



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 601 11 530 T2 2006.05.11

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 299 496 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 601 11 530.9

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US01/20671

(96) Europäisches Aktenzeichen: 01 950 626.0

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 02/000806

(86) PCT-Anmeldetag: 26.06.2001

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 03.01.2002

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 09.04.2003

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 15.06.2005

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 11.05.2006

(51) Int Cl.⁸: C09J 153/02 (2006.01)

C09J 7/02 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

214765 P 27.06.2000 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, GB, IT, NL

(73) Patentinhaber:

ExxonMobil Chemical Patents Inc., Baytown, Tex.,
US

(72) Erfinder:

LECHAT, B., Jacques, 1420 Braine L'Alloud, BE;
GEORJON, J., Oliver, B-1150 Brussels, BE;
GIBERT, Francois-X., F-64990 St Pierre d'Irube,
FR; MARIN, Gerard, F-64510 Assat, FR; LEWTAS,
Kenneth, B-3080 Tervuren, BE; DELME, R., Roger,
B-1674 Bellingen, BE; MYERS, Oliver, Michael,
Baton Rouge, US

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(54) Bezeichnung: KLEBSTOFFE MIT VERBESSERTER STANZLEISTUNG

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 eingelebt, 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 ausgerichtet auf druckempfindliche, auf einem Elastomer oder auf einem Kautschuk beruhende Klebstoffzusammensetzungen, welche besonders nützlich bei der Etikett- und Bandherstellung sind.

HINTERGRUND

[0002] Während der Herstellung eines Etiketts werden ein Laminat aus einem Oberflächenmaterial, aus einer druckempfindlichen Klebstoffsicht und aus einem Trennschichtkaschierpapier, wie etwa aus einem mit Silikon beschichteten Papier, durch eine Vorrichtung hindurchgeführt, welche das Laminat in wirtschaftlich nützliche Etiketten und Etikettenmaterialien umwandelt. Die Arbeitsvorgänge bei der Umwandlung implizieren ein Drucken, ein Stanzen und ein Abziehen der Matrix, um die Etiketten auf einem Trennschichtkaschierpapier zurückzulassen, ein Randlochstanzen, ein Perforieren, ein Zickzackfalten, ein Beschneiden und dergleichen Vorgänge. Es ist wichtig, dass der Schneidvorgang das Oberflächenmaterial und die Klebstoffsicht spaltet, dass er aber nicht in das Trennschichtkaschierpapier einschneidet. Das Erzeugen einer Folge, d.h. einer Serie von Etiketten auf einer Unterlagefolie impliziert ein Schneiden um das Etikett herum sowie ein Entfernen des Materials zwischen zwei Etiketten (die Matrix), während das Etikett selbst an der Unterlagefolie befestigt bleibt. Es ist wichtig, dass die Stanzmaschine bei ihren Arbeitsgeschwindigkeiten eine saubere Abtrennkante erzeugt. Klebstoffe für diese Anwendungen werden derart formuliert, dass sie geeignete Viskoelastizitäts- und Klebeigenschaften aufweisen, so dass sie auf die Rückseite des Trennschichtkaschierpapiers oder des Oberflächenmaterials aufgebracht werden können und dass sie nach dem Abziehen mit der erforderlichen Adhäsionskraft auf dem Etikett bleiben. Aber diese Eigenschaften bewirken, dass der Klebstofffilm schwierig zu schneiden oder zu spalten ist. Sie machen das Stanzen schwierig und inkonsistent und sie bewirken Klebstoffstreifen und -ablagerungen auf dem Schneidmesser.

[0003] Stanzen impliziert ein Durchschneiden des Laminats bis auf die Oberfläche des Trennschichtkaschierpapiers. Andere Verfahren implizieren ein vollständiges Hindurchschneiden durch das Etikettlaminat und sie enthalten ein Lochstanzen, Perforieren und Beschneiden, insbesondere auf flachen Folien.

[0004] Die Kosten für das Umwandeln eines Laminats in ein fertiges Endprodukt, etwa in ein Etikett, sind eine Funktion der verschiedenen Arbeitsgeschwindigkeiten bei den Bearbeitungsvorgängen. Die Geschwindigkeit der Produktionslinie hängt davon ab, ob ein Druckschritt mit einbezogen ist. Ohne einen Druckschritt, z. Bsp. von Computeretiketten, können die Geschwindigkeiten 300 Meter/Minute erreichen. Sonst sind Geschwindigkeiten von 50–100 Meter/Minute typisch. Obwohl sich alle Laminatschichten auf die Kosten der Konvertibilität niederschlagen, kann die Klebstoffsicht die Leichtigkeit der Konvertibilität begrenzen. Die viskoelastische Natur der Klebstoffsicht bewirkt diese Begrenzung – ihre hohe Elastizität verhindert, dass sie während des Stanzens von der Schnittlinie wegfließt und sie fördert auch ihre Übertragung auf die Schneidmesser im Verlaufe des Schneidens. Eine hohe Elastizität des Klebstoffes bewirkt auch eine Klebstoffstreifenbildung, welche das Abziehen der Matrix behindert, weil das unerwünschte Oberflächenmaterial nach dem Stanzen entfernt wird. Eine hohe Elastizität fördert auch das Wiederverbinden der Klebstoffsicht, nachdem die Schicht durchgetrennt worden ist.

[0005] Ein Erzielen einer guten Konvertibilität fällt nicht notwendigerweise mit dem Erzielen einer ausgezeichneten Klebleistung zusammen. Klebstoffe müssen so formuliert werden, dass sie den Bedürfnissen genügen. Zu den wichtigen Klebstoffeigenschaften zählen eine Abschälhaftwirkung, Klebrigkeits, Scherkraft und Viskosität bei verschiedenen Temperaturen und auf verschiedenen Substraten wie etwa bei Polymeren, Papieren, Gläsern und bei Stahlsubstraten. Gute, für den allgemeinen Zweck verwendbare Klebstoffe können eine schlechte Konvertibilität aufweisen, einfach weil es schwierig ist, den Klebstoff sauber durchzutrennen. Der Klebstoff kann an einem Formwerkzeug oder an einem Schneidmesser festkleben. Weiterhin kann innerhalb eines Geschwindigkeitsbereiches die Verwendung eines besonderen Klebstoffes dazu führen, dass die Matrix gespalten wird trotz der Tatsache, dass ein erfolgreiches Abziehen der Matrix bei Geschwindigkeiten auf beiden Seiten der Spaltgeschwindigkeit auftreten kann. Ein Ziel besteht darin, Klebstoffsysteme zu liefern, bei denen der Klebstoff eine gute Stanzeistung aufweist und bei denen die Matrix über den gesamten Bereich der Arbeitsgeschwindigkeit erfolgreich abgestreift werden kann.

[0006] Typische Etikettenklebstoffe werden aus Acrylpolymeremulsionen hergestellt, welche klebrig gemacht werden können durch Kohlenwasserstoffe oder durch Klebrigmacher aus natürlichen Harzen. Während diese

eine gute Stanzeleistung aufweisen, erfordern sie den Umgang mit großen Volumina von Flüssigkeiten und die nachfolgende Beseitigung der Flüssigkeit. Dementsprechend würden Heißschmelzklebstoffe bevorzugt werden. Bei tiefen Temperaturen verhalten sich die auf Acryl beruhenden Klebstoffe schlechter als Heißschmelzsysteme. Darüber hinaus können Heißschmelzklebstoffe bei schnelleren Auftragungsgeschwindigkeiten der Produktionslinie verwendet werden, sie weisen über breite Temperaturbereiche eine aggressivere Klebrigkeitsauf und sie können unter feuchten Bedingungen verwendet werden.

[0007] Druckempfindliche Heißschmelzklebstoffsysteme sind bekannt und bestehen aus klebrig gemachten thermoplastischen Elastomeren wie etwa aus Styrol-Blockcopolymeren. Zum Beispiel kennt man Styrol-Blockcopolymere, welche Polystyrol und Polybutadienblöcke und/oder Polysisoprenblöcke enthalten. Diese Materialien sind allgemein erhältlich als reine Triblocke (manchmal als SIS und SBS Copolymeren bezeichnet) und als Diblocke (manchmal als SI und SB Copolymeren bezeichnet). Diese Materialien sind auch als Mischungen von Diblock- und Triblockmaterialien erhältlich (manchmal als SIS + SI und SIS + SB bezeichnet). Beispiele dieser Materialien erstrecken sich auch auf Elastomere, welche von Dexco und von Kraton Polymers vermarktet werden.

[0008] Es ist bekannt, Diblock-/Triblockmischungen als elastomere Komponente in druckempfindlichen Heißschmelzklebstoffen zu verwenden. Es ist weiterhin bekannt, dass die Klebstoffeigenschaften und die Viskosität gesteuert werden können durch ein Variieren des Verhältnisses von Diblock zu Triblock, durch ein Variieren des Styrolgehaltes, durch ein Variieren des Polymermolekulargewichtes und durch ein Variieren der Blockmolekulargewichte innerhalb der Polymere. Beispiele von Materialien, welche verwendet worden sind, sind KRATON™ D 1113, welches 16% Styrol und 56% eines Diblockes enthält; QUINTAC™ 3433, vermarktet von Nippon Zeon, welches 55% eines Diblockes und 17% Styrol enthält; VECTOR™ 4114, welches 42% eines Diblockes und 17% Styrol enthält; und VECTOR™ 4113, welches 20% eines Diblockes und 17% Styrol enthält. VECTOR™ 4114 und VECTOR™ 4113 sind Dexco-Produkte. Während diese Materialien gute Klebeigenschaften aufweisen, wenn sie klebrig gemacht sind, und in heißen Schmelzen zur Herstellung von Etiketten verwendet werden können, so mangelt es ihnen doch an optimalen Stanzeigenschaften. Weiterhin sind ihre Klebeigenschaften bei niedriger Temperatur nicht optimal.

[0009] Das US Patent No. 5,663,228 betrifft ein Verbessern der Stanzeleistung des Etikettenklebstoffes. Aber die angebotene Lösung ist kompliziert, sie erfordert zwei besondere Blockcopolymerharze mit bestimmten Glasübergangstemperaturen und sie erfordert die Auswahl eines klebrig machenden Harzes, das, wenn es mit den zwei Blockcopolymeren gemischt wird, den Unterschied zwischen den Glasübergangstemperaturen der zwei Blockcopolymere vergrößert. Beispiele von Styrolcopolymeren, welche in den Klebstoffmischungen des US Patentes No. 5,663,228 verwendet werden, sind FINAPRENE™ 1205, welches von Fina erhältlich ist, und KRATON™ 1107, welches von Kraton Polymers erhältlich ist.

[0010] Das US Patent No. 5,412,032 betrifft lineare SIS Triblock-/Diblock-Copolymere, welche das Stanzen von Etiketten verbessern können. Dies wird durchgeführt unter Verwendung von Blockcopolymeren mit einem Styrolgehalt von 18–24 Gewichtsprozent, eines Polystyrolblockes mit einem Molekulargewicht von 25.000–35.000, mit einem gesamten Molekulargewicht von 280.000 bis zu 520.000 und mit einer Kopplungs-wirksamkeit von 20%–40%. Die Wirksamkeit der Kopplung entspricht dem gesamten Triblockgehalt des Copolymers.

