

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
27. September 2012 (27.09.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/126773 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
C09J 167/08 (2006.01) *C09J 7/02* (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/054377
- (22) Internationales Anmeldedatum:
13. März 2012 (13.03.2012)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2011 005 956.3 23. März 2011 (23.03.2011) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **TESA SE** [DE/DE]; Quickbornstraße 24, 20253 Hamburg (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MÜSSIG, Bernhard** [DE/DE]; Eddelsener Weg 31, 21218 Seevetal (DE).
NEUBERT, Ingo [DE/DE]; Aurikelstieg 70, 22850 Norderstedt (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: **TESA SE**; Quickbornstraße 24, 20253 Hamburg (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE COMPOUND CONTAINING AT LEAST ONE ALIPHATIC AMORPHOUS COPOLYESTER

(54) Bezeichnung : HAFTKLEBEMASSE MIT MINDESTENS EINEM ALIPHATISCHEN AMORPHEN COPOLYESTER

(57) Abstract: The invention relates to a pressure-sensitive adhesive compound, containing an aliphatic amorphous copolyester having a relative molar mass M_w of at least 30,000 and a glass transition temperature T_g of less than or equal to 5°C, preferably less than or equal to 0°C, wherein the content of the aliphatic amorphous copolyester in the pressure-sensitive adhesive compound is at least 50% by weight.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Haftklebmasse, enthaltend ein aliphatischen amorphen Copolyester mit einem Molekulargewicht M_w von mindestens 30.000 und mit einer Glasübergangstemperatur T_g von kleiner gleich 5 °C, vorzugsweise kleiner gleich 0 °C, wobei der Anteil des aliphatischen amorphen Copolyesters in der Haftklebmasse mindestens 50 Gew.-% beträgt.



WO 2012/126773 A1

5

Beschreibung

Haftklebmasse mit mindestens einem aliphatischen amorphen Copolyester

10

Die Erfindung betrifft eine Haftklebmasse mit mindestens einem aliphatischen amorphen Copolyester sowie deren Verwendung.

15 Haftklebemassen sind seit langem bekannt. Als Haftklebemassen werden Klebemassen bezeichnet, die bereits unter relativ schwachem Andruck eine dauerhafte Verbindung mit dem Haftgrund erlauben und nach Gebrauch im Wesentlichen rückstandsfrei vom Haftgrund wieder abgelöst werden können. Haftklebemassen wirken bei Raumtemperatur permanent haftklebrig, weisen also eine hinreichend geringe Viskosität und eine hohe
20 Anfassklebrigkeit auf, so dass sie die Oberfläche des jeweiligen Klebegrunds bereits bei geringem Andruck benetzen. Die Verklebbarkeit der Klebemassen und die Wiederablösbarkeit beruht auf ihren adhäsiven Eigenschaften und auf ihren kohäsiven Eigenschaften. Als Basis für Haftklebemassen kommen verschiedene Verbindungen in Frage.

25

Klebebänder, die mit Haftklebemassen ausgerüstet sind, so genannte Haftklebebänder, werden heute im industriellen und privaten Bereich in vielfältiger Weise verwendet. Üblicherweise bestehen Haftklebebänder aus einer Trägerfolie, die ein- oder beidseitig mit einer Haftklebmasse ausgerüstet ist. Es gibt auch Haftklebebänder, die ausschließlich
30 aus einer Haftklebmasseschicht und keiner Trägerfolie bestehen, die so genannten Transfer-Tapes. Die Zusammensetzung der Haftklebebänder kann sehr unterschiedlich sein und richtet sich nach den jeweiligen Anforderungen der unterschiedlichen Anwendungen. Die Träger bestehen üblicherweise aus Kunststofffolien wie zum Beispiel Polypropylen, Polyethylen, Polyester oder auch aus Papier, Gewebe oder Vliesstoff.

Die Selbst- beziehungsweise Haftklebmassen bestehen üblicherweise aus Acrylat-Copolymeren, Silikonen, Naturkautschuk, Synthesekautschuk, Styrolblockcopolymeren oder Polyurethanen. Die Verwendung von Haftklebmassen auf Basis von Polyestern und Copolyestern hat sich dagegen bisher im Markt nicht durchgesetzt. Im Gegensatz dazu
5 sind aliphatische und aromatische Copolyester sehr wohl als Schmelzkleber, die bei Raumtemperatur völlig tack- beziehungsweise haftklebefrei sind, bekannt.

Haftklebmassen aus Copolyestern sind zum Beispiel in US 2002/0120093 A1, JP 2009 001 707 A1, JP 2008 297 475 A1, JP 2008 191 309 A1 und JP 2008 256 957 A1
10 beschrieben.

US 2002/0120093 A1 beschreibt eine Haftklebmasse, bestehend aus einem aliphatischen Polycarbonat oder Polyester mit Hydroxy-Endgruppen mit hohem Molekulargewicht, welcher mit weiteren multifunktionellen Polyolen und Carbonsäuren durch Polykondensation zu einem Netzwerk umgesetzt wird.
15

JP 2009 001 707 A1 und JP 2008 297 475 A1 beschreiben eine Haftklebmasse bestehend aus einem Polyester aus einer Dicarbonsäure, einem aromatischen Diol und einem aliphatischen Diol mit Alkylseitenketten für die Verklebung von optischen Bauteilen.
20

JP 2008 191 309 A1 und JP 2008 256 957 A1 beschreiben Haftklebmassen, die aus einem vernetzten, aliphatischen Polyester bestehen, ebenfalls für die Verklebung von optischen Bauteilen.

25 Aufgrund von ökologischen Gesichtspunkten, Nachhaltigkeit und vor dem Hintergrund der immer knapper werdenden Ressourcen an Erdöl und auf der anderen Seite eines weltweit stark wachsenden Verbrauches an Kunststoffen, gibt es seit einigen Jahren die Bestrebung, Kunststoffe auf Basis von nachwachsenden Rohstoffen herzustellen. Einige biobasierte Kunststoffe sind heute kommerziell verfügbar.

