



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 19 288 T2 2005.09.08**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 191 952 B1**

(51) Int Cl.⁷: **A61L 15/58**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 19 288.1**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP00/05901**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 940 403.9**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/000256**

(86) PCT-Anmeldetag: **23.06.2000**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **04.01.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **03.04.2002**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **06.04.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **08.09.2005**

(30) Unionspriorität:

141144 P 25.06.1999 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(73) Patentinhaber:

KRATON Polymers Research B.V., Amsterdam, NL

(72) Erfinder:

**DE KEYZER, Raymond, Noel, B-1348 Ottignies,
BE; STONER, Ann, Carolyn, Houston, US**

(74) Vertreter:

**Stolmár, Hinkelmann & Partner GbR, 80331
München**

(54) Bezeichnung: **UNIVERSELLE DRUCKEMPFINDLICHE EISSSCHMELZKLEBSTOFFE (II)**

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

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

Beschreibung

[0001] Diese Erfindung betrifft druckempfindliche Heißschmelzklebstoffe zur Verwendung mit Absorbergegenständen, die auf Mischungen aus hydrierten Blockcopolymeren aus Styrol und Butadien oder Isopren basieren und die eine verbesserte Viskosität und Viskosität/Temperaturprofil aufweisen.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Haftklebstoffe werden auf Einwegartikeln, wie zum Beispiel Damenbinden, Inkontinenzeinlagen, Bettunterlagen, Dameneinlagen, Strumpfhosenschutz und Windeleinlagen verwendet, wobei eine Klebstoffschicht zum Ankleben des Gegenstands an ein gewebtes Stoffsubstrat, wie zum Beispiel ein Unterbekleidungsstück- oder Leintuchträger verwendet wird. Der Haftklebstoff wird im Allgemeinen auf eine Trennunterlage aufgebracht und die Beschichtung wird auf die der Bekleidung zugewandten Seite des Einwegartikels übertragen. Der Haftklebstoff muss in der Lage sein, an der Unterkleidung zu haften, um den Gegenstand an seinem Platz zu halten, ohne auf die Unterkleidung übertragen zu werden oder andernfalls an der Unterbekleidung abgeschieden zu werden. Weiterhin darf der Klebstoff die Fasern der Kleidung nicht verfärben, beschädigen oder stören.

[0003] Der Haftklebstoff muss ein druckempfindlicher Klebstoff sein, der eine Auftragungsviskosität aufweist, die es ihm gestattet, leicht auf die spezielle Oberfläche, auf die er aufgebracht wird, zu fließen und in diese teilweise einzudringen. Er muss für die anfängliche Anbringung auf dem Gegenstand auf der Unterkleidung eine gute Bindungsstärke und hohe Klebrigkeit aufweisen, jedoch muss er ebenfalls die Fähigkeit aufweisen, mit der Zeit einen Haftungsverlust aufgrund von Temperaturbedingungen zu vermeiden. Schließlich werden diese Gegenstände manchmal über lange Zeiträume bei Körpertemperatur verwendet und sie können den Nachteil aufweisen, dass der Heißschmelzklebstoff allmählich weicher wird und in die Unterkleidung eindringt, an die der Gegenstand haftet. In diesem Fall nimmt die Haftkraft stark zu und die Kohäsionskraft wird verringert. Dies bewirkt, dass die Klebstoffschicht ein Kohäsionsversagen erleidet, wenn der Gegenstand entfernt wird, und etwas Klebstoff bleibt auf der Unterkleidung zurück. Dementsprechend ist das Verhindern dieses Abscheidens von Klebstoff auf der Unterkleidung eine notwendige Voraussetzung für eine erfolgreiche positionierbare Heißschmelzklebstoffzusammensetzung.

