |
| R & K (°C)                                                         | 93,0   |  | 92,4   |
| MMAP (°C)                                                          | 37     |  | 37     |
| Farbe (Gardner)                                                    | 7,1    |  | 8,0    |
|                                                                    |        |  |        |
| Mn (Dalton)                                                        | 806    |  | 629    |
| Mw (Dalton)                                                        | 1595   |  | 1035   |
| Mz (Dalton)                                                        | 3333   |  | 1947   |
|                                                                    |        |  |        |
| Rollkugel-Klebrigkeit (cm)                                         | 2,8    |  | 2,2    |
| Scherfestigkeit an Stahl bei 40 °C<br>(2,5 kg, Minuten)            | 569    |  | 208    |
| Scherfestigkeit an Papier/Karton bei 40°C<br>(1,0 kg, Minuten)     | 315    |  | 226    |
| Umschlagklappentest an Papier/Karton bei 23°C<br>(1,0 kg, Minuten) | 472    |  | 189    |

[0066] Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, waren die Rollkugel-Klebrigkeitswerte aufgrund der R- & K-Erweichungspunkt innerhalb des gewünschten Bereichs. Der Rollkugel-Klebrigkeitswert wurde in diesem Beispiel kaum durch die Molekulargewichtparameter des Harzes beeinflusst. Die Scherfestigkeit an Stahl bei 40°C, an Papier/Karton bei 40°C und der Umschlagklappentest zeigten die Tendenz, mit zunehmenden Molekulargewichten zuzunehmen. Die Molekulargewichtparameter scheinen für vorteilhafte Kohäsionsfestigkeiten wichtig zu sein.

Beispiel 2.b. Mehrere Beispiele für (D)CPD auf MGV-Parameter.

[0067] Wie das Höhenliniendiagramm in **Fig. 2** erläutert die nachstehende Tabelle, wie die Molekulargewichtparameter durch die Cyclodiolefine und Dicyclodiolefine gesteuert und erhöht werden können. In der nachstehenden Tabelle ist weiter der Bruchteil der C5- und C6-Olefine und -Diolefine, einschließlich der Cycloolefine, bezogen auf Gesamt-Monomere, als Aliphaten angegeben. Die Menge der aromatischen Monomere, bezogen auf Gesamt-Monomere, ist durch Aromaten angegeben, und die Menge der Dicyclodiolefine und Cyclodiolefine, bezogen auf Gesamt-Monomere, ist durch den Bruchteil der cyclischen Diolefine angegeben. Die Erweichungspunkte, die angegeben sind, sind die potentiellen Erweichungspunkte.

| Experiment          | Harz 7 | Harz 8 | Harz 9 |
|---------------------|--------|--------|--------|
| Aliphaten           | 0,50   | 0,46   | 0,43   |
| Aromaten            | 0,41   | 0,39   | 0,37   |
| cyclische Diolefine | 0,09   | 0,15   | 0,20   |
|                     |        |        |        |
| R & K (°C)          | 86,0   | 91,7   | 97,0   |
| MMAp (°C)           | 34     | 32     | 35     |
| Farbe (Gardner)     | 7,9    | 8,0    | 8,0    |
|                     |        |        |        |
| Mn (Dalton)         | 628    | 626    | 680    |

| Experiment                                                      | Harz 7 | Harz 8 | Harz 9 |
|-----------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|
| Mw (Dalton)                                                     | 1127   | 1145   | 1299   |
| Mz (Dalton)                                                     | 2395   | 2613   | 3099   |
|                                                                 |        |        |        |
| Rollkugel-Klebrigkeit (cm)                                      | 2,2    | 2,6    | 4,0    |
| Scherfestigkeit an Stahl bei 40 °C (2,5 kg, Minuten)            | 96     | 139    | 364    |
| Scherfestigkeit an Papier/Karton bei 40°C (1,0 kg, Minuten)     | 94     | 282    | 161    |
| Umschlagklappentest an Papier/Karton bei 23°C (1,0 kg, Minuten) | 87     | 170    | 273    |

[0068] Hier hatten mehr cyclische Diolefine in der Einspeisung höhere potentielle R- & K-Erweichungspunkte und Molekulargewichtparameter (Mw und Mz) zur Folge. Die Auswirkung des R- & K-Erweichungspunkts auf die Rollkugel-Klebrigkeit wurde beobachtet, und man fand, dass sie die gleiche war wie in Beispiel 1. Es wurde beobachtet, dass die Auswirkung der Molekulargewichtparameter auf die Scherfestigkeit an Stahl die Scherfestigkeiten erhöhte, wie in Beispiel 2.a. gesehen. Der Umschlagklappentest und die Scherfestigkeit an Papier/Karton nahmen ebenfalls zu. Harz 8 und Harz 9 zeigten jedoch vernünftige Kohäsionsfestigkeiten und zeigen erhöhte Scherfestigkeiten und Umschlagklappentests mit zunehmenden Molekulargewichten. Nur die Scherfestigkeit an Papier/Karton bei 40°C bei Harz 9 zeigte eine Abweichung.