30 Biobasierte beziehungsweise bioabbaubare Polyester sind heute von verschiedenen Anbietern kommerziell erhältlich. Biobasiert heißt, hergestellt aus nachwachsenden Rohstoffen; bioabbaubar heißt, kompostiert oder abgebaut unter industriellen Bedingungen, dies passiert nicht notwendigerweise unter üblichen Haushaltsbedingungen (Kompostierung im Garten). Eine Definition der Bioabbaubarkeit
35 findet sich in der Europäischen Norm EN 13432 / EN 14995. So bieten die Firmen

NatureWorks LLC und Purac Biochem Polymilchsäure an. Polyhydroxyalkanoate werden unter anderem von den Firmen Metabolix Inc., Telles (Mirel®), Novamont SpA. und Xinfu Pham angeboten. Copolyester sind von den Firmen Showa Higpolymers Ltd. (Bionolle®), Kanaka Co., DuPont (Biomax®), Mitsubishi chemicals (GS Pla®) erhältlich. Die heute
5 kommerziell verfügbaren biobasierten beziehungsweise bioabbaubaren Polyester sind alle teilkristallin mit einem je nach Polymer Kristallitschmelzbereich von oberhalb 60 °C und teilweise sogar von 180 °C. Diese Polyester sind daher aufgrund ihrer Teilkristallinität für die Verwendung zur Herstellung einer Haftklebmasse nicht geeignet.

- 10 Eine bioabbaubare Haftklebmasse auf Basis von aliphatischen Copolyestern wird in JP 2006 131 705 A1 beschrieben. Der aliphatischen Copolyester besteht hauptsächlich aus Milchsäure als Monomer. Die Verwendung von Polymilchsäure beziehungsweise Copolymeren aus Milchsäure zur Herstellung von Haftklebmassen ist nur sehr bedingt geeignet, da die Polymilchsäure-Sequenzen eine relativ hohe Glasübergangstemperatur
15 T_g von 50 bis 60 °C aufweisen und zur Kristallisation neigen.

In EP 2 151 485 A1 wird eine Emulsions-Klebmasse basierend auf einem Copolyester aus nachwachsenden Rohstoffen beschrieben.

20

Aufgabe der Erfindung ist es, eine Haftklebmasse mit mindestens einem aliphatischen amorphen Copolyester zur Verfügung zu stellen.

- 25 Gelöst wird diese Aufgabe durch eine Haftklebmasse, wie sie im Hauptanspruch niedergelegt ist. Des Weiteren umfasst die Erfindung die Verwendung dieser Haftklebmasse.

- 30 Demgemäß betrifft die Erfindung eine Haftklebmasse, enthaltend ein aliphatischen amorphen Copolyester mit einem Molekulargewicht M_w von mindestens 30.000 und mit einer Glasübergangstemperatur T_g von kleiner gleich 5 °C, vorzugsweise kleiner gleich 0 °C, wobei der Anteil des aliphatischen amorphen Copolyesters in der Haftklebmasse mindestens 50 Gew.-% beträgt.

- 35 Die Angaben zur Glasübergangstemperatur für nicht anorganische und nicht überwiegend anorganische Materialien, insbesondere für organische und polymere

Materialien, beziehen sich auf den Glasübergangstemperatur-Wert nach DIN 53765:1994-03 (vgl. Abschnitt 2.2.1), sofern im Einzelfall nichts anderes angegeben ist.

5 Der aliphatische amorphe Copolyester besteht dabei mindestens aus zwei verschiedenen aliphatischen Monomeren, die entweder Hydroxyl- oder/und Carboxylfunktionalitäten haben.

10 Die kommerziell verfügbaren Polyester sind zur Herstellung von Haftklebmassen aufgrund der Teilkristallinität ungeeignet. Polyester aus nachwachsenden Rohstoffen sind zudem nur im begrenzten Maße und ausschließlich für den Verpackungsfolien­sektor verfügbar.

15 Den Hauptbestandteil der erfindungsgemäßen Haftklebmasse bildet ein amorpher Copolyester mit einem T_g von kleiner gleich 5°C und vorzugsweise kleiner gleich 0°C , gebildet aus mindestens einer Dicarbonsäure und einem Diol beziehungsweise Polyol als Monomere.

Vorzugsweise besteht mindestens ein Monomer aus nachwachsenden Rohstoffen, wobei das Monomer weiter vorteilhafterweise mindestens 30 C-Atome, vorzugsweise 36 C-Atome und besonders vorteilhaft eine verzweigte Struktur aufweist.

20 Für den Fachmann ist nicht vorhersehbar, dass ein aliphatischer amorpher Copolyester mit einem T_g von kleiner gleich 5°C und vorzugsweise kleiner gleich 0°C , vorzugsweise derart gebildet, dass mindestens ein Monomer aus nachwachsenden Rohstoffen stammt, wobei das Monomer weiter vorteilhafterweise mindestens 30 C-Atome, vorzugsweise 36 C-Atome und besonders vorteilhaft eine verzweigte Struktur aufweist, zur Herstellung
25 einer Haftklebmasse geeignet ist. Es ist überraschend, dass diese Haftklebmasse die hohen Anforderungen eines vielseitig verwendbaren Industriehaftklebers wie hohe Klebkraft, ausreichend hohe Scherfestigkeit sowie gute Alterungsbeständigkeit erfüllt.

30 Üblicherweise finden Dicarbonsäuren oder deren Methylester auf petrochemischer Basis wie zum Beispiel Terephthalsäure, Isophthalsäure, Adipinsäure oder Bernsteinsäure Verwendung bei der Herstellung von kommerziellen Polyestern.

Für die Herstellung des erfindungsgemäßen Polyesters werden bevorzugt Dicarbonsäuren oder deren Methyl- beziehungsweise Ethylester, die aus erneuerbaren Rohstoffquellen wie zum Beispiel pflanzlichen oder tierischen Fetten hergestellt werden,

verwendet so zum Beispiel Bernsteinsäure (Biosuccinium® von Roquette), Azelainsäure (Emery1144 von Emery Oleochem) und Sebacinsäure (von Casda Biomaterials).