[0004] Blockcopolymere aus Styrol und Dienen, wie zum Beispiel Butadien oder Isopren sind über eine Reihe von Jahren in positionierbaren Heißschmelzklebstoffformulierungen verwendet worden. In letzter Zeit war das Material der Wahl für solche Klebstoffe in Damenkörperpflegeanwendungen selektiv hydrierte Blockcopolymere aus Styrol und Butadien gewesen, wie zum Beispiel das KRATON G1650-Polymer (KRATON ist ein Warenzeichen), das ein handelsübliches selektives hydriertes Styrol-Butadien-Styrol-Blockcopolymer ist. Der Begriff „selektive Hydrierung“ bedeutet, dass vor allem der Butadienblock hydriert ist. Butadien, das durch 1,4-Addition polymerisiert worden ist, ergibt bei Hydrierung „Ethylen“-Einheiten und Butadien, das durch 1,2-Addition polymerisiert worden ist, ergibt „Butylen“-Einheiten. Daher werden selektiv hydrierte Styrol-Butadien-Styrol-Blockcopolymere im Allgemeinen als Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol (SEBS)-Blockcopolymere bezeichnet. Die Menge an Butadien, die durch 1,2-Addition polymerisiert worden ist, in Bezug auf die Gesamtmenge an polymerisiertem Butadien, wird im Allgemeinen als „Vinylgehalt vor der Hydrierung“ oder als „der Butylengehalt“ bezeichnet. Im Falle von Isopren ist der Vinylgehalt vor der Hydrierung die Gesamtmenge an Isopren, die entweder durch 1,2-Addition oder 3,4-Addition polymerisiert worden ist, in Bezug auf die Gesamtmenge an polymerisiertem Isopren.

[0005] Der Vinylgehalt eines selektiv hydrierten Styrol-(Butadien und/oder Isopren)-Styrol-Blockcopolymers kann über einen großen Bereich variieren. Im Falle von Butadien beträgt der Vinylgehalt vor der Hydrierung typischerweise mindestens 18 %, vorzugsweise mindestens 25 %. Typischerweise ist ein Vinylgehalt vor der Hydrierung von bis zu 50 % ausreichend. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform beträgt der Vinylgehalt vor der Hydrierung bis zu 45 %. Es kann jedoch ebenfalls erwünscht sein, Blockcopolymere mit einem Vinylgehalt vor der Hydrierung von mehr als 50 %, wie zum Beispiel im Bereich von mehr als 50 bis 90 %, zu verwenden.

[0006] Es wurde festgestellt, dass Formulierungen, die auf diesen SEBS-Blockcopolymeren basieren, eine ausgezeichnete Haftung auf Geweben, wie zum Beispiel Baumwolle und Nylon, aufweisen und den Vorteil aufweisen, dass sie nach dem Abziehen, keinen Rückstand hinterlassen. Die Auftragungsviskosität, das heißt die Schmelzviskosität, von Formulierungen, die diese Polymere verwenden, ist akzeptabel, jedoch wäre es vorteilhaft, eine Haftklebstoffformulierung zu haben, die eine geringere Schmelzviskosität aufweist, um die Auftragungstemperatur erniedrigen zu können. Dies verringert das Risiko einer Zersetzung, Bildung von versengtem

Material und Filterverstopfung. Dies führt ebenfalls zu Energie- und Kosteneinsparungen, erniedrigt die Instandhaltungskosten und verringert die Geruchsmenge aufgrund jeglicher flüchtiger Substanzen, die aus der Klebstoffformulierung kommen. Die vorliegende Erfindung stellt eine derartige verbesserte Heißschmelzklebstoffformulierung zur Verfügung.

Zusammenfassung der Erfindung

[0007] Die vorliegende Erfindung ist ein druckempfindlicher Heißschmelzklebstoff zur Verwendung mit einem Absorbergegenstand. Der Klebstoff umfasst:

- (a) von 6 bis weniger als 15 Gewichtsprozent bezogen auf die Summe aus (a), (b) und (c) einer Mischung aus
 - (i) von 40 bis 95 Gewichtsprozent der Mischung eines selektiv hydrierten Styrol-(Butadien und/oder Isopren)-Styrol-Blockcopolymers, das ein zahlengemittelt Molekulargewicht im Bereich von 65.000 bis 300.000 aufweist; und
 - (ii) von 5 bis 60 Gewichtsprozent der Mischung eines selektiv hydrierten Styrol-Isopren-Styrol-Blockcopolymers; und
 - (iii) von 5 bis 40 Gewichtsprozent der Mischung eines amorphen Ethylen/Propylen-Copolymers, das eine massenmittelte Molekülmasse von 9.000 bis 30.000 aufweist; und
- (b) von 50 bis 80 Gewichtsprozent der Summe aus (a), (b) und (c) eines Harzes zur Erhöhung der Klebrigkeit, das eine derartige Aromatizität aufweist, dass der MMAP-Trübungspunkt wenigstens 45 °C beträgt; und
- (c) von 5 bis 35 Gewichtsprozent der Summe aus (a), (b) und (c) eines Weichmachers.