### BEISPIEL 3 – AUSWIRKUNGEN DER VERSCHIEDENEN EINSPEISUNGSSTRÖME

Beispiel 3.a. Verwendung von rohem C5/Isopren im Vergleich zu regulärem Pip.

[0069] Die nachstehende Tabelle zeigt die Auswirkungen der Verwendung eines Isopren-Stroms und eines Isopren-reichen Piperylen-Stroms (rohes Piperylen), verglichen mit der Verwendung eines regulären Piperylen-Stroms, zusammen mit einem regulären Harzöl für den aromatischen Teil der Polymerisationseinspeisung. Die angegebenen R- & K-Erweichungspunkte sind alle potentielle Erweichungspunkte.

| Experiment          | Harz 10 | Harz 11 | Harz 12 |
|---------------------|---------|---------|---------|
|                     |         |         |         |
| reguläres Piperylen | 26,7    |         |         |
| rohes Piperylen     |         | 32,4    |         |
| Isopren 65          |         |         | 24,1    |
| reguläres C9-Harzöl | 30,0    | 30,0    | 34,8    |
| Verdünnungsmittel   | 43,3    | 37,6    | 41,1    |
| R & K (°C)          | 92,2    | 89,4    | 86,0    |
| MMAP (°C)           | 30      | 30      | 30      |
| Farbe (Gardner)     | 6,7     | 6,9     | 6,5     |
| Mn (Dalton)         | 638     | 646     | 661     |
| Mw (Dalton)         | 1183    | 1393    | 1325    |
| Mz (Dalton)         | 3286    | 4605    | 4451    |

[0070] Es wird gezeigt, daß der R- & K-Erweichungspunkt abnahm und die Molekulargewichtsparemeter zunahmen, als eine Isopren-reichere Einspeisung verwendet wurde.

[0071] Unter Verwendung der Kombination von regulärem C9-Harzöl und Isopren oder Isopren-reichem Piperylen war es in diesem Beispiel nicht möglich, Harze mit potentiellen R- & K-Erweichungspunkten von mehr als 94°C zu erhalten, was gemäß der vorliegenden Erfindung bevorzugt ist. Potentielle R- & K-Erweichungspunkte von mehr als 94°C erlauben es, danach die R- & K-Erweichungspunkte durch selektives Strippen oder Einölen mit Oligomeren zu steuern.

Beispiel 3.b. Verwendung von C9 HBR zusammen mit regulärem Piperylen.

[0072] Die nächste Tabelle erläutert die Erweichungspunkt-erhöhende Auswirkung eines an Methylindenen reichen Harzöls (C9 HBR) unter Verwendung von regulärem Piperylen.

[0073] Die angegebenen R- & K-Erweichungspunkte sind potentielle Erweichungspunkte.

| Experiment          | Harz 10 | Harz 13 |
|---------------------|---------|---------|
|                     |         |         |
| reguläres Piperylen | 26,7    | 25,8    |
|                     |         |         |
| reguläres C9-Harzöl | 30,0    |         |
| HBR C9 Harzöl       |         | 28,1    |
| Verdünnungsmittel   | 43,3    | 46,1    |
|                     |         |         |
| R & K (°C)          | 92,2    | 107,0   |
| MMAP (°C)           | 30      | 35      |
| Farbe (Gardner)     | 6,7     | 8,2     |
|                     |         |         |
| Mn (Dalton)         | 638     | 729     |
| Mw (Dalton)         | 1183    | 1505    |
| Mz (Dalton)         | 3286    | 3813    |

[0074] Die Tabelle zeigt klar, daß das HBR C9-Harzöl einen beträchtlich höheren potentiellen R- & K-Erweichungspunkt zur Folge hat, während die Molekulargewichtsparemeter vergleichbar sind. Es ist viel leichter, den R- & K-Erweichungspunkt des Harzes 13 durch nachträgliches selektives Strippen oder Einölen mit Oligomeren zu steuern.