Besonders bevorzugt werden langkettige Dicarbonsäuren mit mindestens 30 C-Atomen und bevorzugt 36 C-Atomen verwendet, die vorteilhafterweise eine verzweigte Struktur aufweisen zum Beispiel Dimerfettsäuren. Dimerfettsäuren sind Dicarbonsäuren, die durch katalysierte Dimerisierung meist durch Diels-Alder-Addition von ungesättigten Fettsäuren wie zum Beispiel Ölsäure, Rizinolsäure, Palmitoleinsäure, Cetoleinsäure, Erucasäure, Icosensäure, Tallölfettsäure hergestellt werden. Vorzugsweise werden destillierte und besonders bevorzugt hydrierte Dimerfettsäuren verwendet. Geeignete Dimerfettsäuren sind zum Beispiel Emery 2032 von Emery Oleochem, Pripol 1006 von Croda und Type 62 von SysKem Chemie. Vorteilhaft ist ebenfalls die Verwendung der Dimethyl-beziehungsweise Diethylester der Dimerfettsäure. In diesem Fall entsteht der Copolyester durch Umesterung mit dem entsprechenden Di- beziehungsweise Polyol unter Abtrennung von Methanol beziehungsweise Ethanol.

Besonders bevorzugt wird zur Herstellung der erfindungsgemäßen Haftklebmasse ein Random-Copolyester verwendet, bestehend aus bevorzugt mindestens 50 Gew.-% Dimerfettsäure, bezogen auf die gesamte Menge an eingesetzter Dicarbonsäure, und vorzugsweise mindestens aus einer weiteren Dicarbonsäure.

Zur Herstellung von kommerziellen Polyestern werden üblicherweise Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol oder Cyclohexan-dimethanol auf petrochemischer Basis verwendet.

Für die Herstellung des erfindungsgemäßen Polyesters werden bevorzugt Di- oder Polyole, die aus erneuerbaren Rohstoffquellen wie zum Beispiel durch Fermentation von Stärke oder Zucker hergestellt werden, verwendet wie zum Beispiel 1,3-Propandiol (Susterra® von DuPont) oder Polyoxytrimethylenglycol (Cerenol® von DuPont). Unter Polyole werden hier polymerisierte Diole verstanden, die eine Funktionalität von 2 haben, das heißt, zwei freie Hydroxylgruppen im Molekül aufweisen. Ebenso bevorzugt können Polyole mit einer Funktionalität von 2 basierend auf Fettsäuren und besonders bevorzugt ein Diol hergestellt durch Hydrierung von Dimerfettsäuren verwendet werden. Beispielhaft erwähnt sind BioOH® von Cargill, Agrol® von Biobased Technology, GR-35 von Vertellus und Priplast® von Coda.

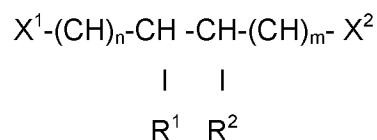
Besonders bevorzugt werden Random-Copolyester, bestehend aus mindestens zwei unterschiedlichen Di- oder Polyole und diese bevorzugt aus mindestens 50 Gew.-%

erneuerbaren Rohstoff bezogen auf die Gesamtmenge an eingesetztem Di- oder Polyol, verwendet.

Ebenso vorteilhaft ist zur Herstellung des Copolyesters die Verwendung von Hydroxycarbonsäuren aus erneuerbaren Rohstoffen wie zum Beispiel β -Hydroxybuttersäure, β -Hydroxyvaleriansäure, β -Polyhydroxyhexansäure oder β -Hydroxyoctansäure oder aber auch von Caprolacton als Comonomer.

Monomere mit geringer Kettenlänge von kleiner 5 C-Atomen neigen besonders stark zur Kristallisation und werden daher zu maximal 15 Gew.-% und bevorzugt zu maximal 10 Gew.-% zur Herstellung des erfindungsgemäßen Copolyesters verwendet.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Haftklebmasse ist es besonders vorteilhaft die Monomere zur Herstellung des Polyesters so auszuwählen, das mindestens 20 Gew.-% vorteilhafterweise mindestens 30 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 50 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge der verwendeten Monomere mindestens 30 C-Atomen, vorzugsweise 36 C-Atome aufweisen, die vorteilhafterweise eine verzweigte Struktur haben analog der Formel 1.



Formel 1

mit X^1, X^2 : OH oder COOH

n, m : 5 bis 10

R^1, R^2 : gesättigte oder ungesättigte Alkylketten mit 5 bis 10 C-Atomen

Durch den Einbau dieser Comonomere mit einem Anteil von 20 Gew.-%, vorteilhafterweise mindestens 30 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 50 Gew.-% kann die Neigung zur Kristallisation, die bei allen kommerziell erhältlichen Polyestern beobachtet wird, wirksam verhindert werden. Der amorphe Charakter des

Polyesters äußert sich dadurch, dass in der DSC-Untersuchung kein beziehungsweise nur ein sehr schwach ausgeprägter Schmelzpeak mit einer maximalen Schmelzenthalpie $\Delta H_s < 5 \text{ J/g}$ und vorteilhafterweise $\Delta H_s < 3 \text{ J/g}$ und besonders bevorzugt $\Delta H_s < 1 \text{ J/g}$ zu beobachten ist.

- 5 Die Glasübergangstemperatur T_g des Polyesters beziehungsweise Copolyesters sollte nicht zu niedrig sein, damit dieser optimal zur Herstellung einer Haftklebmasse geeignet ist. Die optimale Einstellung des T_g s wird über ein geeignetes Comonomerverhältnis erreicht. Vorzugsweise überschreitet daher das Monomer mit mindestens 30 C-Atomen nicht einen Anteil von 90 Gew.-% bezogen auf die Gesamteinwaage an Monomeren.

10

Um effektiv eine Kristallisationsneigung zu vermeiden und um einen T_g kleiner gleich 5°C bevorzugt kleiner gleich 0°C sicherzustellen, weisen alle Monomerwiederholungseinheiten in dem Polyester beziehungsweise Copolyester in der Polymerkette mindestens 3 C-Atome auf.

15

Auf die Verwendung von Milchsäure als Comonomer wird erfindungsgemäß verzichtet. Wie erwähnt, besitzt die Polymilchsäure als Homopolymer einen zu hohen T_g von 50 bis 60°C und hat zusätzlich eine erhebliche Kristallisationsneigung.