[0011] Das US Patent No. 60/214,308 beschreibt Klebstoffsysteme mit verbesserter Stanzeleistung, welche durch ein Optimieren einer Diblock-/Triblock-Mischung erzielt werden. Wir haben jetzt herausgefunden, dass diese verbesserten Eigenschaften erreicht werden können mit einem Tetrablock- und/oder Pentablockpolymer, was eine einzelne Polymerisationsreaktion ermöglicht.

[0012] In der Erkenntnis, dass die Stanzeleistung von heißen Schmelzen verbessert werden muss, analysierten wir die mechanischen und physikalischen Aspekte des Stanzprozesses.

[0013] In überraschender Weise impliziert ein Stanzen relativ niedrige Verformungsraten und es impliziert eher das Drücken des Klebstoffes hin zu der Seite der Schnittlinie als dass es aus einem scharfen Schneidvorgang bestehen würde. Bei einem erfolgreichen Stanzen muss der Klebstoff kriechen, wenn er der Messerwirkung unterworfen wird, von dem Schnittpunkt wegfließen und sich nicht über der Schnittlinie zurückbilden.

[0014] Im Lichte des oben Gesagten haben wir herausgefunden, dass für ein gutes Stanzen ein Klebstoff aus einem Styrol-Tetrablock-Copolymer oder Styrol-Pentablock-Copolymer die nachfolgenden Kriterien erfüllen sollte:

- G' nimmt bei Raumtemperatur monoton fallend ab mit einer Frequenz bei Frequenzen unterhalb des Glasübergangsbereiches (typischerweise < 10 rad/s) bis hinunter zu einem konstanten Speichermodul-Plateau bei den niedrigsten Frequenzen. Der Speichermodul ist vorzugsweise niedriger als 10.000 Pa, mit einem größeren Vorzug niedriger als 7.000 Pa und mit dem größten Vorzug niedriger als 4.000 Pa.
- G' sollte einen Wert von 10.000 Pa bei einer Frequenz schneiden, welche vorzugsweise höher als 0,001 rad/s liegt, mit einem größeren Vorzug höher als 0,005 rad/s und mit dem größten Vorzug höher als 0,01 rad/s.
- der Verlustfaktor $\tan\delta$ (definiert als das Verhältnis G''/G') liegt vorzugsweise zwischen 0,2 und 1; mit einem größeren Vorzug zwischen 0,4 und 1; und mit dem größten Vorzug zwischen 0,6 und 1, bei der Frequenz, bei welcher der Speichermodul einen bei 20°C gemessenen Wert von 10.000 Pa schneidet

[0015] Beides zusammen, sowohl die in dem Stanzverfahren implizierten und überraschenderweise niedrigen Verformungsgeschwindigkeiten als auch der erforderliche Klebstofffluss während des Stanzens, erklären warum die auf Wasser beruhenden Acrylklebstoffe sich besser verhalten als ihre Triblockgegenstücke (z.B. SBS oder SIS). Diese zwei Systeme liefern gute Beispiele für jeweils ein gutes und ein schlechtes Stanzverhalten.

[0016] Das viskoelastische Verhalten von Heißschmelzklebstoffen bei einer gegebenen Temperatur wird herkömmlicherweise bestimmt durch zwei dynamische Module, welche als G' und G'' bekannt sind; der Verlustmodul G'' , welcher auf das viskositätsbezogene Verhalten hinweist, und der Speichermodul G' , welcher auf das elastische Verhalten hinweist. Das Verhältnis von G'' und G' ist als der Verlustfaktor Tangens Delta ($\tan\delta$) bekannt.

[0017] Die Tatsache, dass man herausgefunden hat, dass der Mechanismus des Schneidens den Klebstoff eher von der Schnittlinie wegdrückt als dass er ihn scharf durchschneidet, ruft nach einem weniger elastischen Klebstoff, derart dass derselbe dauernd von der Schnittlinie wegfließen kann. Nachdruck sollte auf das niedrige Frequenzverhalten gelegt werden, dies wegen der überraschenderweise kleinen vertikalen Geschwindigkeit des Messers während des Stanzens.

[0018] Eine dynamische mechanische Analyse von Acrylsystemen zeigt in der Tat, dass der Speichermodul G' kontinuierlich mit der Frequenz abnimmt, was auf kein konstantes Plateau bei niedrigen Frequenzen hinweist. Gleichzeitig besteht ein relativ hoher Verlustmodul G'' bei einer niedrigen Frequenz, welcher G' im Wesentlichen überlagert. Dies verstärkt die Neigung des Klebstoffes, sich unter Spannung ständig zu verformen und zu fließen, so wie dies in der [Fig. 3](#) gezeigt ist. Andererseits zeigt eine ähnliche Analyse von Klebstoffen aus einem reinen Triblock ein konstantes und relativ hohes Modulplateau $G' (>10.000 \text{ Pa})$ in dem tiefen Frequenzbereich, viel höher als der Verlustmodul G'' . Dies ist eine Widerspiegelung der unerwünschten Neigung des Klebstoffes, sich während des Stanzens von der Verformung wieder elastisch zurückzustellen.

KURZE BESCHREIBUNG DER FIGUREN

[0019] [Fig. 1](#) illustriert eine typische Stanzbearbeitung.

[0020] [Fig. 2](#) simuliert ein Stanzen: **1** ist das Papier, **2** ist die Trennbeschichtung, **3** ist die Klebstoffschicht, **4** ist das Etikettenmaterial und **5** ist das Stanzmesser, welches in einer zum Uhrzeigersinn entgegengesetzten Richtung schneidet. Die Simulation zeigt auf welche Weise, wenn das Messer das Papier zerdrückt und durchtrennt, der Klebstoff unter der Schnittlinie weggestoßen wird aber nicht schneidet. Dementsprechend wird der Schnitt umso leichter und umso sauberer sein, desto leichter der Klebstoff fließt und desto weniger elastisch er ist.

[0021] [Fig. 3](#) trägt den Verlauf von G' und G'' grafisch gegenüber der Frequenz auf.

[0022] [Fig. 4](#) trägt den Verlauf von G' und $\tan\delta$ grafisch gegenüber der Frequenz für das Vergleichsbeispiel 1 auf.

[0023] [Fig. 5](#) trägt den Verlauf von G' und $\tan\delta$ grafisch gegenüber der Frequenz für das Beispiel 2 auf, überlagert von denen des Vergleichsbeispiels 1.

[0024] [Fig. 6](#) trägt den Verlauf von G' und $\tan\delta$ grafisch gegenüber der Frequenz für das Beispiel 3 auf, überlagert von denen des Vergleichsbeispiels 1.

[0025] [Fig. 7](#) trägt den Verlauf von G' und Tanδ grafisch gegenüber der Frequenz für das Beispiel 4 auf, überlagert von denen des Vergleichsbeispiels 1.

[0026] [Fig. 8](#) trägt den Verlauf von G' und Tanδ grafisch gegenüber der Frequenz für das Beispiel 5 auf, überlagert von denen des Vergleichsbeispiels 1.

ZUSAMMENFASSUNG

[0027] Zum Teil liefert diese Erfindung einen Klebstoff, welcher ein klebrig gemachtes Styrol-Blockcopolymer enthält, in welchem das Copolymer ein Tetrablock-Copolymer und/oder ein Pentablock-Copolymer mit einem Styrolgehalt von 10 bis 27 Gewichtsprozent aufweist. Der Klebstoff erzielt einen sauberen Abbruch der Klebstoffschicht, wenn das Oberflächenmaterial bis auf das Trennschichtkaschierpapier des Laminats durchgeschnitten wird. Gleichzeitig verschafft der Klebstoff hervorragende Klebeigenschaften sowohl bei der Umgebungstemperatur als auch bei verminderten Temperaturen. Er ist insbesondere geeignet für die Verwendung bei Etiketten und er kann als eine Heißschmelze aufgetragen werden.

[0028] Die Verwendung von Kautschuk aus Styrol-Tetrablock- und/oder Pentablock-Copolymer führt zu einer verbesserten Stanzleistung. Dies erlaubt es einem einzelnen Copolymer, Mischungen zu ersetzen. Weiterhin liefert die Verwendung dieser Tetrablock- und/oder Pentablock-Copolymere Klebstoffe mit einem verbesserten Verhalten bei niedrigen Temperaturen. Wir haben jetzt herausgefunden, dass einige dieser Copolymeren die gewünschte Kombination von Stanzleistung und Klebeigenschaften liefern. Dies ermöglicht dementsprechend eine verbesserte Herstellung eines Heißschmelzklebstoffes für die Verwendung bei der Band- und Etikettenherstellung.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG

[0029] Die Tetra- und/oder Pentablock-Copolymere, welche in der vorliegenden Erfindung verwendet werden, sind bevorzugt zusammengesetzt aus Styrolblöcken (S), Polyisoprenblöcken (I) und/oder Polybutadienblöcken (B). Beispiele nützlicher Blockcopolymere schließen mit ein SISI; SISB, SBSB und SISB Tetrablock und ISISI, ISISB, BSISB, BSBSB und BSBSI Pentablocke.

[0030] Die Tetra- und/oder Pentablock-Copolymere werden alleine benutzt oder sie werden mit anderen Polymeren gemischt, insbesondere mit anderen Styrol-Blockcopolymeren wie etwa mit Diblock- und Triblock-Copolymeren.

[0031] Die Blockcopolymere enthalten Styrol und Butadien und/oder Isopren. Um eine gute Stanzleistung zu erzielen, muss der Gehalt des Polymers an vinylaromatischen Kohlenwasserstoffen (im Allgemeinen Styrol) gesteuert werden. In ähnlicher Weise besitzen einige Ausführungen einen vinylaromatischen Gehalt von 10 oder mehr Gewichtsprozent; doch noch andere besitzen einen vinylaromatischen Gehalt von 15 oder mehr Gewichtsprozent. Der Gehalt an vinylaromatischen Kohlenwasserstoffen sollte bei oder unterhalb von 27, alternativ bei oder unterhalb von 20 oder bei oder unterhalb von 18 Gewichtsprozent liegen.

[0032] Die Molekulargewichte sind zahlenmäßige Durchschnittsmolekulargewichte und sie werden in g/Mol nach der Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) gemessen, wobei das GPC System geeignet kalibriert worden ist, zum Beispiel unter Verwendung von Mustern aus ähnlichen Polymeren mit einem bekannten Molekulargewicht.

[0033] Einige Ausführungen von Blockcopolymeren weisen die folgenden Eigenschaften auf
 (i) einen gesamten minimalen Styrolgehalt von größer als 10, alternativ von 12 Gewichtsprozent;
 (ii) einen gesamten maximalen Styrolgehalt von 27, alternativ von 20 Gewichtsprozent; und
 (iii) einen minimalen Gehalt an Tetra- und/oder Pentablock von mindestens 40, alternativ von 70 Gewichtsprozent, bezogen auf die gesamte Menge des vorhandenen Blockcopolymers.

[0034] Einige Ausführungen des erfindungsgemäßen Kautschuks bestehen zu 100% aus Tetra- und/oder Pentablock. Einige Ausführungen wählen Bedingungen aus, um zu veranlassen dass irgendein vorhandenes Diblock- und/oder Triblock-Polymer 16–20% Styrol enthält.