#### Beispiel 3.c. Verwendung von C9 HBR zusammen mit rohem C5

[0075] Die nachstehende Tabelle erläutert die Auswirkung des an Methylenidenen reichen C9 HBR Harzöls, wenn es zusammen mit einem rohen Piperylen-Strom verwendet wird, der reich an Isopren ist (siehe Zusammensetzung der Einspeisungsströme). Die R- & K-Erweichungspunkte waren alle bis potentiell gestrippt.

| Experiment          | Harz 11 | Harz 14 | Harz 15 |
|---------------------|---------|---------|---------|
|                     |         |         |         |
| rohes Piperylen     | 32,4    | 31,0    | 38,0    |
| reguläres C9-Harzöl | 30,0    |         |         |
| HRB C9-Harzöl       |         | 25,3    | 24,0    |
| Verdünnungsmittel   | 37,6    | 43,7    | 38,0    |
| Aliphaten           | 0,36    | 0,34    | 0,32    |
| Aromaten            | 0,44    | 0,47    | 0,44    |
| cyclische Diolefine | 0,20    | 0,19    | 0,24    |
|                     |         |         |         |
| R & K (°C)          | 89,4    | 100,4   | 100,2   |
| MMAP (°C)           | 30      | 32      | 30      |
| Farbe (Gardner)     | 6,9     | 7,6     | 7,1     |
|                     |         |         |         |
| Mn (Dalton)         | 646     | 712     | 721     |
| Mw (Dalton)         | 1393    | 1605    | 1348    |
| Mz (Dalton)         | 4605    | 5041    | 3088    |

[0076] Die Ergebnisse dieses Beispiels, die in der Tabelle angegeben sind, zeigen, daß das an Methyleninden reiche C9 HBR Harzöl einen um 10°C höheren potentiellen Erweichungspunkt zur Folge hat. Die nachträgliche Steuerung des Erweichungspunkts durch selektives Strippen oder Einölen wird viel leichter. Es ist demgemäß möglich, Isopren- oder Isopren-reiche Piperylen-Ströme für die gewünschten Harzeigenschaften zu verwenden.

#### BEISPIEL 4 – VERWENDUNG VON ZUSÄTZLICHEM KETTENÜBERTRAGUNGS-MITTEL

Beispiel 4.a. Verwendung von zusätzlichem Kettenübertragungsmittel im Fall des rohen Piperylens, das zu viele (Di)cyclodiolefine enthält.

[0077] Im Fall eines rohen Piperylen-Stroms, der eine große Menge an Dicyclodiolefinen und Cyclodiolefinen enthält, werden die Molekulargewichtsparemeter hoch und die Klebstoffformulierungen härter. Ein bevorzugter Wert von Mz, der unterhalb 5000 Dalton liegt, kann durch Verwendung einer zusätzlichen Menge an Kettenübertragungsmittel eingestellt werden. Die Menge an Kettenübertragungsmittel ist in der nachstehenden Tabelle als Bruchteil der Gesamt-Monomere als C4s angegeben. In diesem Fall wurde reines Isobutylen verwendet. Die angegebenen Erweichungspunkte waren bis zu den potentiellen Erweichungspunkten gestrippt.

| Experiment          | Harz 16 | Harz 17 |
|---------------------|---------|---------|
|                     |         |         |
| rohes Piperylen     | 36,4    | 36,4    |
| HBR C9-Harzöl       | 27,0    | 27,0    |
| Verdünnungsmittel   | 26,7    | 26,7    |
| Zusatz Isobutylene  |         | 3,0*    |
|                     |         |         |
| C4s                 |         | 0,08    |
| Aliphaten           | 0,36    | 0,31    |
| Aromaten            | 0,44    | 0,42    |
| cyclische Diolefine | 0,20    | 0,19    |
|                     |         |         |
| R & K (°C)          | 101,3   | 99,1    |
| MMAp (°C)           | 32      | 35      |
| Farbe (Gardner)     | 7,8     | 7,7     |

| Experiment  | Harz 16 | Harz 17 |
|-------------|---------|---------|
|             |         |         |
| Mn (Dalton) | 950     | 758     |
| Mw (Dalton) | 2166    | 1528    |
| Mz (Dalton) | 5848    | 4035    |

– Die Menge wurde als Gewichtsprozentsatz der anderen Bestandteile berechnet.