- 20 Der der Copolyester weist ein ausreichend hohes Molekulargewicht von mindestens 30.000, bevorzugt von mindestens 40.000 und ganz besonders bevorzugt von mindestens 50.000 g/mol auf. Ein Copolyester mit einem geringen Molekulargewicht eignet sich nicht zur Herstellung einer Haftklebmasse, da die Scherfestigkeit/Kohäsion zu gering ist.

25

Als Katalysator zur Herstellung von Polyestern werden üblicherweise Verbindungen von Metall wie zum Beispiel Antimon, Zinn, Zink, Titan verwendet. Bevorzugt werden Dibutyl-Zinn(II)diacetat, Zinn(II)2-ethylhexanoat, Tetrabutyl-titanat(IV) oder Titan(IV)-isopropoxid verwendet.

- 30 Zur Herstellung des Copolyesters werden die üblichen Herstellverfahren wie zum Beispiel azeotrope Destillation oder Vakuum-Schmelzermethode verwendet, die zum Beispiel in dem Kunststoff-Handbuch Bd. 3/1, Carl Hanser Verlag, 1992, Seite 15 bis 23 oder in der EP 0 568 593 A1, der EP 0 565 235 A1 oder der EP 0 028 687 A1 beschrieben sind.

Zur Optimierung der Eigenschaften der erfindungsgemäßen Haftklebmasse kann der Polyester mit ein oder mehrere Additiven wie Klebrigmacher (Klebhharze), Weichmacher oder/und Alterungsschutzmittel gemischt werden.

- 5 Unter der Bezeichnung „Klebhharz“, englisch „Tackifier Resins“, versteht der Fachmann einen Stoff auf Harzbasis, der die Klebrigkeit erhöht.

Klebrigmacher sind beispielsweise Kohlenwasserstoffharze (zum Beispiel Polymere auf Basis ungesättigter C₅- oder C₉-Monomere), Terpenphenolharze, Polyterpenharze auf Basis von α -Pinen und/oder β -Pinen und/oder δ -Limonen, aromatische Harze wie

- 10 Cumaron-Inden-Harze oder Harze auf Basis Styrol oder α -Methylstyrol sowie Kolophonium und seine Folgeprodukte, zum Beispiel disproportionierte, dimerisierte oder veresterte Harze, zum Beispiel Umsetzungsprodukte mit Glycol, Glycerin oder Pentaerythrit, um nur einige zu nennen. Bevorzugt werden Naturharze wie Kolophoniumharze und Derivate verwendet wie zum Beispiel Foralyn, Staybelite E, Foral,
15 Pentalyn alle von Hercules.

Geeignete mischbare Weichmacher sind beispielsweise aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Mineralöle, Polyethylen- oder Polypropylenglykol, Di- oder Poly-Ester der Phthalsäure, Citronsäure, Trimellitsäure oder Adipinsäure, flüssige Kautschuke (zum
20 Beispiel niedermolekulare Nitril- oder Polyisoprenkautschuke), flüssige Polymerisate aus Buten und/oder Isobuten, Acrylsäureester, Polyvinylether, Flüssig- und Weichharze auf Basis der Rohstoffe von Klebhharzen, Wollwachs und andere Wachse oder flüssige Silikone. Besonders bevorzugt werden Weichmacher aus nachwachsenden Rohstoffen verwendet wie zum Beispiel das biobasierte Polyoxytrimethylenglycol Cerenol® von
25 DuPont, Pflanzenöle und vorzugsweise raffinierte Pflanzenöle wie zum Beispiel Rapsöl, Sojabohnenöl, Fettsäuren oder Fettsäureester oder epoxidierten Pflanzenölen zum Beispiel epoxidiertes Sojabohnenöl.

- Weitere mögliche Additive in der Polyesterhaftklebmasse sind Füllstoffe (zum Beispiel
30 Fasern, Ruß, Zinkoxid, Titandioxid, Kreide, Voll- oder Hohlglaskugeln, Mikrobällons, Mikrokugeln aus anderen Materialien, Kieselsäure, Silikate, Nanopartikel), Compoundierungsmittel und/oder Alterungsschutzmittel zum Beispiel in Form von primären und sekundären Antioxidantien, beispielsweise sterisch gehinderte Phenole wie Irganox 1010 und besonders bevorzugt Tocopherol (Vitamin E). Auch Lichtschutzmittel können der
35 Haftklebmasse zugesetzt werden.

Als Trägermaterialien für das Haftklebeband werden die dem Fachmann geläufigen und üblichen Trägermaterialien wie Papier, Gewebe, Vlies oder Folien aus zum Beispiel Polyester wie Polyethylenterephthalat (PET), Polyethylen, Polypropylen, verstreckten Polypropylen, Polyvinylchlorid, verwendet. Besonders bevorzugt werden Trägermaterialien aus nachwachsenden Rohstoffen wie Papier, Gewebe aus zum Beispiel Baumwolle, Hanf, Jurte, Brennesselfasern oder Folien aus zum Beispiel Polymilchsäure, Cellulose, modifizierter Stärke, Polyhydroxyalkanoat, biobasiertem Polypropylen, biobasiertem Polyethylen verwendet. Diese Aufzählung ist nicht abschließend zu verstehen, sondern im Rahmen der Erfindung ist auch die Verwendung anderer Folien möglich.

Das Trägermaterial kann vorzugsweise ein- oder beidseitig mit der Polyesterhaftklebmasse ausgerüstet sein.

Das Haftklebeband wird dadurch gebildet, dass auf den Träger partiell oder vollflächig die Klebmasse aufgetragen wird. Die Beschichtung kann auch in Form eines oder mehrerer Streifen in Längsrichtung (Maschinenrichtung) erfolgen, gegebenenfalls in Querrichtung, sie ist insbesondere aber vollflächig. Weiterhin kann die Klebmassen rasterpunktförmig mittels Siebdruck, wobei die Klebstoffpunktchen auch unterschiedlich groß und/oder unterschiedlich verteilt sein können, durch Tiefdruck in Längs- und Querrichtung zusammenhängenden Stegen, durch Rasterdruck oder durch Flexodruck aufgebracht werden. Die Klebmasse kann in Kalottenform (hergestellt durch Siebdruck) vorliegen oder auch in einem anderen Muster wie Gitter, Streifen, Zickzacklinien. Ferner kann sie beispielsweise auch aufgesprüht sein, was ein mehr oder weniger unregelmäßiges Auftragsbild ergibt.