[0035] Die in einigen Ausführungen verwendeten Styrol-Tetra- und/oder Pentablock-Copolymere weisen zahlenmäßige Durchschnittsmolekulargewichte von 45.000–250.000 auf alternativ von 100.000–170.000. Die erforderlichen Eigenschaften des erfindungsgemäßen Kautschuks steuern die Auswahl der Molekulargewichte.

wichte der Copolymerblöcke. Die Styrolblöcke haben ein Molekulargewicht von mindestens 4.000, alternativ von mindestens 6.000 oder 8.000 g/Mol und höchstens 35.000, alternativ 20.000 g/Mol. Typischerweise liefern Styrolblöcke mit einem Molekulargewicht von mindestens 4.000 eine Haltekraft, Schereigenschaft und Kohäsionsfestigkeit von geeignetem Ausmaß. Auch geben Molekulargewichte unterhalb von 35.000 typischerweise einen ausreichend biegsamen Klebstoff mit einer geeigneten Druckempfindlichkeit. In einigen Ausführungen haben die Butadien- und/oder Isoprenblöcke ein Molekulargewicht von mindestens 10.000 g/Mol und höchstens 200.000, alternativ mindestens 15.000 g/Mol und höchstens 150.000 g/Mol, oder mindestens 20.000 und höchstens 80.000 g/Mol. Ungesättigte Dienblöcke mit einem Molekulargewicht größer als 10.000 liefern typischerweise festere Polymere mit guten Schereigenschaften. Ungesättigte Dienblöcke mit einem Molekulargewicht unter 200.000 werden typischerweise einfacher verarbeitet. Dort, wo SISI, SISB, SBSI oder SSSB Polymere verwendet werden, kann das Molekulargewicht der zwei ungesättigten Dienblöcke variiert werden. Polymere, in denen der interne Block ein kleineres Mw (Molekulargewicht) als der Endblock aufweist, sind besonders nützlich. Einige Copolymeren gemäß der Erfindung weisen einen internen, ungesättigten Block mit einem Molekulargewicht in dem Bereich von 20.000 bis 70.000 auf, alternativ von 25.000 bis 50.000 und der externe Block weist ein Molekulargewicht von über 40.000 auf, alternativ von über 60.000, wenn es ein B-Block ist, und über 55.000, alternativ über 75.000, wenn es ein I-Block ist.

[0036] Wenn der Kautschuk andere Blockpolymere enthält, dann sind dies vorzugsweise SI-Blockpolymere. Wenn Triblockmaterial vorhanden ist, dann wählen einige Ausführungen ein Mw von mindestens 50.000. Alternativ weist der Triblock ein Mw von mindestens 100.000 g/Mol und höchstens 300.000 auf, alternativ 180.000. Weiterhin weist das Mw eines Diblockmaterials, insbesondere ein Material aus einem Si Diblock, mindestens 60.000, alternativ 70.000 oder 80.000 g/Mol und höchstens 150.000, alternativ 140.000 oder 110.000 g/Mol auf. In einigen Ausführungen sollte das SI Blockcopolymer mindestens 60 Gewichtsprozent, alternativ 70 Gewichtsprozent oder 75 Gewichtsprozent von dem gesamten Copolymer umfassen, und höchstens 85–80 Gewichtsprozent, alternativ 80 Gewichtsprozent des gesamten Copolymers ausmachen. Dort, wo das Diblockmaterial ein SB Material ist, weisen einige Ausführungen ein Mw zwischen 50.000 und 150.000, alternativ von 65.000 bis 110.000 oder von 70.000 bis 90.000 g/Mol auf. Einige Ausführungen weisen ein SB Blockcopolymer auf, welches mindestens 45 oder 60 Gewichtsprozent des gesamten Blockcopolymers und höchstens 80 oder 75 Gewichtsprozent des gesamten Blockcopolymers umfasst.

[0037] Im Rahmen dieser Spezifikation bedeutet Molekulargewicht ein Scheitelmolekulargewicht, so wie es mittels einer Gel-Permeations-Chromatographie (GPC – manchmal als Größenausschluss-Chromatographie bezeichnet) gemessen wird, mit einer Kalibrierung auf einem Polystyrol. Im Handel erhältliche Polystyrol-Kalibrierungsmuster wurden verwendet und die Molekulargewichte der Copolymere wurden korrigiert gemäß Ruyton et al, J. Applied Polymer Science, Vol. 13 Page 359 (1969) und Tung, L H J, Applied Polymer Science, Vol. 24 Page 953 (1979).

[0038] Bei den GPC-Messungen verwendete man einen Hewlett-Packard Model 1090 Chromatographen, welcher mit einem 1047A Brechungsindex Detektor und mit vier 300 mm × 7,5 mm Polymer Laboratories SEC Säulen ausgestattet war, die mit Partikeln von fünf Mikrometer beladen waren. Diese bestehen aus zwei Säulen mit einer 10^5 Ångstrom großen Porenweite, eine mit einer 10^4 Ångstrom großen Porenweite und eine mit einer gemischten Porenweite. Das Trägerlösungsmittel bestand aus dem HPLC-Qualitätsstufen-Tetrahydrofuran (THF) mit einem Fluss von 1 ml/min. Die Säulen- und Detektortemperaturen betrugen 40°C und die Laufzeit betrug 45 Minuten.

[0039] Die folgenden rheologischen Eigenschaften sind in diesen Polymersystemen auch wünschenswert. G' sollte monoton mit einer gewissen Frequenz abnehmen bei Frequenzen unterhalb des T_g Bereiches. Der Verlustfaktor Tangens δ liegt vorzugsweise zwischen 0,2 und 1 und das Speichermodul-Plateau sollte im Wesentlichen konstant bei tiefen Frequenzen sein. Diese Eigenschaften sind in der [Fig. 3](#) illustriert, welche ein log/log Plotverlauf von G' und G'' für Klebstoffsysteme ist, welche auf Acryl- und Triblockcopolymeren beruhen. Der Plotverlauf zeigt, wie für Acryl G' und G'' im Wesentlichen überlagert sind, wohingegen G' und G'' für Systeme, die auf einem SIS Triblock beruhen, bei tiefen Frequenzen divergieren.

[0040] Die Tetrablock- und/oder Pentablock-Copolymere werden durch irgendeine geeignete Polymerisations-technik wie etwa eine Polymerisation durch freie Radikale oder durch eine Katalyse vom Ziegler Typ hergestellt. Polymerisationssysteme, bei denen die Blöcke sequentiell erzeugt werden, werden gegenüber denjenigen bevorzugt, bei denen zwei oder mehr vorgeformte Blöcke gegenseitig aneinander gekoppelt werden. Die Entwicklung eines sequentiellen Polymers ermöglicht eine größere Variation des Blockmolekulargewichts, was besonders nützlich ist für Polymere, bei denen das interne Polydien Blockmolekulargewicht beträchtlich niedriger ist als das externe Polydien Blockmolekulargewicht.

[0041] Ein besonderes Problem einiger vorher vorgeschlagener Systeme, welche Kautschukmischungen verwenden, die verschiedene Blöcke enthalten wie etwa zum Beispiel Mischungen aus einem SIS-Triblock und aus einem SB-Diblock, besteht darin, dass es dem Kautschuk über breite Temperaturbereiche hinweg an Mischbarkeit mangelt. Dies beeinflusst die Klebeigenschaften nachteilig insbesondere bei niedrigen Temperaturen. Dieses Problem wird beträchtlich vermindert und die Klebeigenschaften verbessern sich, wenn die verschiedenen Blöcke innerhalb desselben Moleküls liegen, wie bei einem SISB-Tetrablock. Diese Moleküle werden einfacher eher sequentiell aufgebaut als durch ein Koppeln vorgeformter Diblockmaterialien.

[0042] Erfindungsgemäße Klebrigmacherzusätze für Klebstoff werden auf der Grundlage des besonderen Kautschuks ausgewählt, welcher verwendet wird. Aber die meisten Klebrigmacher können verwendet werden. Bevorzugte Klebrigmacher sind Harze aus den Strömen von aliphatischen Petroleumderivaten, welche Diene mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und Monoolefine enthalten. Die Klebrigmacher reichen von Materialien, welche normalerweise bei Raumtemperatur flüssig sind, bis zu solchen, welche normalerweise bei Raumtemperatur fest sind. Die Harze enthalten typischerweise 40 Gewichtsprozent oder mehr an polymerisierten Dienen. Die Diene sind typischerweise Piperylen und/oder Isopren. Nützliche Klebrigmacher schließen mit ein ESCOREZ™ 1310 LC, hergestellt von Exxon Mobil Chemical mit einem Erweichungspunkt von 91°C, PICCOTAC™ 95, hergestellt von Hercules, und die WINGTACK™ Harzfamilie, hergestellt von Goodyear (wobei die numerische Bezeichnung den Erweichungspunkt darstellt) wie etwa WINGTACK™ 95, welches ein festes Harz mit einem Erweichungspunkt von etwa 95°C ist, und WINGTACK™ 10, welches ein flüssiges Harz mit einem Erweichungspunkt von etwa 10°C ist.

[0043] Andere geeignete Klebrigmacher schließen mit ein hydrierte oder nicht hydrierte Harze wie etwa aromatische/aliphatische Harze wie etwa ECR 373 oder ESCOREZ™ 2520, hergestellt von Exxon Mobil Chemical. Hydrierte, polyzyklische Harze (typischerweise Dizyklopentadien-Harze wie etwa ESCOREZ™ 5300, 5320, 5340 und 5380, hergestellt von Exxon Mobil Chemical) und dergleichen können auch verwendet werden. Hydrierte, polyzyklisch aromatisch veränderte Harze wie etwa ESCOREZ™ 5690, 5600 und 5620, hergestellt von Exxon Mobil Chemical, können auch verwendet werden. Hydrierte, aromatische Harze, in denen ein wesentlicher Anteil, wenn nicht gar der gesamte Anteil der Benzolringe zu Zyklohexanringen (zum Beispiel die REGALREZ™ Familie von Harzen, hergestellt von Hercules, wie etwa REGALREZ™ 1018, 1033, 1065, 1078 und 1126 und REGALITE™ R-100, und die ARKON™ Familie von Harzen von Arakawa Chemical wie etwa ARKON™ P-85, P-100, P-115 und P-125) umgewandelt wird, können auch verwendet werden.

[0044] Rosinester, Polyterpene und andere Klebrigmacher, welche kompatibel sind mit den Polyisopren- und den Polybutadienphasen und bis zu einem bestimmten Grad mit den Polystyrolendblöcken, können auch hinzugefügt werden. Andere Zusatzstoffe schließen mit ein Weichmacheröle wie etwa SHELLFLEX™ 371, hergestellt von Shell, und KAYDOL™ Mineralöl, hergestellt von Witco, welche sowohl in den Polyisopren- als auch in den Polybutadienphasen löslich sind.