[0078] Hier wurden die Molekulargewichtsparameter unter Verwendung einer zusätzlichen Menge an Kettenübertragungsmittel verringert.

Beispiel 4.b. Verwendung von zusätzlichem Kettenübertragungsmittel im Fall, dass zu viele (Di)cyclodiolefine der Polymerisationseinspeisung zugesetzt werden.

[0079] Es ist möglich, dass die zugesetzte Menge an Dicyclodiolefinen und Cyclodiolefinen zu hoch ist. Die folgende Tabelle erläutert, dass die Molekulargewichtsparameter durch Verwendung einer zusätzlichen Menge an Kettenübertragungsmittel verringert werden können. Die Menge an Kettenübertragungsmittel ist in der folgenden Tabelle als Bruchteil der Gesamt-Monomere als C4s angegeben. In diesem Fall wurde reines Isobutylene verwendet. Für dieses Beispiel wurden Experimente gewählt, in denen die C5- und C6-Olefine und -Diolefine aus einem Isopren-Strom abstammten. Der aromatische Teil stammte aus einem Methylinden-reichen C9 HBR Harzöl ab, und die Dicyclodiolefine und Cyclodiolefine stammten aus einer Mischung von Cyclopentadien und Dicyclopentadien ab. Die angegebenen Erweichungspunkte waren bis zu den potentiellen Erweichungspunkten gestriipt.

| <b>Experiment</b>   | <b>Harz 18</b> | <b>Harz 5<br/>(gestrippt bis pot.)</b> |
|---------------------|----------------|----------------------------------------|
|                     |                |                                        |
| Isopren 65          | 12,5           | 12,5                                   |
| HBR C9-Harzöl       | 23,0           | 23,0                                   |
| CPD/DCPD (1:1)      | 9,0            | 9,0                                    |
| Verdünnungsmittel   | 55,0           | 55,0                                   |
| Zusatz Isobutylen   |                | 3,0*                                   |
|                     |                |                                        |
| C4s                 |                | 0,08                                   |
| Aliphaten           | 0,26           | 0,22                                   |
| Aromaten            | 0,46           | 0,43                                   |
| cyclische Diolefine | 0,28           | 0,25                                   |
|                     |                |                                        |
| R & K (°C)          | 105,5          | 97,0                                   |
| MMAp (°C)           | 31             | 31                                     |
| Farbe (Gardner)     | 9,2            | 9,4                                    |
|                     |                |                                        |
| Mn (Dalton)         | 548            | 624                                    |
| Mw (Dalton)         | 1271           | 1239                                   |
| Mz (Dalton)         | 5209           | 3505                                   |

\* – Die Menge wurde als Gewichtsprozentsatz der anderen Bestandteile berechnet.

[0080] Die Molekulargewichtsparameter nahmen unter Verwendung einer zusätzlichen Menge an Kettenübertragungsmittel auf den bevorzugten Wert unterhalb von 5000 Dalton ab.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines aromatisch modifizierten aliphatischen Kohlenwasserstoffharzes, worin Polymerisationseinspeisungen, die Erdöleinspeisungen enthalten, welche (a) 45 Gew.-%  $\pm$  25 Gew.-% C5- und C6-Olefine und/oder -Diolefine, einschließlich Cycloolefinen, (b) 40 Gew.-%  $\pm$  20 Gew.-% aromatische Monomere und (c) 20 Gew.-%  $\pm$  10 Gew.-% (Di)cyclodiolefine umfassen, einer Friedel-Crafts-Polymerisation unterzogen werden,

wobei

die C5- und C6-Olefine und/oder -Diolefine, einschließlich Cycloolefinen, und die aromatischen Monomere in einer solchen Menge verwendet werden, dass das Harz einen gemischten Methylcyclohexan-Anilin-Trübungspunkt (MMAp) zwischen 30 und 45°C aufweist, bestimmt unter Verwendung eines modifizierten ASTM D-611-82-Verfahrens;

und die (Di)cyclodiolefine und fakultativ ein Kettenübertragungsmittel in einer solchen Menge verwendet werden, dass das Harz ein Mw von nicht mehr als 2000 Dalton und ein Mz von 2500 bis 4000 Dalton aufweist, wobei Oligomere mit niedrigem Molekulargewicht gegebenenfalls zu dem Harz gegeben werden, um den R & K-Erweichungspunkt auf 75°C bis 94°C einzustellen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, in dem (a) ein Isopren- oder ein Isopren-reicher Piperylen-Strom ist, (b) ein Methylindein-reicher Strom ist und (c) ein (Di)cyclodiolefin-Strom ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Erdöleinspeisungen in einer Menge von 20 bis 60 Gew.-% in den Polymerisationseinspeisungen enthalten sind, wobei der Rest ein Verdünnungsmittel und gegebenenfalls ein Kettenübertragungsmittel ist.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