Der Masseauftrag (Beschichtungsstärke) der Klebmasse liegt vorzugsweise zwischen 10 und 200 g/m², weiter vorzugsweise zwischen 25 und 75 g/m², ganz besonders vorzugsweise zwischen 30 und 50 g/m².

Vorteilhaft ist die Verwendung eines Haftvermittlers, einer so genannten Primerschicht, zwischen Trägerfolie und Klebmasse oder einer physikalischen Vorbehandlung der Trägerfolienoberfläche zur Verbesserung der Haftung der Klebmasse auf der Trägerfolie.

Als Primer sind die bekannten Dispersion- und Lösungsmittelsysteme verwendbar zum Beispiel auf Basis von Isopren- oder Butadien haltigen Kautschuk, Acrylatkautschuk, Polyvinyl, Polyvinyliden und/oder Cyclokautschuk. Isocyanate oder Epoxyharze als Additive verbessern die Haftung und erhöhen zum Teil auch die Scherfestigkeit des Haftklebstoffes. Der Haftvermittler kann ebenfalls mittels einer Coextrusionsschicht auf die Trägerfolie aufgebracht werden. Als physikalische Oberflächenbehandlungen eignen sich zum Beispiel Beflammung, Corona oder Plasma oder Coextrusionsschichten.

Des Weiteren kann das Trägermaterial rück- oder oberseitig, also der Klebmassenseite gegenüberliegend, einer antiadhäsiven physikalischen Behandlung oder Beschichtung unterzogen sein, insbesondere mit einem Trennmittel oder Release (gegebenenfalls mit anderen Polymeren abgemischt) ausgerüstet sein.

Beispiele sind Stearyl-Verbindungen (zum Beispiel Polyvinylstearylcarbamate, Stearylverbindungen von Übergangsmetallen wie Cr oder Zr, Harnstoffe aus Polyethylenimin und Stearylisocyanat oder Polysiloxane. Der Begriff Stearyl steht als Synonym für alle geraden oder verzweigten Alkyle oder Alkenyle mit einer C-Zahl von mindestens 10 wie zum Beispiel Octadecyl.

Geeignete Trennmittel umfassen weiterhin tensidische Releasesysteme auf Basis langkettiger Alkylgruppen wie Stearylsulfosuccinate oder Stearylsulfosuccinamate, aber auch Polymere, die ausgewählt sein können aus der Gruppe bestehend aus Polyvinylstearylcarbamaten wie zum Beispiel Escoat 20 von der Firma Mayzo, Polyethyleniminstearylcarbamiden, Chrom-Komplexen von C₁₄- bis C₂₈-Fettsäuren und Stearyl-Copolymeren, wie zum Beispiel in DE 28 45 541 A beschrieben. Ebenfalls geeignet sind Trennmittel auf Basis von Acrylpolymeren mit perfluorierten Alkylgruppen, Silikone zum Beispiel auf Basis von Poly(dimethyl-Siloxanen) oder Fluorsilikonverbindungen.

Weiter kann das Trägermaterial vor- beziehungsweise nachbehandelt werden. Gängige Vorbehandlungen sind Hydrophobieren, geläufige Nachbehandlungen sind Kalandern, Tempern, Kaschieren, Stanzen und Eindecken.

Das Haftklebeband kann ebenfalls mit einer handelsüblichen Trennfolie oder -papier, die üblicherweise aus einem Basismaterial aus Polyethylen, Polypropylen, Polyester oder Papier das ein- oder doppelseitig mit Polysiloxan beschichtet ist, laminiert sein.

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Haftklebefilms kann durch übliche, dem Fachmann bekannte Beschichtungsverfahren erfolgen. Hierbei kann die Polyester-Haftklebmasse inklusive der Additive, gelöst in einem geeigneten Lösemittel, mittels
5 beispielsweise Rasterwalzenauftrag, Kommarakelbeschichtung, Mehrwalzenbeschichtung oder in einem Druckverfahren auf eine Trägerfolie oder Trennfolie beschichtet und anschließend das Lösemittel in einem Trockenkanal oder –
ofen entfernt werden. Alternativ kann die Beschichtung der Trägerfolie oder Trennfolie auch in einem lösemittelfreien Verfahren erfolgen. Hierzu wird der Copolyester in einem
10 Extruder erwärmt und aufgeschmolzen. In dem Extruder können weitere Prozessschritte wie das Mischen mit den beschriebenen Additiven, Filtration oder eine Entgasung erfolgen. Die Schmelze wird dann mittels einer Breitschlitzdüse auf die Trägerfolie oder Trennfolie beschichtet.

15 Das erfindungsgemäße Haftklebeband hat vorzugsweise eine Klebkraft auf einem Stahluntergrund von mindestens 2,0 N/cm und eine Scherdeformation von maximal 500 µm bei einem Masseauftrag von 50 g/m². Diese Werte werden auch nach einer Lagerung von 3 Monaten bei 23 °C, 40 °C oder 70 °C erreicht.

20 Der allgemeine Ausdruck „Klebeband“ umfasst im Sinne dieser Erfindung alle flächigen Gebilde wie in zwei Dimensionen ausgedehnte Folien oder Folienabschnitte, Bänder mit ausgedehnter Länge und begrenzter Breite, Bandabschnitte, Stanzlinge, Etiketten und dergleichen.

25 Das Klebeband kann in festen Längen wie zum Beispiel als Meterware oder aber als Endlosware auf Rollen (archimedische Spirale) zur Verfügung gestellt werden.

Das Klebeband kann nur aus einer Schicht Klebmasse bestehen, also einlagig sein, das Klebeband kann aber auch einen Träger aufweisen, auf den ein- oder beidseitig eine Schicht (oder gegebenenfalls mehrere Schichten) Klebmasse aufgebracht ist.

30 Der Gesamtgehalt an nachwachsenden Rohstoffen im erfindungsgemäßen Haftklebeband bestehend aus Trägerfolie, Klebmasse und optional einem Trennpapier beträgt vorzugsweise mindestens 50 Gew.-%.