[0045] Der Klebrigmacher kann vorhanden sein ab 50 Gewichtsprozent, alternativ ab 60 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Klebrigmachers und der Copolymeren. Er kann vorhanden sein bis zu 80 Gewichtsprozent, alternativ bis zu 70 Gewichtsprozent. Umgekehrt sind die Blockcopolymere vorhanden ab 20 Gewichtsprozent, alternativ ab 30 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Klebrigmachers und der Copolymeren und bis hin zu 50 Gewichtsprozent, alternativ bis zu 45 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Klebrigmachers und der Copolymeren. In einigen Ausführungen besteht der Harzzusatz vorzugsweise aus einer Mischung aus einem normalerweise festen Klebrigmacher wie etwa ESCOREZ™ 1310 LC und aus einem normalerweise flüssigen Klebrigmacher wie etwa WINGTACK™ 10 oder aus einem Weichmacheröl wie etwa SHELLFLEX™ 371.

[0046] Klebrigmacher, auch bekannt als Kohlenwasserstoff- oder als Petroleumharze, sind gut bekannt und sie werden im Allgemeinen durch Friedel-Crafts oder durch eine thermische Polymerisation verschiedener Zufuhren hergestellt, welche reine Monomerzufuhren sein können oder Raffinerieströme, welche Mischungen verschiedener ungesättigter Materialien enthalten. Allgemein gesprochen gilt, je reiner der Zufahrstrom, desto leichter ist er zu polymerisieren. Zum Beispiel sind reines Styrol, reines α-Methylstyrol und diese Mischungen leichter zu polymerisieren als ein C₈/C₉-Raffineriestrom. In ähnlicher Weise ist reines oder konzentriertes Piperylen leichter zu polymerisieren als C₄- bis C₆-Raffinerieströme. Aber diese reinen Monomere sind teurer herzustellen als die Raffinerieströme, welche oft Raffinerienebenprodukte großen Volumens sind.

[0047] Harze aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen können durch eine kationische Polymerisation einer geckrakten Petroleumzufuhr hergestellt werden, welche C₄-, C₅- und C₆-Paraffine, -Olefine und -Diolefine, auch als "C₅-Monomere" bezeichnet, enthält. Diese Monomerströme bestehen aus kationisch polymerisierbaren

Monomeren wie etwa Butadien, 1,3-Pentadien (Piperylen) zusammen mit Cyclopenten, Penten, 2-Methyl-2-Buten, 2-Methyl-2-Penten, Isopren, Cyclopentadien und Dicyclopentadien. Die Raffinerieströme werden gewöhnlich durch eine Fraktionierung und durch eine Beseitigung der Verunreinigungen gereinigt, um diese Zufuhren zu erhalten.

[0048] Polymerisationen werden katalysiert unter Verwendung von Friedel-Crafts Katalysatoren wie etwa trägerfreie Lewis-Säuren [z.B. Bortrifluorid (BF_3), Komplexe von Bortrifluorid, Aluminiumtrichlorid (AlCl_3) oder Alkylaluminiumhalide, insbesondere Chlorid]. Zusätzlich zu den reaktiven Komponenten enthalten die nicht polymerisierbaren Komponenten in der Zufuhr gesättigte Kohlenwasserstoffe, welche gemeinsam mit den gesättigten Komponenten wie etwa Pentan, Cyclopantan oder 2-Methylpentan destilliert werden können. Diese Monomerzufuhr kann copolymerisiert werden mit anderen C_4 - oder C_5 -Olefinen oder Dimeren. Die Zufuhr sollte gereinigt werden (typischerweise durch eine Fraktionierung), um ungesättigte Materialien zu entfernen, welche die Polymerisationsreaktion nachteilig beeinflussen oder dem endgültigen Harz (zum Beispiel Isopren) eine unerwünschte Farbe geben. Im Allgemeinen werden C_5 -Kohlenwasserstoffharze synthetisiert unter Verwendung eines Piperylenkonzentrationsstromes, welcher durch eine Fraktionierung angereichert ist, um den Gehalt an Piperylen zu erhöhen und um die Schwierigkeit zu vermindern, den Olefingehalt und Diolefingehalt zu polymerisieren.

[0049] Typischerweise enthält der Zufuhrstrom mindestens 20 Gewichtsprozent, alternativ 30 Gewichtsprozent oder 50 Gewichtsprozent, eines Monomers und bis zu 80 Gewichtsprozent, alternativ 70 Gewichtsprozent oder 30 Gewichtsprozent, eines Lösungsmittels. Das Lösungsmittel kann aromatisch oder aliphatisch sein. Mischungen aromatischer und aliphatischer Lösungsmittel können auch verwendet werden und sie können auch zurückgeführt werden. Das Lösungsmittel kann eine nicht polymerisierbare Zufuhrkomponente sein.

[0050] Der Zufuhrstrom kann mit enthalten mindestens C_4 bis C_6 -Monomere, von denen die Komponenten Cyclopentadien und Methylcyclopentadien durch eine Erhitzung zwischen 100°C und 160°C und durch ein fraktioniertes Destillieren beseitigt werden können. Die Monomere können mit enthalten mindestens eines von Isobutylein, Butadien, 2-Methyl-2-butene, 1-Penten, 2-Methyl-1-penten, 2-Methyl-2-penten, 2-Penten, Cyclopenten, Isopren, Cyclohexen, 1,3-Pentadien, 1,4-Pentadien, Isopren, 1,3-Hexadien, 1,4-Hexadien, Cyclopentadien und Dicyclopentadien.

[0051] Gemäß einem anderen Aspekt kann der Zufuhrstrom mit enthalten mindestens 30 Gewichtsprozent, alternativ 50 Gewichtsprozent an C_5 -Monomeren, so wie oben beschrieben, und mindestens 5 Gewichtsprozent, alternativ 15 Gewichtsprozent einer gemeinsamen Zufuhr, welche mindestens eines unter reinen Monomeren, C_9 -Monomeren und Terpenen enthält. In ähnlicher Weise kann der Zufuhrstrom mit enthalten bis zu 95 Gewichtsprozent, alternativ bis zu 85 Gewichtsprozent an C_5 -Monomeren, so wie oben beschrieben, und bis zu 70 Gewichtsprozent, alternativ bis zu 50 Gewichtsprozent einer gemeinsamen Zufuhr, welche mindestens eines unter reinen Monomeren, C_9 -Monomeren und Terpenen enthält.

[0052] Die Zufuhr kann auch aromatische Olefine enthalten wie etwa Styrol, Inden, α -Methylstyrol, β -Methylstyrol, Inden, substituierte Indene wie etwa Methylindene, Vinyltoluole und ihre Derivate. Die aromatischen Olefine sind typischerweise mit Anteilen von mindestens 1 Gewichtsprozent und mit Anteilen bis zu 50 Gewichtsprozent vorhanden, alternativ bis zu 30 Gewichtsprozent oder 10 Gewichtsprozent.

[0053] Die Polymerisationen können kontinuierlich sein oder chargenweise Verfahren sein. Die Reaktionszeit eines chargenweisen Verfahrens beträgt gewöhnlich mindestens 30 Minuten, alternativ 60 Minuten und sie ist nicht größer als 8 Stunden, alternativ 4 Stunden. Die Polymerisationstemperaturen liegen bei mindestens –50°C bis 150°C, alternativ bei –20°C bis 100°C. Die Reaktionstemperatur beeinflusst die Harzeigenschaften deutlich. Harze mit einem höheren Molekulargewicht und Harze mit einem höheren Erweichungspunkt werden bei tieferen Reaktionstemperaturen hergestellt. Die Polymerisation kann gestoppt werden, indem man den Katalysator von dem Kohlenwasserstoffharz entfernt, zum Beispiel durch Filtration. Das Kohlenwasserstoffharz kann aus einem Festbettreaktor entfernt werden, welcher den Katalysator enthält. Das Kohlenwasserstoffharz kann gestrippt werden, um nicht reagierte Monomere, Lösungsmittel und Oligomere mit einem niedrigen Molekulargewicht zu entfernen. Die nicht reagierten Monomere, Lösungsmittel und Oligomere mit einem niedrigen Molekulargewicht können zurückgeführt werden.

[0054] Die Monomerzufuhr kann copolymerisiert werden mit C_4 - oder C_5 -Olefinen oder Dimeren als Kettenübertragungsmittel. Bis zu 40 Gewichtsprozent, alternativ bis zu 20 Gewichtsprozent der Kettenübertragungsmittel können hinzugefügt werden, um Harze zu erhalten mit einem niedrigeren Molekulargewicht und mit engeren Verteilungen des Molekulargewichts als diejenigen, welche unter Verwendung von Monomeren alleine

hergestellt werden können. Kettenübertragungsmittel beenden das Wachstum der Polymerkette derart, dass sich Polymer-Initiiierungsstellen regenerieren. Komponenten, welche sich wie Kettenübertragungsmittel in diesen Reaktionen verhalten, enthalten ohne aber darauf beschränkt zu sein, Isobutylein, 2-Methyl-1-buten, 2-Methyl-2-butene, oder Dimere oder Oligomere dieser Arten. Das Kettenübertragungsmittel kann zu der Reaktion in reiner Form oder verdünnt in einem Lösungsmittel hinzugegeben werden.

[0055] Typischerweise werden aromatische Lösungsmittel verwendet wie etwa Toluol, Xylool oder leichte aromatische Petroleumlösungenmittel. Diese Lösungsmittel können frisch verwendet werden oder sie können aus dem Verfahren zurückgeführt werden. Die Lösungsmittel enthalten im Allgemeinen weniger als 200 ppm Wasser, alternativ weniger als 100 oder weniger als 50 ppm Wasser.

[0056] Typischerweise weist das sich daraus ergebende Harz ein zahlenmäßiges Durchschnittsmolekulargewicht (M_n) von mindestens 400 auf, ein gewichtsmäßiges Durchschnittsmolekulargewicht (M_w) von mindestens 500, ein Z Durchschnittsmolekulargewicht (M_z) von mindestens 700, und eine Polydispersität (PD), wie sie durch M_w/M_n gemessen wird, von mindestens 1,5, wobei M_n , M_w und M_z durch eine Gel-Permeations-Chromatographie bestimmt werden. In ähnlicher Weise weist das Harz ein zahlenmäßiges Durchschnittsmolekulargewicht (M_n) von bis zu 2.000 auf, ein gewichtsmäßiges Durchschnittsmolekulargewicht (M_w) von bis zu 3.500, ein Z Durchschnittsmolekulargewicht (M_z) von bis zu 15.000, und eine Polydispersität (PD), wie sie durch M_w/M_n gemessen wird, von bis zu 4.