Genaue Beschreibung der Erfindung

[0008] Einer der der Hauptbestandteile der Haftklebstoffzusammensetzung der vorliegenden Erfindung ist das vorstehend beschriebene hydrierte Blockcopolymer, das zwei Polystyrol-Endblöcke und einen gesättigten oder hydrierten mittleren Polybutadien- und/oder Polyisoprenblock aufweist. Dieses herkömmliche hydrierte Grundblockcopolymer stellt die grundlegende Belastbarkeit der Klebstoffzusammensetzung zur Verfügung. Es ist wichtig, dass das Polymer so hydriert wird, dass die strukturelle Einheit des Polymers, selbst unter Berücksichtigung von äußeren Kräften, die einen Zerfall bewirken, erhalten wird. Das Blockcopolymer kann, wie es allgemein im Stand der Technik beschrieben ist, vorzugsweise so hydriert werden, dass mindestens 90 Prozent aller olefinischen Doppelbindungen in den Polymerketten reduziert werden. Geeigneterweise wird mindestens 50 Prozent, vorzugsweise mindestens 70 Prozent, bevorzugter mindestens 90 Prozent und besonders bevorzugt mindestens 95 Prozent der ursprünglichen olefinischen Ungesättigtheit hydriert.

[0009] Eine anionische Polymerisation konjugierter Dienkohlenwasserstoffe mit Lithiuminitiatoren ist, wie in den U.S. Patenten mit den Nummern 4,039,593 und Re. 27,145 beschrieben ist und auf deren Offenbarungsgelalte hier vollständig Bezug genommen wird, gut bekannt.

[0010] Die Polymerisation beginnt mit einem Monolithium-, Dilithium- oder Polyolithiuminitiator, der an jeder Lithiumstelle ein lebendes Polymergerüst aufbaut. Typische lebende Polymerstrukturen, die polymerisierte konjugierte Dienkohlenwasserstoffe enthalten, sind:

X-B-Li

X-A-B-Li

X-A-B-A-Li

X-B-Y-B-Li

X-A-B-Y-B-A-Li

wobei B polymerisierte Einheiten von einem oder mehreren konjugierten Dienkohlenwasserstoffen, wie zum Beispiel Butadien oder Isopren, darstellt, A polymerisierte Einheiten von einer oder mehreren vinylaromatischen Verbindungen, wie zum Beispiel Styrol, darstellt, X der Rest eines Monolithiuminitiators, wie zum Beispiel sek-Butyllithium ist und Y der Rest eines Dilithiuminitiators, wie zum Beispiel das Diaddukt von sek-Butyllithium und m-Diisopropenylbenzol ist. Einige Strukturen, einschließlich von denjenigen die Polyolithiuminitiatoren oder Zufallseinheiten von Styrol und konjugiertem Dien betreffen, weisen im Allgemeinen einen eingeschränkten praktischen Nutzen auf, obwohl sie aus dem Stand der Technik bekannt sind.

[0011] Im Allgemeinen können die in der vorliegenden Erfindung verwendbaren Polymere hergestellt werden, indem das Monomer oder Monomere mit einer Organoalkalimetallverbindung in einem geeigneten Lösungsmittel bei einer Temperatur im Bereich von -150°C bis 300°C, vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von 0°C bis 100°C in Kontakt gebracht wird. Ein polares Additiv („Strukturmodifikator“) wird zur Erhöhung des

Vinylgehalts verwendet, falls das verwendete Lösungsmittel apolar ist. Besonders wirksame Polymerisationsinitiatoren sind Organolithiumverbindungen mit der allgemeinen Formel:

RLi

wobei R ein aliphatisches, cycloaliphatisches, alkylsubstituiertes cycloaliphatisches, aromatisches oder alkylsubstituiertes aromatisches Kohlenwasserstoffradikal mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist.

[0012] Geeignete Lösungsmittel umfassen diejenigen, die bei der Lösungspolymerisation des Polymers verwendbar sind, und umfassen aliphatische, cycloaliphatische, alkylsubstituierte cycloaliphatische, aromatische und alkylsubstituierte aromatische Kohlenwasserstoffe, Ether und Mischungen davon. Geeignete Lösungsmittel umfassen dann aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie zum Beispiel Butan, Pentan, Hexan und Heptan, cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, wie zum Beispiel Cyclohexan und Cycloheptan, alkylsubstituierte cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, wie zum Beispiel Methylcyclohexan und Methylcycloheptan, aromatische und alkylsubstituierte aromatische Kohlenwasserstoffe, wie zum Beispiel Benzol, Toluol und Xylol, und Ether, wie zum Beispiel Tetrahydrofuran, Diethylether und Di-n-butylether.