Prüfmethoden

Die Messungen werden, wenn nicht anders angegeben, bei einem Prüfklima von 23 ± 1 °C und 50 ± 5 % rel. Luftfeuchte durchgeführt.

5

K-Wert

Der K-Wert ist ein Maß für die mittlere Molekülgröße hochpolymerer Stoffe. Das Prinzip der Methode beruht auf der kapillarviskosimetrischen Bestimmung der relativen Lösungsviskosität. Hierzu wird die Testsubstanz in Toluol durch dreißigminütiges Schütteln aufgelöst, so dass man eine 1 Gew.-%-ige Lösung erhält. In einem Vogel-Ossag-Viskosimeter wird bei 25 °C die Auslaufzeit gemessen und daraus in Bezug auf die Viskosität des reinen Lösungsmittels die relative Viskosität der Probenlösung bestimmt. Aus Tabellen kann nach Fikentscher [P. E. Hinkamp, Polymer, 1967, 8, 381] der K-Wert abgelesen werden ($K = 1000$ k).

15

DSC

Zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur T_g sowie des Grads an Kristallinität wird eine Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) mit Mettler DSC 1 gemäß ISO 3146 mit einer Heizrate von 10 °C/min durchgeführt. Ein Schmelzbereich wird durch das Auftreten eines Enthalpieübergangs 1. Ordnung (Peak) angezeigt. Aus dem Thermogramm wird die Schmelzenthalpie ΔH_s bestimmt. Der Glasübergang äußert sich dagegen in der DSC-Messung durch einen Enthalpieübergang 2. Ordnung (Stufe). Von dem Glasübergang wird aus dem Thermogramm die Glasübergangstemperatur T_g bestimmt.

25

GPC

Die Bestimmung der mittleren Molekulargewichte M_w , und M_n sowie der Polydispersität D erfolgt mittels Gelpermeationschromatographie (GPC). Als Eluent wird THF mit 0,1 Vol.-% Gew.-% Trifluoressigsäure eingesetzt. Die Messung mit RI- und UV-Detektor erfolgt bei 25 °C. Als Vorsäule wurde PSS-SDV, 5 µm, 103 Å (10⁻⁷ m), ID 8,0 mm x 50 mm verwendet. Zur Auftrennung wurden die Säulen PSS-SDV, 5 µm, 103 Å (10⁻⁷ m), 105 Å (10⁻⁵ m) und 106 Å (10⁻⁴ m) mit jeweils ID 8,0 mm x 300 mm eingesetzt. Die Probenkonzentration beträgt 4 g/l, die Durchflussmenge 1,0 ml pro Minute. Es wird gegen PMMA-Standards gemessen.

35

Bestimmung des Anteils an nachwachsenden Rohstoffen

- Der Anteil an nachwachsenden Rohstoffen wird gemäß der C14-Radiocarbonmethode
5 ASTM D6866-04 bestimmt. Alternativ kann die Bestimmung auch rechnerisch auf Basis
von Herstellerangaben der Rohstoffe erfolgen.

Klebkraft

- 10 Die Prüfung der Schälfestigkeit (Klebkraft) erfolgte in Anlehnung an PSTC-1. Ein 2 cm
breiter Streifen des Haftklebebandes wird auf dem Prüfuntergrund wie zum Beispiel einer
Stahlplatte durch fünfmaliges doppeltes Überrollen mittels einer 5 kg Rolle verklebt. Die
Platte wird eingespannt, und der Selbstklebestreifen über sein freies Ende an einer
Zugprüfmaschine unter einem Schälwinkel von 180° mit einer Geschwindigkeit von 300
15 mm/min abgezogen, und die dafür notwendige Kraft ermittelt. Die Messergebnisse sind in
N/cm angegeben und über drei Messungen gemittelt.

Scherdeformation (SD)

- 20 Ein 1 cm breiter Streifen des Haftklebebandes wird quer auf einem polierten 1,3 cm
breiten Stahlplättchen (Prüfuntergrund) mit einer 2 kg-Rolle durch dreimaliges doppeltes
Überrollen verklebt (Verklebungsfläche 1 cm x 1,3 cm). Doppelseitige Klebebänder
werden auf der Rückseite mit einer 50 µm Aluminiumfolie abgedeckt. Der Teststreifen
wird mit einer 190 µm dicken PET-Folie verstärkt und anschließend kantengerade mit
25 Hilfe einer Fixiervorrichtung abgeschnitten. Dabei steht die Kante des verstärkten
Teststreifens 1 mm über der Kante des Stahlplättchens. Die Plättchen werden für 15 min
unter Testbedingungen (40 °C, 50 % rel. Luftfeuchte) im Messgerät, aber ohne Last
equilibriert. Dann wird das Testgewicht 200 g angehängt, so dass eine Scherbe-
anspruchung parallel zur Verklebungsfläche entsteht. Mittels eines Mikrowegaufnehmers
30 wird in Abhängigkeit der Zeit der Scherweg gemessen und graphisch dargestellt.
Als Scherdeformation SD wird der Scherweg (Scherstrecke) nach einer
Gewichtsbelastung definierter Dauer (hier: 15 min) angegeben.

Im Folgenden soll die Erfindung anhand mehrerer Beispiele näher erläutert werden, ohne damit die Erfindung unnötig einschränken zu wollen.

5

Beispiele

Handelsname	Hersteller	Bemerkung
Di-2-ethylhexyl-zinn (II)	Sigma-Aldrich	Katalysator
Empol 1008	Emery Oleochem	Dimerfettsäure, hydriert
Emery 1144	Emery Oleochem	Azelainsäure
Sebacinsäure	Casa Biomaterial	Sebacinsäure
Lactid	Sigma-Aldrich	3,6-Dimethyl-1,4-dioxane-2,5-dione, Milchsäuredimer
Susterra 1,3-Propandiol	Solae	1,3-Propandiol
Pripol 2033	Croda	Diol basierend auf Dimerfettsäure
Ethylenglocol	Sigma-Aldrich	Ethylenglocol
Foral 85	Hercules	Kolophoniumharze, hydr.