[0057] Dort, wo hydrierte Harze verwendet werden, kann die Hydrierung durchgeführt werden über Verfahren auf der Basis von geschmolzenen Harzen oder von Harzlösungen entweder durch chargenweise Verfahren oder, was üblicher ist, durch kontinuierliche Verfahren. Auf Trägern befindliche Monometall- und Bimetallkatalysatoren, welche auf den Elementen der Gruppe -6, -8, -9, -10 oder -11 beruhen, werden typischerweise für die Hydrierung eines Harzes aus Kohlenwasserstoff verwendet. Katalysatoren wie etwa auf einem Träger befindliches Nickel (zum Beispiel Nickel auf Aluminiumoxid, Nickel auf Holzkohle, Nickel auf Siliziumdioxid, Nickel auf Kieselgur, usw.), auf einem Träger befindliches Palladium (zum Beispiel Palladium auf Siliziumdioxid, Palladium auf Holzkohle, Palladium auf Magnesiumoxid usw.) und auf einem Träger befindliches Kupfer und/oder Zink (zum Beispiel Kupferchromit auf Kupfer- und/oder Manganoxid, Kupfer und Zink auf Aluminiumoxid usw.) sind gute Katalysatoren der Hydrierung. Das Trägermaterial besteht typischerweise aus porösen, anorganischen, feuerfesten Oxiden wie Siliziumdioxid, Magnesiumoxid, Silizium-Magnesiumoxid, Zirkonoxid, Silizium-Zirkonoxid, Titanoxid, Silizium-Titanoxid, Aluminiumoxid, Silizium-Aluminiumoxid, Aluminiumoxid-Silikat usw., wobei Träger stark bevorzugt werden, welche γ -Alumimumoxid enthalten. Vorzugsweise sind die Träger im Wesentlichen frei von kristallinen Molekularsiebmaterien. Mischungen der vorhergehenden Oxide werden auch in Betracht gezogen, insbesondere homogene Mischungen davon. Unter den nützlichen Trägermaterien im Rahmen der vorliegenden Erfindung befinden sich die Träger, welche in den US Patenten No. 4,686,030, 4,846,961, 4,500,424 und 4,849,093 offenbart worden sind. Einige Ausführungen wählen Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, Kohlenstoff, MgO, TiO₂, ZrO₂, FeO₃ oder ihre Mischungen als Träger aus.

[0058] Irgendeines der bekannten Verfahren für ein katalytisches Hydrieren von Harzen aus Kohlenwasserstoffen kann verwendet werden, insbesondere die Verfahren gemäß den Patenten US 5,171,793, US 4,629,766, US 5,502,104 und US 4,28,090 und WO 95/12623. Generische Bedingungen der Hydrierung sind Reaktionstemperaturen von 100°C–350°C und Wasserstoffdrücke von 5 Atmosphären (506 kPa) – 300 Atmosphären (30.390 kPa), zum Beispiel 10–275 atm. (1.013 kPa bis 27.579 kPa). Einige Ausführungen wählen Temperaturen der Hydrierung in dem Bereich von 180°C bis 320°C aus. Diese oder andere Ausführungen wählen einen Druck von 15.195 kPa bis 20.260 kPa des Wasserstoffes aus. Das Verhältnis des Wasserstoffes zum Zufuhrvolumen zum Reaktor kann unter Standardbedingungen (25°C, 1 atm (101 kPa) Druck) typischerweise in dem Bereich von 20–200 liegen. Für die Herstellung von wasserweißen Harzen wird ein Wert von 100–200 gewählt.

[0059] Ein anderes geeignetes Verfahren für eine Hydrierung eines Harzes wird in dem EP 0082726 beschrieben. Dieses Dokument beschreibt eine Hydrierung eines katalytischen oder thermischen Petroleumharzes unter Verwendung eines Nickel-Wolframkatalysators auf einem Träger aus γ -Alumimumoxid, wobei der Wasserstoffdruck $1,47 \times 10^7$ – $1,96 \times 10^7$ Pa beträgt und die Temperatur 250–330°C beträgt. Eine thermische Hydrierung wird gewöhnlich bei 160–320°C durchgeführt, bei einem Druck von $9,8 \times 10^5$ bis $11,7 \times 10^5$ Pa und typischerweise während einer Zeitdauer von 1,5–4 Stunden. Nach der Hydrierung kann die Reaktormischung entspannt und weiter getrennt werden, um das Harz zu gewinnen. Eine Dampfdestillation kann verwendet werden, um Oligomere zu entfernen, vorzugsweise ohne dabei 325°C zu überschreiten.

[0060] Einige Ausführungen wählen Katalysatoren aus, welche Nickel und/oder Kobalt auf einem oder auf

mehreren Trägern aus Molybdän, Wolfram, Aluminiumoxid oder Siliziumoxid umfassen. Diese oder andere Ausführungen wählen 2 bis 10 Gewichtsprozent Nickeloxid und/oder Kobaltoxid auf dem Träger aus. Nach der Herstellung enthält der Träger 5–25 Gewichtsprozent Wolfram- oder Molybdänoxid. Alternativ enthält der Katalysator 4–7 Gewichtsprozent Nickeloxid und 18–22 Gewichtsprozent Wolframoxid. Dieses Verfahren und geeignete Katalysatoren werden in größeren Einzelheiten in dem US Patent No. 5,820,749 beschrieben.

[0061] In einer anderen Ausführung kann die Hydrierung unter Verwendung des Verfahrens und der Katalysatoren verwendet werden, die in dem US Patent No. 4,629,766 beschrieben sind. Insbesondere werden Nickel-Wolfram Katalysatoren auf γ-Aluminiumoxid verwendet.

[0062] Während die Formulierungen des druckempfindlichen Klebstoffes gemäß der Erfindung sowohl ein hervorragendes Verhalten bei niedriger Temperatur und bei Umgebungstemperatur zeigt als auch eine gute Stanzleistung aufweist, können sie auch die Leistung bei einer erhöhten Temperatur vergrößern. Dies kann durchgeführt werden durch ein Vernetzen wie etwa mit einem Elektronenstrahl (EB = electron beam) und durch ultraviolette Strahlung (UV) und durch chemische Vernetzungstechniken. Zusatzstoffe zum Klebrigmachen sollten, wenn sie eingesetzt werden, im Wesentlichen gesättigt sein, so dass die gesamte Aushärtungsenergie in das Vernetzen der elastomeren Komponenten des Klebstoffes geht.

[0063] Die Formulierungen des Klebstoffes können auch gut bekannte Zusatzstoffe enthalten wie etwa Anti-blockzusatzstoffe, antistatische Zusatzstoffe, Antioxidantien, UV Stabilisierungsstoffe, Neutralisationsmittel, Schmier- und Gleitstoffe, grenzflächenaktive Stoffe und/oder keimbildende Mittel. Diese können Siliziumdioxid, Titandioxid, Polydimethylsiloxan, Talk, Farbstoffe, Wachs, Calciumstearat, Calciumcarbonat, Carbon Black und Glaskugeln mit enthalten.

[0064] Die Klebstoffe gemäß der Erfindung können verwendet werden als druckempfindliche Heißschmelz- oder Kontaktklebstoffe und sie können für Anwendungen eingesetzt werden wie etwa bei Bändern, Etiketten, bei der Papierimprägnierung, bei Heißschmelzklebstoffen, einschließlich von Holzbearbeitung, Verpackung, Buchbinden oder ähnlichen Tätigkeiten, Dichtungen, Kautschukverbindungen, Rohrummantelung, Teppichrückenbeschichtungen, Kontaktklebstoffen, Straßenmarkierungen oder bei der Reifenkonstruktion. Sie sind insbesondere nützlich als druckempfindliche Heißschmelzklebstoffe, welche für Bänder und Etiketten verwendet werden, wo sie eine verbesserte Stanzleistung verleihen.

[0065] Die folgenden Beispiele illustrieren die Erfindung, beschränken sie aber nicht.

[0066] Druckempfindliche Heißschmelzklebstoffe wurden hergestellt durch ein Mischen der Blockcopolymere mit den klebrig machenden Harzen in einem 300 ml Laboratorium Z Flügelmischer bei 145°C. Eine kleine Menge von Phenolantioxidantien wurde beigemischt, um eine Entwertung des Klebstoffes während des Mischens zu verhindern. Die gesamte Mischzeit betrug etwa 70 Minuten.

[0067] ESCOREZ™ 1310 und ECR 373 von Exxon Mobil Chemical und WINGTACK™ 10 von Goodyear wurden als Klebrigmacher verwendet.

[0068] Die Viskosität der endgültigen Mischung wurde gemessen mit einem Brookfield Viskosimeter gemäß dem auf ASTM D 3236-88 beruhenden Verfahren.

[0069] Der druckempfindliche Klebstoff wurde auf ein Silikonbeschichtungspapier mit einem Beschichtungsgewicht von etwa 20 g/m² aufgetragen unter Verwendung eines Acumeter Laboratoriumbeschichters mit einer Schlitzdüse für die Formulierung des geschmolzenen Klebstoffes bei 165°C. Eine Laminierung wurde ausgeführt gemäß der industriellen Praxis durch ein Übertragen der Beschichtung von einem Trennsubstrat eines Silikonbeschichtungspapiers auf ein Vordersubstrat eines 80 g/m² Velinpapiers.

[0070] Die Klebleistungen wurden ausgewertet gemäß den folgenden Testverfahren, die von FINAT, P.O. Box 85612 NL-2508 CH The Hague veröffentlicht worden sind.

FTM 1 für die Abschälhaftwirkung bei 180 Grad

FTM 9 für die Messungen der Schleifenklebrigkeit

FTM 7 für den Scherwiderstand

[0071] Das Eindringen wurde ausgewertet, indem man die weiße Farbe des vorderen Papiersubstrats nach einem Alterungsprozess bei 60 und 70°C während einer Zeitdauer von einer bis zwei Wochen verglich. Die weiße Farbe wurde mit einem Hunterlab Spektrophotometer ausgewertet.

[0072] Die dynamischen rheologischen Eigenschaften bei 20°C wurden auf RDAll und SR-500 Instrumenten bestimmt, welche von Rheometric Scientific, Piscataway, New Jersey, hergestellt werden. Das Erstere gibt Zugang zu Frequenzen zwischen 10^{-2} bis 100 rad sec $^{-1}$ und zu Temperaturen niedriger als 20°C (bis herunter zu -70°C), um den gläsernen Bereich zu erreichen, den man bei höheren Frequenzen erhält. Das SR-500 Instrument, welches einen Frequenzbereich zwischen 10^{-5} bis 100 rad sec $^{-1}$ bei Raumtemperatur abdeckt, wurde verwendet für die Endzone (niedrigere Frequenzen). Wir verwendeten eine Platten-Platten-Geometrie für alle Experimente. Der Durchmesser der Platten-Platten-Befestigung (von 25 mm bis 5 mm) nimmt ab, wenn die Temperatur abnimmt, um das aktuelle Rheometerdrehmoment zwischen messbaren Grenzen aufrechtzuerhalten. Frequenzabtastungen wurden ausgeführt bei Verformungsgraden, die noch gut innerhalb des linearen, viskoelastischen Bereiches lagen. Um den experimentell zugänglichen Frequenzbereich zu erweitern, wurde mit Sorgfalt eine Zeit-Temperatur-Überlagerung angewandt. Messungen bei den Frequenzen von 1×10^{-4} bis $1 \times 10^{+2}$ wurden bei 20°C vorgenommen, wohingegen bei höheren Frequenzen niedrigere Temperaturen verwendet wurden und die Messungen dann auf 20°C extrapoliert wurden. Dies wurde deswegen getan, weil bei hoher Temperatur Phasenstrukturwechsel auftreten können.

[0073] Um zu gewährleisten, dass die Experimente an blasenfreien Proben ausgeführt wurden, wurden die Proben über Nacht unter einem primären Vakuum bei etwa 90°C entgast. Scheiben eines adäquaten Durchmessers wurden dann formgepresst bei einer Temperatur, welche systematisch unterhalb der Mischtemperatur (145°C) lag.