[0013] Die Hydrierung dieser Polymere kann durch eine Vielzahl gut eingeführter Verfahren, einschließlich der Hydrierung in Gegenwart von Nickelkatalysatoren, wie zum Beispiel Raney Nickel, Edelmetallkatalysatoren, wie zum Beispiel diejenigen, die Platin und/oder Palladium enthalten, und löslichen Übergangsmetallkatalysatoren durchgeführt werden. Geeignete Hydrierungsverfahren, die verwendet werden können, sind diejenigen, in denen das Dien enthaltende Polymer oder Copolymer in einem inerten Kohlenwasserstoffverdünnungsmittel, wie zum Beispiel Cyclohexan, gelöst ist und durch Reaktion mit Wasserstoff in Gegenwart eines löslichen Hydrierungskatalysators hydriert wird. Solche Verfahren sind in den U.S. Patenten mit den Nummern 3,113,986, 4,226,952 und Reissue 27,145, auf deren Offenbarungsgehalte hier vollumfänglich Bezug genommen wird, offenbart. Die Polymere werden vorzugsweise derart hydriert, dass hydrierte Polymere hergestellt werden, die einen Restgehalt an Ungesättigtheit in den Polydienblöcken von weniger als ungefähr 1 % und besonders bevorzugt einen Restgehalt aufweisen, der so nahe wie möglich bei 0 % liegt, bezüglich ihres ursprünglichen Gehalts an Ungesättigtheit vor der Hydrierung. In dem Hydrierungsverfahren kann ebenfalls ein Titankatalysator verwendet werden, wie er zum Beispiel in dem U.S. Patent Nr. 5,039,755 offenbart ist, auf dessen Offenbarungsgehalt hier vollumfänglich Bezug genommen wird.

[0014] Die Molekulargewichte linearer Polymere oder nicht zusammengefügt linearer Polymersegmente, wie zum Beispiel Mono-, Di- oder Triblock- oder die Arme von Sternpolymeren, werden vor der Kopplung praktischerweise durch Gelpermeationschromatographie (GPC) gemessen, wobei das GPC-System mit Polystyrolhomopolymerstandards (ASTM D3536) geeignet kalibriert worden ist. Bei anionisch polymerisierten linearen Polymeren ist das Polymer im wesentlichen monodispers (das Verhältnis von massegemittelter Molekülmasse/zahlangemittelter Molekülmasse nähert sich eins) und es ist sowohl bequem als auch in der Beschreibung angemessen, das „Peak“ Molekulargewicht der beobachteten engen Molekulargewichtsverteilung zu berichten. Gewöhnlich liegt der Peakwert zwischen dem Zahlen- und dem Gewichtsmittel. Das Peakmolekulargewicht ist das Molekulargewicht der auf dem Chromatographen gezeigten am meisten vorkommenden Spezies. Bei polydispersen Polymeren sollte die massegemittelte Molekülmasse aus dem Chromatograph berechnet und verwendet werden. Die in den Säulen des GPCs verwendeten Materialien sind Styrol-Divinylbenzolgele oder Siliziumdioxidgele. Das Lösungsmittel ist Tetrahydrofuran und der Detektor ist ein Refraktionsindexdetektor.

[0015] Wie vorstehend erörtert wurde, enthält der Klebstoff der vorliegenden Erfindung von 6 bis weniger als 15 Gewichtsprozent einer Mischung aus einem selektiv hydrierten Blockcopolymer aus Styrol und (Butadien und/oder Isopren) und Styrol (zum Beispiel Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol – SEBS; oder Styrol-Ethylen/Propylen-Styrol – SEPS) und einem selektiv hydrierten Styrol-Isopren-Styrol-Isopren-Blockcopolymer (Styrol-Ethylen/Propylen – Styrol/Ethylen/Propylen – SEPSEP) und optional einem amorphen Ethylen/Propylen-Copolymer. Die Mischung umfasst typischerweise mindestens 6 Gewichts-% (vorzugsweise mindestens 8 Gewichts-%) in Bezug auf die Gesamtmischung eines Harzes zur Erhöhung der Klebrigkeit und eines Weichmachers, um die besten Eigenschaften für einen druckempfindlichen Klebstoff zu erhalten und damit der Klebstoff ausreichend kohäsiv ist. Es wird bevorzugt, dass die maximale Menge der Polymermischung weniger als 15 Gewichtsprozent beträgt, um die Viskosität des Klebstoffs für eine Haftklebstoffanwendung ausreichend gering zu halten. Es kann mehr Polymer als 15 Gewichtsprozent an den Grundbestandteilen (a) + (b) + (c) verwendet werden und gute Haftungseigenschaften werden erhalten werden, jedoch wird die Viskosität unnötigerweise erhöht sein.