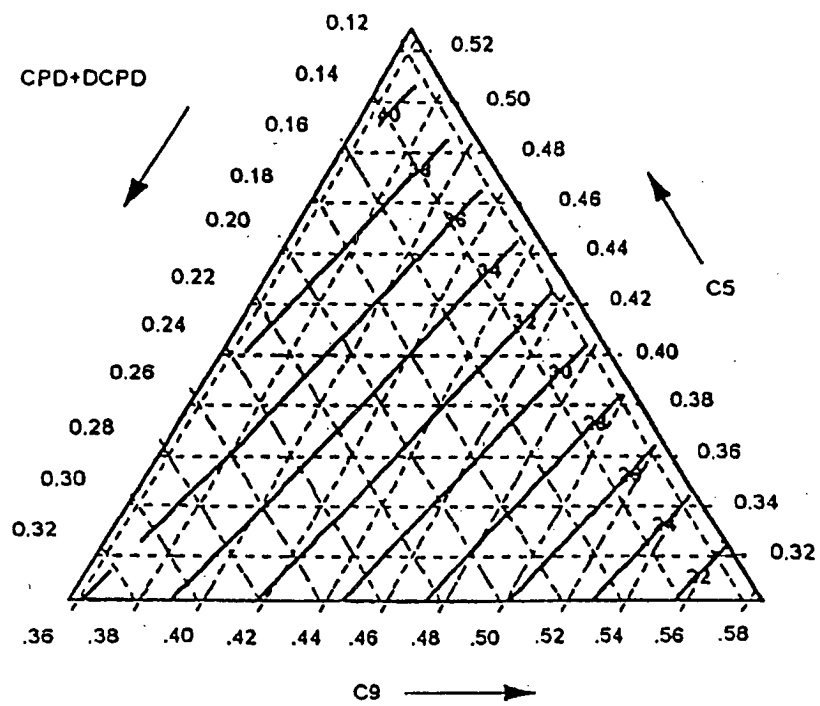


Fig. 1

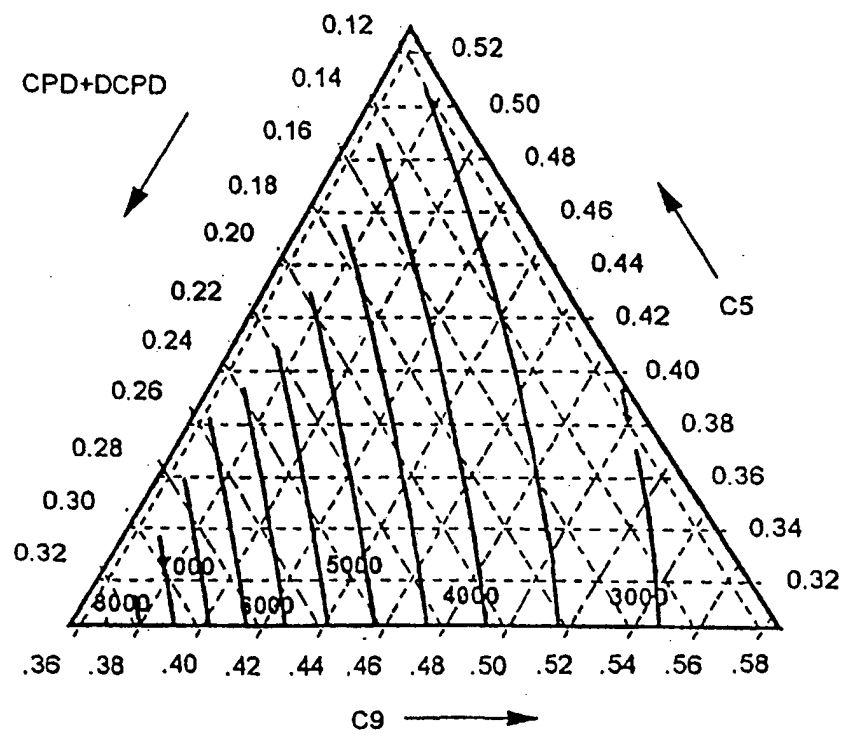


Fig. 2