VERGLEICHENDES BEISPIEL 1

[0074] Eine Formulierung einer heißen Schmelze wurde hergestellt mit 31% eines reinen Triblock-Copolymers, 27% WINGTACK™ 10 und mit 42% ESCOREZ™ 1310. Die daraus resultierende heiße Schmelze zeigte die folgenden Merkmale auf:

Brookfield-Viskosität (175°C - mPa·s)	7500
<u>180° Abziehfestigkeit N/25 mm</u>	
Raumtemperatur - Glas	35,0 cf
3°C - Glas	26,5 cf
Raumtemperatur - Polyethylen	20,5 cf
3°C - Polyethylen	19,0 cf
<u>Schleifenklebrigkeit - N</u>	
- Glas bei Raumtemperatur	25,0 cf
- Glas bei 3°C	16,5 pt
<u>Schleifenklebrigkeit - N</u>	
- Polyethylen bei Raumtemperatur	16,0
- Polyethylen bei 3°C	4,2
<u>Scherkraft - Raumtemperatur - Stunden</u>	
Stahl - 25 x 25 mm - 1 kg	> 150

pt bedeutet Papierriß

cf bedeutet Versagen der Kohäsionsfestigkeit

of bedeutet Versagen der Haftung

[0075] Die dynamischen rheologischen Eigenschaften sind in der [Fig. 4](#) gezeigt. Wie man sehen kann, liegt das Modul-Plateau bei niedrigen Frequenzen bei 18.000 Pa, d.h. > 10.000 Pa.

[0076] Der Heißschmelklebstoff zeigte ein schlechtes Stanzverhalten.

BEISPIEL 2

[0077] Ein SISI Tetrablock-Copolymer, in dem die Blöcke ein Molekulargewicht von jeweils 12.400; 60.000; 12.400 und 70.000 aufwiesen mit einem gesamten Gehalt an Styrol von 16 Gewichtsprozent, wurde in einer Formulierung einer heißen Schmelze verwendet mit 31% des Polymers, 27 Gewichtsprozent WINGTACK™ 10 und mit 42 Gewichtsprozent ESCOREZ™ 1310, zu dem 0,4 Gewichtsprozent von Irganox 1076 hinzugegeben wurde. Die daraus resultierende heiße Schmelze zeigte die folgenden Merkmale auf:

Brookfield-Viskosität (175°C - mPa·s)	9800
<u>180° Abziehfestigkeit N/25 mm</u>	
Raumtemperatur - Glas	33,3 pt
3°C - Glas	22,8 pt
Raumtemperatur - Polyethylen	24,8 pt
3°C - Polyethylen	19,8 pt
<u>Schleifenklebrigkeits-N</u>	
- Glas bei Raumtemperatur	29,9 cf
- Glas bei 3°C	14,0 pt
<u>Schleifenklebrigkeits-N</u>	
- Polyethylen bei Raumtemperatur	18,9 af
- Polyethylen bei 3°C	12,7 pt
<u>Scherkraft - Raumtemperatur - Stunden</u>	
Stahl - 25 x 25 mm - 1 kg	42,1
<u>Eindringung -% Reflektion</u>	
1 Woche 60°C	87,3
1 Woche 70°C	81,9

pt bedeutet Papierriss

cf bedeutet Versagen der Kohäsionsfestigkeit

af bedeutet Versagen der Haftung

[0078] Die dynamischen rheologischen Eigenschaften sind in der [Fig. 5](#) gezeigt, wo sie mit denen des vergleichenden Beispiels 1 verglichen werden. Wie man sehen kann, liegt das Modul-Plateau bei niedrigen Frequenzen bei 8.000 Pa, niedriger als für das vergleichende Beispiel. G' schneidet einen Wert von 10.000 Pa bei einer Frequenz von 0,006 rad/s, wobei Tanδ dem Wert 0,2 gleich.

[0079] Dieses verminderte elastische Verhalten (niedrigeres Modul-Plateau, höherer Verlustfaktor Tanδ weist darauf hin, dass dieses Polymer bei Stanzbearbeitungen vorteilhaft sein wird.

BEISPIEL 3

[0080] Ein SISI Tetrablock-Copolymer wurde verwendet, in dem die Blöcke ein Molekulargewicht von jeweils 10.330 – 30.450 – 10.330 – 91.400 aufwiesen mit einem gesamten Gehalt an Styrol von 14 Gewichtsprozent. Eine Formulierung einer heißen Schmelze ist hergestellt worden mit 41% des obigen Polymers, 18% WINGTACK™ 10 und mit 41% ESCOREZ™ 1310, zu dem 0,4 Gewichtsprozent von Irganox 1076 hinzugegeben wurde. Die daraus resultierende heiße Schmelze zeigte die folgenden Merkmale auf:

Brookfield-Viskosität (175°C - mPa·s)	26600
<u>180° Abziehfestigkeit N/25 mm</u>	
Raumtemperatur - Glas	27,3 cf + pt
3°C - Glas	25,3 pt
Raumtemperatur - Polyethylen	25,0 cf + pt
3°C - Polyethylen	22 af
<u>Schleifenklebrigkeit - N</u>	
- Glas bei Raumtemperatur	37,8 cf
- Glas bei 3°C	16,6 pt
<u>Schleifenklebrigkeit - N</u>	
- Polyethylen bei Raumtemperatur	19,1 af
- Polyethylen bei 3°C	5,3 j
<u>Scherkraft - Raumtemperatur - Stunden</u>	31-84 cf
Stahl - 25 x 25 mm - 1 kg	
<u>Eindringung -% Reflektion</u>	
1 Woche 60°C	90
2 Wochen 60°C	89
1 Woche 70°C	81
2 Wochen 70°C	78

j bedeutet ein ruckweises Ziehen

[0081] Die dynamischen rheologischen Eigenschaften der Formulierung sind in der [Fig. 6](#) gezeigt, wo sie mit denen des vergleichenden Beispiels 1 verglichen werden. Wie man sehen kann, liegt das Modul-Plateau bei niedrigen Frequenzen bei 8.000 Pa, niedriger als für das vergleichende Beispiel. G' schneidet einen Wert von 10.000 Pa bei einer Frequenz von 0,003 rad/s, wobei $\tan\delta$ dem Wert 0,4 gleicht.

[0082] Diese Daten weisen darauf hin, dass die Verwendung dieses Tetrablockpolymers bei Stanzbearbeitungen vorteilhaft sein wird.

BEISPIEL 4

[0083] Ein SISB Tetrablock-Copolymer wurde verwendet, in dem die Blöcke ein gewichtsmäßiges Durchschnittsmolekulargewicht von jeweils 11.300; 61.000; 11.300 und 42.500 aufwiesen mit einem gesamten Gehalt an Styrol von 17 Gewichtsprozent. Eine Formulierung einer heißen Schmelze ist hergestellt worden mit 31% dieses Polymers, 27% WINGTACK™ 10 und mit 42% ECR 373, zu dem 0,4 Gewichtsprozent von Irganox 1076 hinzugegeben wurde. Die daraus resultierende heiße Schmelze zeigte die folgenden Merkmale auf:

Brookfield-Viskosität (175°C - mPa·s)	1000
<u>180° Abziehfestigkeit N/25 mm</u>	
Raumtemperatur - Glas	35,5 pt
3°C - Glas	24,2 pt
Raumtemperatur - Polyethylen	23,5 af
3°C - Polyethylen	21,8 pt
<u>Schleifenklebrigkei - N</u>	
- Glas bei Raumtemperatur	26 cf
- Glas bei 3°C	20,8 pt
<u>Schleifenklebrigkei - N</u>	
- Polyethylen bei Raumtemperatur	18,1 af
- Polyethylen bei 3°C	13,3 pt
<u>Scherkraft - Raumtemperatur - Stunden</u>	
Stahl - 25 x 25 mm - 1 kg	52,7 cf
<u>Eindringung -% Reflektion</u>	
1 Woche 60°C	58,1
2 Wochen 60°C	52,2
1 Woche 70°C	47,2
2 Wochen 70°C	44,4

[0084] Die dynamischen rheologischen Eigenschaften sind in der [Fig. 7](#) gezeigt, wo sie mit denen des vergleichenden Beispiels 1 verglichen werden. Wie man sehen kann, liegt das Modul-Plateau bei niedrigen Frequenzen bei 5.000 Pa, niedriger als für das vergleichende Beispiel. G' schneidet einen Wert von 10.000 Pa bei einer Frequenz von 0,009 rad/s, wobei Tanδ dem Wert 0,35 gleicht.

[0085] Die Daten weisen wieder darauf hin, dass die Verwendung dieses Tetrablockpolymers bei Stanzbearbeitungen vorteilhaft sein wird.

BEISPIEL 5

[0086] Ein SISB Tetrablock-Copolymer wurde verwendet, in dem die Blöcke ein Molekulargewicht von jeweils 9.200 – 32.540 – 9.200 – 97.600 aufwiesen mit einem gesamten Gehalt an Styrol von 12 Gewichtsprozent. Eine Formulierung einer heißen Schmelze ist hergestellt worden mit 31% des obigen Polymers, 27% WINGTACK™ 10 und mit 42% ECR 373. Die daraus resultierende heiße Schmelze zeigte die folgenden Merkmale auf:

Brookfield-Viskosität (175°C - mPa·s)	12000
<u>Scherkraft bei Raumtemperatur (Stunden)</u>	
Stahl - 25 x 25 mm ² - 1 kg	5-12 cf
<u>180 ° Abziehfestigkeit auf Glas (N/25 mm)</u>	
300 mm/min - Raumtemperatur	27,5 cf
300 mm/min - 3°C	15,0 pt
<u>180 ° Abziehfestigkeit auf Polyethylen (N/25 mm)</u>	
300 mm/min - Raumtemperatur	25,5 cf
300 mm/min - 3°C	22,0 pt
<u>Schleifenklebrigkeitsauf Glas (N)</u>	
300 mm/min - Raumtemperatur	46,0 cf
300 mm/min - 3°C	3,8 j 0,6 af
<u>Schleifenklebrigkeitsauf Polyethylen (N)</u>	
300 mm/min - Raumtemperatur	35,0 cf
300 mm/min - 3°C	6,0 j
<u>Eindringung (% Reflektion)</u>	
1 Woche 60°C	56
2 Wochen 60°C	52
1 Woche 70°C	47,5
2 Wochen 70°C	39,5

[0087] Die dynamischen rheologischen Eigenschaften sind in der [Fig. 8](#) gezeigt, wo sie mit denen des vergleichenden Beispiels 1 verglichen werden. Wie man sehen kann, liegt das Modul-Plateau bei niedrigen Frequenzen bei 2.000 Pa, niedriger als für das vergleichende Beispiel. G' schneidet einen Wert von 10.000 Pa bei einer Frequenz von 0,03 rad/s, wobei Tanδ dem Wert 0,65 gleich.