Prinzipielle Verfahren zur Herstellung der Polyester

- 10 Die Monomere und der Katalysator Di-2-ethylhexyl-zinn (II) werden in einen 1L-Dreihalskolben gegeben, der mit einem Rührer versehen ist. Die Mischung wird unter N₂-Atmosphäre zunächst für langsam auf 150 °C erwärmt und dann 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird unter Vakuum die Temperatur auf 180 °C erhöht und weitere 5 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach dem Abkühlen der
- 15 Reaktionsmischung wird das Polymer für die Weiterverarbeitung in einem Toluol/THF-Gemisch (1:1) aufgelöst.

Polymerzusammensetzungen

- Copolyester 1 besteht aus den Monomeren 88,4 Gew.-% Empol 1008, 11,6 Gew.-%
- 20 Susterra 1,3-Propandiol.

Copolyester 2 besteht aus den Monomeren 62,8 Gew.-% Empol 1008, 20,7 Gew.-% Emery 1144, 16,5 Gew.-% Susterra 1,3-Propandiol.

Copolyester 3 besteht aus den Monomeren 27,2 Gew.-% Sebacinsäure, 72,8 Gew.-% Pripol 2033.

Copolyester 4 besteht aus den Monomeren 33,5 Gew.-% Sebacinsäure, 3,8 Gew.-% Susterra 1,3-Propandiol, 62,7 Gew.-% Pripol 2033.

Eigenschaften der Copolyester

	Copolyester 1	Copolyester 2	Copolyester 3	Copolyester 4
M_N [g/mol]	65000	51000	78000	46000
T_g [°C]	-28	-12	-16	-35
K-Wert	54	45	51	42
ΔH_s [J/g]	_*	_*	_*	_*

* Bei keinem der Polymere ist ein Kristallisationspeak im DSC-Spektrum zu erkennen.

10

Beispiel 1

Copolyester 1 wird mit 20 Gew.-% Foral 85 und 0,5 Gew.-% Tocopherol gemischt und mit einem THF/Toluol-Gemisch auf einen Feststoffgehalt von 40 Gew.-% verdünnt. Die Beschichtung erfolgt mit einem Kommarakel auf einer 25 μ m BoPLA Trägerfolie (Nativa NTSS von Taghleef Industries), die auf der Rückseite mit einer Carbamat-Trennlackierung ausgerüstet ist, daran anschließend erfolgt die Trocknung bei 90 °C. Der Klebmasseauftrag nach Trocknung beträgt 50 g/m².

15

Beispiel 2

Copolyester 2 wird mit 10 Gew.-% Foral 85 und 0,5 Gew.-% Tocopherol gemischt und mit einem THF/Toluol-Gemisch auf einen Feststoffgehalt von 40 Gew.-% verdünnt. Die Beschichtung erfolgt auf Trennpapier mit einem Kommarakel, daran anschließend erfolgt die Trocknung bei 120 °C. Der Klebmasseauftrag nach Trocknung beträgt 50 g/m². Nach dem Trocknen wird 25 μ m BoPLA Trägerfolie (Nativa NTSS von Taghleef Industries) auf die Beschichtung laminiert.

20

Beispiel 3

Copolyester 3 wird mit 20 Gew.-% Foral 85 und 0,5 Gew.-% Tocopherol gemischt und mit einem THF/Toluol-Gemisch auf einen Feststoffgehalt von 40 Gew.-% verdünnt. Die

25

30

Beschichtung erfolgt mit einem Kommarakel auf eine 23 μm BOPP Trägerfolie, die auf der Rückseite mit einer Carbamat-Trennlackierung ausgerüstet ist, daran anschließend erfolgt die Trocknung bei 70 °C. Der Klebmasseauftrag nach Trocknung beträgt 50 g/m².

5

Beispiel 4

Copolyester 4 wird mit 15 Gew.-% Foral 85 und 0,5 Gew.-% Tocopherol gemischt und mit einem THF/Toluol-Gemisch auf einen Feststoffgehalt von 40 Gew.-% verdünnt. Die Beschichtung erfolgt auf Trennpapier mit einem Kommarakel, daran anschließend erfolgt die Trocknung bei 120 °C. Der Klebmasseauftrag nach Trocknung beträgt 50 g/m². Nach dem Trocknen wird die Beschichtung von beiden Seiten auf eine 12 μm PET-Trägerfolie laminiert, so dass ein doppelseitiges Klebeband entsteht.

10

Ergebnisse Beispiele

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4
KK Stahl [N/cm]	3,2	3,0	3,2	4,5
SD [μm]	280	240	310	320
Anteil [Gew.-%] nachwachsender Rohstoffe nach C14- Methode*	97	96	62	85

15

* nur Haftklebeband ohne Trennpapier/-folie

Gegenbeispiel 1

Es wird nach der beschriebenen Methode ein Copolyester aus 5,2 Gew.-% Lactid, 83,6 Gew.-% Empol 1008 und 11,2 Gew.-% Ethylenglycol hergestellt.

20

Der Copolyester hat ein M_N von 53000 g/mol, ein K-Wert von 46, einen T_g von -15 °C und zeigt ein Schmelzpeak mit einem ΔH_s von 5 J/g. Der Copolyester ist nicht haftklebrig. Die Abmischung mit Klebharzen und oder Weichmachern führte lediglich zu einer Haftklebmasse mit einer nur sehr mäßigen Klebkraft von < 1,2 N/cm.

25

Gegenbeispiel 2

Es wird nach der beschriebenen Methode ein Copolyester aus 51,6 Gew.-% Empol 1008 und 48,4 Gew.-% Pripol 2033 hergestellt.

Der Copolyester hat ein M_N von 48000 g/mol, ein K-Wert von 43, einen T_g von -56 °C und zeigt kein Schmelzpeak im DSC.

Aus diesem Copolyester konnte nur unter Zugabe mindestens 50 Gew.-% Foral 85 eine Haftklebmasse erhalten werden. Die Haftklebmasse zeigt aber eine unzureichende Scherfestigkeit (die Muster fallen vorzeitig bei der Messung der Scherdeformation ab), so dass diese Haftklebmasse für eine industrielle Anwendung nicht geeignet ist.