[0088] Diese Daten weisen darauf hin, dass dieses Tetrablockpolymer bei Stanzbearbeitungen vorteilhaft sein wird

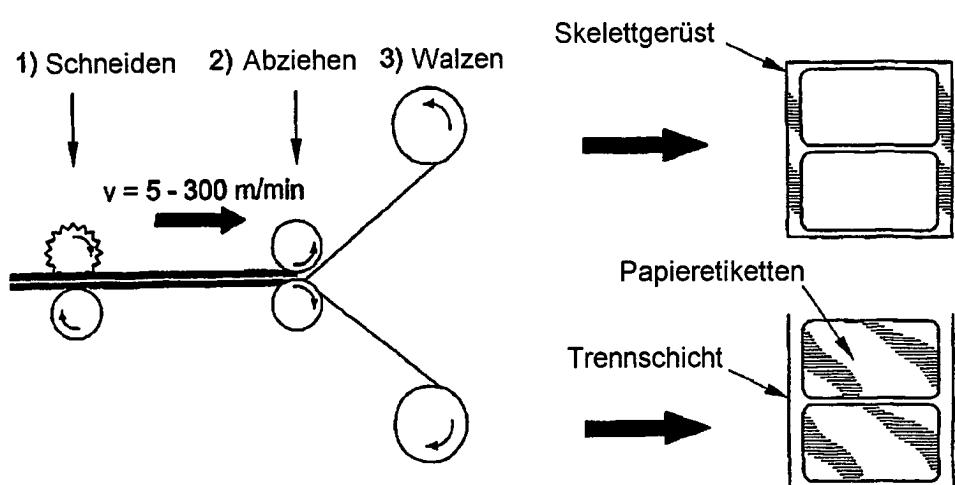
Patentansprüche

1. Klebstoff, aufweisend ein klebrig ausgeführtes Styrol-Blockcopolymer, worin das Styrol-Blockcopolymer ein Tetra- und/oder Penta-Blockcopolymer aufweist, das einen Styrol-Gehalt von 10% bis 27 Gewichtsprozent hat, wobei der Klebstoff die folgenden, bei 20°C gemessenen Eigenschaften zeigt:
 - (i) ein Speichermodul-Plateau unterhalb von 10.000 Pa bei Frequenzen unterhalb des Glasübergangsbereichs;
 - (ii) einen Speichermodul gleich 10.000 Pa bei einer Frequenz größer als 0,001 rad/s und
 - (iii) einen Verlustfaktor tanδ zwischen 0,2 und 1 bei Frequenzen, bei denen der Speichermodul 10.000 Pa beträgt.
2. Klebstoff nach Anspruch 1, worin der Styrol-Gehalt des Blockcopolymers 15% bis 20 Gewichtsprozent beträgt.

3. Klebstoff nach Anspruch 1, wobei das Styrol-Blockcopolymer sequentiell erzeugt wird.
4. Klebstoff nach Anspruch 1, wobei das Speichermodul-Plateau bei Frequenzen unterhalb von 10 rad/s auftritt.
5. Klebstoff nach Anspruch 1, worin das Tetra- und/oder Penta-Blockcopolymer ausgewählt ist aus: SISI, SISB, SBSB, SBSI, ISISI, ISISB, BSISB, ISBSI, BSBSB und BSBSI.
6. Klebstoff nach Anspruch 1, worin Tetra- oder Penta-Blockcopolymer eine Molmasse von 45.000 bis 250.000 hat.
7. Klebstoff nach Anspruch 1, worin die Styrolblöcke des Tetra- oder Penta-Blockcopolymers eine Molmasse von 4.000 bis 35.000 haben.
8. Klebstoff nach Anspruch 1, worin die Styrolblöcke des Tetra- oder Penta-Blockcopolymers eine Molmasse von 6.000 bis 20.000 haben.
9. Klebstoff nach Anspruch 1, worin die ungesättigten Dienblöcke des Tetra- oder Penta-Blockcopolymers eine Molmasse von 10.000 bis 200.000 haben.
10. Klebstoff nach Anspruch 1, worin die ungesättigten Dienblöcke des Tetra- oder Penta-Blockcopolymers eine Molmasse von 15.000 bis 150.000 haben.
11. Klebstoff nach Anspruch 1, aufweisend bezogen auf das Gesamtgewicht des Blockcopolymers mindestens 40 Gewichtsprozent des Tetra- und/oder Penta-Blockcopolymers.
12. Klebstoff nach Anspruch 1, aufweisend bezogen auf das Gesamtgewicht des Blockcopolymers mindestens 70 Gewichtsprozent des Tetra- und/oder Penta-Blockcopolymers.
13. Klebstoff nach Anspruch 1, worin der Endblock deriviert ist von einem ungesättigten Dien und eine höhere Molmasse hat als der von einem ungesättigten Dien derivierte Mittelblock.
14. Klebstoff nach Anspruch 1, worin der Kautschuk Blöcke enthält, die deriviert sind von Styrol, Isopren und Butadien.
15. Klebstoff nach Anspruch 1, worin der Klebrigmacher ein Kohlenwasserstoffharz ist.
16. Klebstoff nach Anspruch 15, worin der Klebrigmacher ein aliphatisches C₅/C₆-Harz ist.
17. Klebstoff nach Anspruch 15, worin der Klebrigmacher ein aromatisches Harz ist.
18. Klebstoff nach Anspruch 15, worin der Klebrigmacher ein aromatisches/aliphatisches C₅/C₉-Harz ist.
19. Klebstoff nach Anspruch 15, worin das Harz hydriert ist.
20. Klebstoff nach Anspruch 1, worin der Klebrigmacher ein Rosinester und/oder ein Polyterpen ist
21. Klebstoff nach Anspruch 1, worin der Klebrigmacher mit den Polyisopren- und den Polybutadienphasen kompatibel ist.
22. Schmelzhaftklebstoff nach Anspruch 1.
23. Etikettenklebstoff nach Anspruch 1.
24. Band oder Etikett, welche einen Klebstoff nach einem der vorgenannten Ansprüche aufweisen.

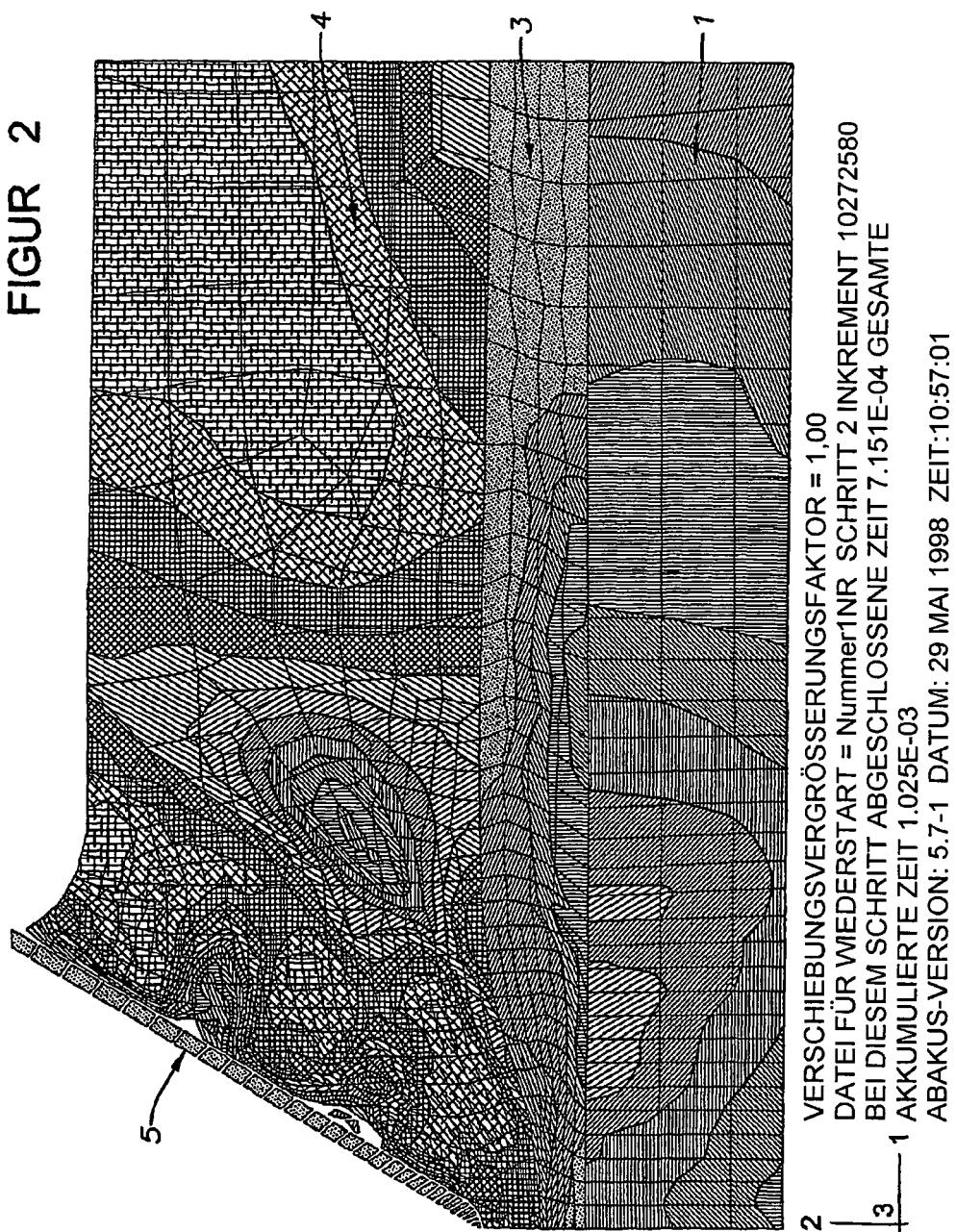
Es folgen 8 Blatt Zeichnungen

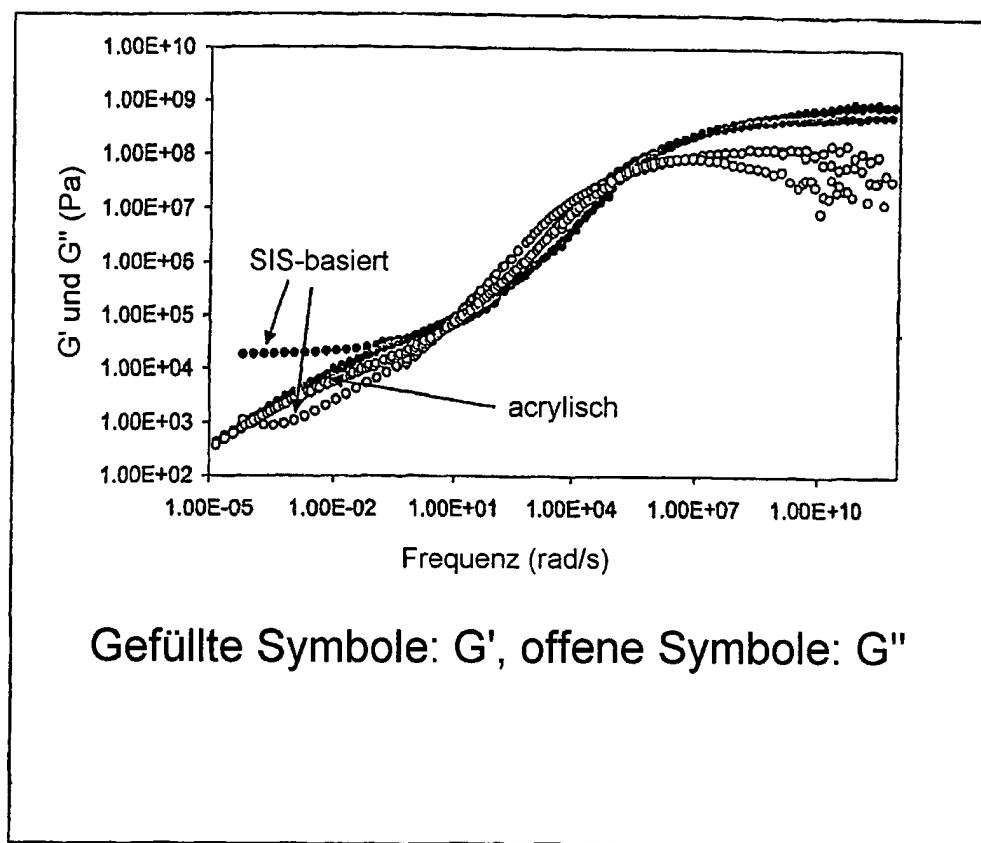
Anhängende Zeichnungen



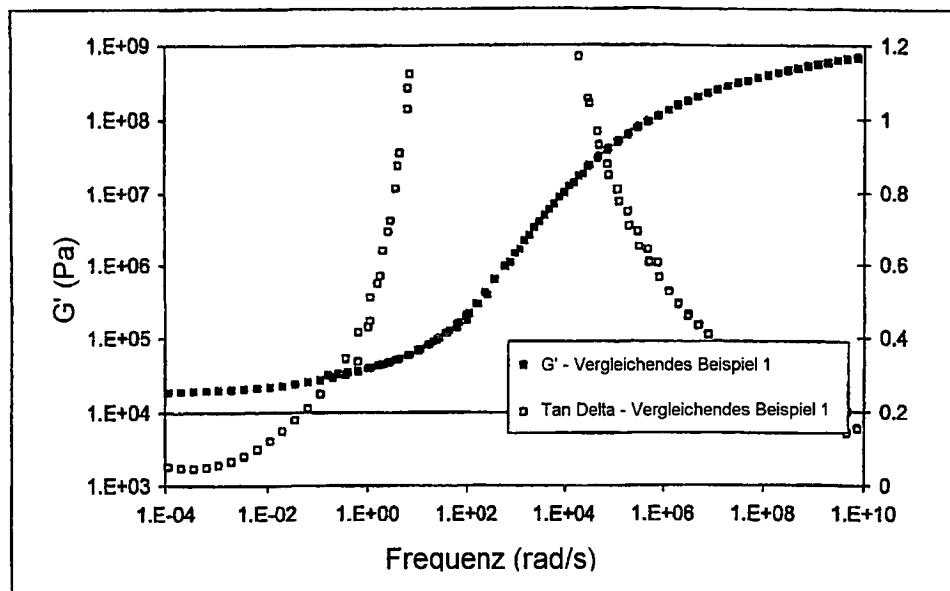
FIGUR 1

FESTGELEGTE WERTE
+0.00E+00
+4.75E+06
+9.49E+06
+1.42E+07
+1.90E+07
+2.37E+07
+2.85E+07
+3.32E+07
+3.80E+07
+4.27E+07
+4.75E+07
+5.22E+07
+5.69E+07
+6.17E+07

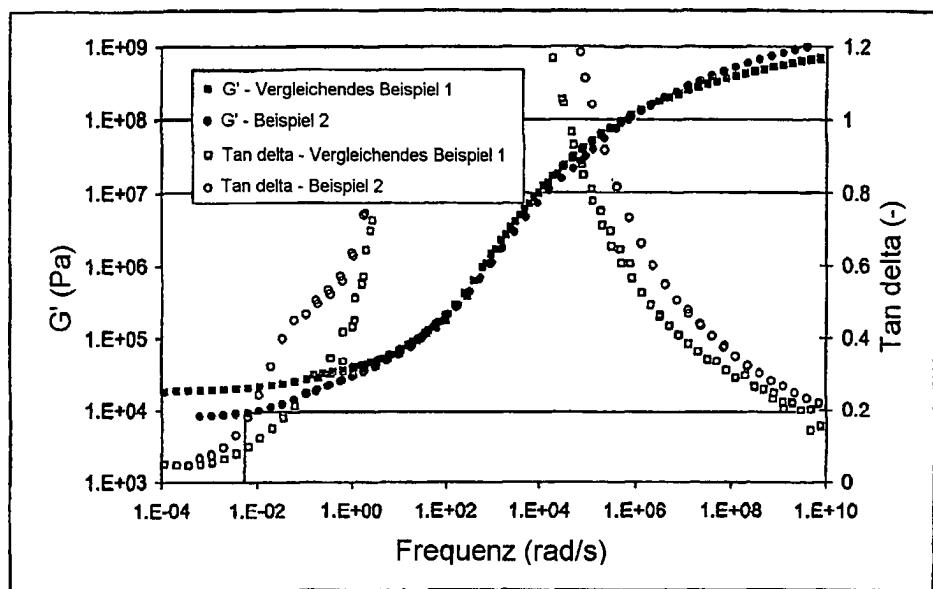




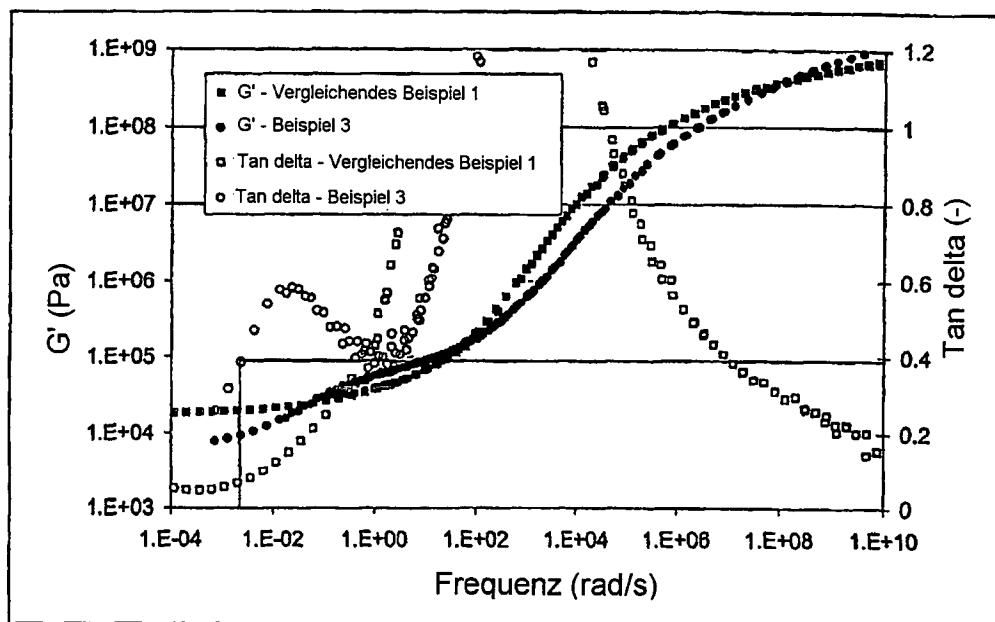
FIGUR 3



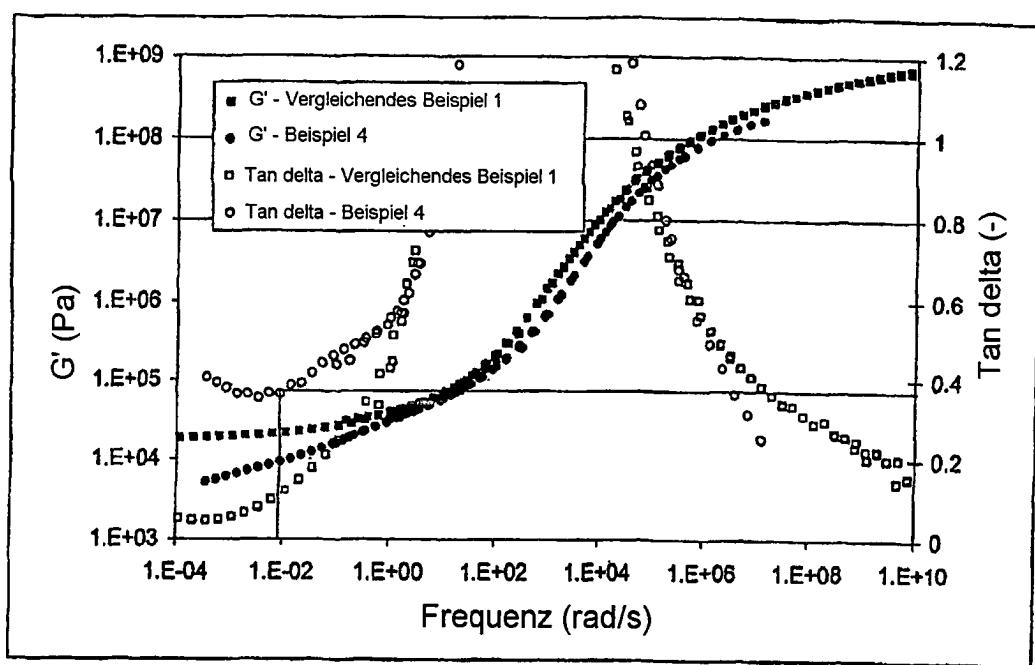
FIGUR 4



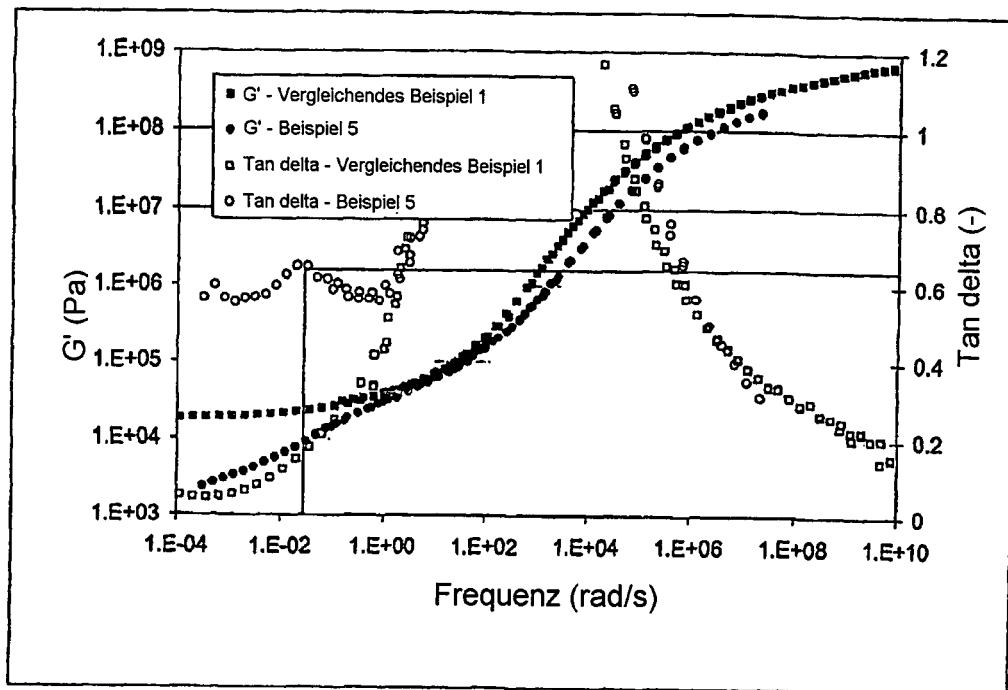
FIGUR 5



FIGUR 6



FIGUR 7



FIGUR 8