Patentansprüche

1. Haftklebmasse, enthaltend ein aliphatischen amorphen Copolyester mit einem
5 Molekulargewicht M_w von mindestens 30.000 und mit einer
Glasübergangstemperatur T_g von kleiner gleich 5 °C, vorzugsweise kleiner gleich
0 °C, wobei der Anteil des aliphatischen amorphen Copolyesters in der
Haftklebmasse mindestens 50 Gew.-% beträgt.
- 10 2. Haftklebmasse nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass
der Copolyester aus mindestens einer Dicarbonsäure und einem Diol
beziehungsweise Polyol als Monomere gebildet werden, wobei mindestens ein
Monomer aus nachwachsenden Rohstoffen besteht.
- 15 3. Haftklebmasse nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, dass
zumindest ein Monomer mindestens 30 C-Atome, vorzugsweise 36 C-Atome und
besonders vorteilhaft eine verzweigte Struktur aufweist, wobei weiter vorzugsweise
20 der mengenmäßige Anteil dieses Monomere an der Gesamtmenge an Monomeren
mindestens 20 Gew.-%, weiter vorzugsweise mindestens 30 Gew.-%, weiter
besonders vorzugsweise mindestens 50 Gew.-% beträgt.
- 25 4. Haftklebmasse nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Monomer mit mindestens 30 C-Atomen nicht einen Anteil von 90 Gew.-%
bezogen auf die Gesamteinwaage an Monomeren überschreitet.
- 30 5. Klebmasse nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Dicarbonsäuren aus erneuerbaren Rohstoffquellen wie zum Beispiel pflanzlichen
oder tierischen Fetten hergestellt werden wie Bernsteinsäure, Azelainsäure und
Sebacinsäure.

6. Klebmasse nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
als Dicarbonsäuren langkettige Dicarbonsäuren mit mindestens 30 C-Atomen und
bevorzugt 36 C-Atomen verwendet werden, die vorteilhafterweise eine verzweigte
5 Struktur aufweisen wie Dimerfettsäuren.
7. Klebmasse nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Di- oder Polyole aus erneuerbaren Rohstoffquellen wie zum Beispiel durch
10 Fermentation von Stärke oder Zucker hergestellt werden wie 1,3-Propandiol oder
Polyoxytrimethylenglycol.
8. Klebmasse nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
15 das Copolyester unter Verwendung von Hydroxycarbonsäuren aus erneuerbaren
Rohstoffen wie β -Hydroxybuttersäure, β -Hydroxyvaleransäure, β -
Polyhydroxyhexansäure oder β -Hydrocyoctansäure oder von Caprolacton als
Comonomer hergestellt wird.
- 20 9. Klebmasse nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
das aliphatische amorphe Copolyester ein Random-Copolyester ist, bestehend aus
bevorzugt mindestens 50 Gew.-% Dimerfettsäure, bezogen auf die Gesamtmenge an
eingesetzter Dicarbonsäure, und vorzugsweise mindestens aus einer weiteren
25 Dicarbonsäure.
10. Verwendung einer Klebmasse nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche in
einem ein- oder beidseitig klebenden Klebeband.
- 30 11. Verwendung nach Anspruch 10,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Klebeband eine Klebkraft auf einem Stahluntergrund von mindestens 2,0 N/cm
und eine Scherdeformation von maximal 500 μ m bei einem Masseauftrag von 50
g/m² aufweist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/054377

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09J167/08 C09J7/02
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 2 290 000 A1 (NITTO EUROP N V [BE]; NITTO DENKO CORP [JP]) 2 March 2011 (2011-03-02) claims examples 1,6 paragraphs [0038] - [0047], [0050], [0051], [0056] -----	1-11
X	EP 2 151 485 A1 (NITTO DENKO CORP [JP]) 10 February 2010 (2010-02-10) cited in the application claims 1,2,7 paragraph [0024] example 1 paragraph [0012] ----- -/-	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 May 2012

Date of mailing of the international search report

06/06/2012

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schlicke, Benedikt

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/054377

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Week 200915 Thomson Scientific, London, GB; AN 2009-B41735 XP002676597, & JP 2009 001707 A (TOYO INK MFG CO LTD) 8 January 2009 (2009-01-08) cited in the application abstract paragraph [0066] example 1	1-11
X,P	----- WO 2011/055827 A1 (NITTO DENKO CORP [JP]; TAKAHIRA HITOSHI; YOSHIE SATOMI) 12 May 2011 (2011-05-12) example 1 paragraph [0023] -----	1-7,10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/054377

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 2290000	A1	02-03-2011	EP 2290000 A1	02-03-2011
			WO 2011023255 A1	03-03-2011

EP 2151485	A1	10-02-2010	EP 2151485 A1	10-02-2010
			JP 2008291144 A	04-12-2008
			WO 2008146615 A1	04-12-2008

JP 2009001707	A	08-01-2009	NONE	

WO 2011055827	A1	12-05-2011	NONE	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C09J167/08 C09J7/02
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C09J

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 2 290 000 A1 (NITTO EUROP N V [BE]; NITTO DENKO CORP [JP]) 2. März 2011 (2011-03-02) Ansprüche Beispiele 1,6 Absätze [0038] - [0047], [0050], [0051], [0056] -----	1-11
X	EP 2 151 485 A1 (NITTO DENKO CORP [JP]) 10. Februar 2010 (2010-02-10) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,2,7 Absatz [0024] Beispiel 1 Absatz [0012] ----- -/-	1-11



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. Mai 2012

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

06/06/2012

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schlicke, Benedikt

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Week 200915 Thomson Scientific, London, GB; AN 2009-B41735 XP002676597, & JP 2009 001707 A (TOYO INK MFG CO LTD) 8. Januar 2009 (2009-01-08) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Absatz [0066] Beispiel 1	1-11
X,P	----- WO 2011/055827 A1 (NITTO DENKO CORP [JP]; TAKAHIRA HITOSHI; YOSHIE SATOMI) 12. Mai 2011 (2011-05-12) Beispiel 1 Absatz [0023] -----	1-7,10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/054377

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 2290000	A1	02-03-2011	EP 2290000 A1	02-03-2011
			WO 2011023255 A1	03-03-2011

EP 2151485	A1	10-02-2010	EP 2151485 A1	10-02-2010
			JP 2008291144 A	04-12-2008
			WO 2008146615 A1	04-12-2008

JP 2009001707	A	08-01-2009	KEINE	

WO 2011055827	A1	12-05-2011	KEINE	