[0016] Das Grundtriblockcopolymer muss ein ausreichendes Molekulargewicht und einen ausreichenden Polystyrolgehalt aufweisen, um für druckempfindliche Klebstoffe verwendbar zu sein. Im Allgemeinen sollte das

zahlengemittelte Molekulargewicht im Bereich von 65.000 bis 300.000 g/mol liegen. Ist das Molekulargewicht kleiner als 65.000, dann verliert das Polymer seine druckempfindlichen Klebstoffeigenschaften. Ist das Molekulargewicht größer als 300.000, dann ist das Polymer für Klebstoffanwendungen weniger verwendbar. Der Polystyrolgehalt liegt vorzugsweise im Bereich von 10 bis 40 Gewichtsprozent, weil dies dem Polymer die richtige Ausgewogenheit von Kohäsion und Verarbeitbarkeit verleiht.

[0017] Das Vierblock-SEPSEP-Copolymer weist vorzugsweise ein zahlengemitteltes Molekulargewicht von 65.000 bis 130.000 g/mol, einen Polystyrolgehalt von 13 bis 30 Gewichts-% und ein Molekulargewicht des Polystyrolblocks von 6.000 bis 15.000 g/mol auf.

[0018] Amorphe Polyalphaolefine sind gesättigte Homopolymere mit niedrigem Molekulargewicht, wie ataktisches Homopropylen (APP) oder Copolymere aus Ethylen/Propylen (APE), wie die EASTOFLEX-Qualitäten E-1003, E-1060 oder E-1200, oder Propylen/Hexen-Copolymere (APH), wie D-127 von Eastman oder Terpolymere, wie zum Beispiel Ethylen/Propylen/Buten, wie VESTOPLAT-Qualitäten von Creanova (früher Huels) (EASTOFLEX und VESTOPLAST sind Warenzeichen). Von den amorphen Polyalphaolefinen ist gut bekannt, dass sie mit Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol-Blockcopolymeren inkompatibel sind. Es wurde jedoch entdeckt, dass amorphe Ethylen/Propylen-Copolymere (APE) eine annehmbare Kompatibilität mit hydrierten Styrol-Isopren-Blockcopolymeren, wie zum Beispiel Styrol-Ethylen/Propylen-Styrol- und Styrol-Ethylen/Propylen-Styrol-Ethylen/Propylen-Blockcopolymeren aufweisen.

[0019] Viskoelastische Untersuchungen durch dynamisch mechanische Analyse (Universal VI.10B TA Gerät) zeigen, dass SEPS/APE (65/35 %)-Mischungen nur einen Peak-Tangensdeltawert mit einer von dem Peak-Tangensdeltawert des Ethylen/Propylen-Mittelblocks von SEPS signifikanten Verschiebung zeigen. Tatsächlich liegt der Peak-Tangensdeltawert von KRATON G-1730 bei -41°C , der Peak-Tangensdeltawert von APE bei -14°C und der Peak-Tangensdeltawert der Mischung mit 65/35 Gewichtsprozent ist bei -34°C . Theoretische Berechnungen des Peak-Tangensdeltawerts mit der Fox-Gleichung (siehe Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology, Don Satas, Van Nostrand Rheinhold, 1989, in Kapitel 13, Thermoplastic Rubbers, Seite 369), die eine vollständige Kompatibilität annimmt, ergeben einen Peak-Tangensdeltawert der Mischung von -32°C . Dieser Wert liegt nahe an dem gemessenen (-34°C). Dies weist auf eine gute Kompatibilität zwischen SEPS und APE hin.

[0020] Im Vergleich dazu ergibt eine Mischung aus KRATON G-1657 (SEBS)/E-1060 (65/35 %) die folgenden Werte: der Peak-Tangensdeltawert von KRATON G-1657 beträgt -41°C , der Peak-Tangensdeltawert von E-1060 beträgt $+3^{\circ}\text{C}$ und der Peak-Tangensdeltawert der Mischung beträgt -37°C . Der entsprechend der Fox-Gleichung berechnete theoretische Peak-Tangensdeltawert ergibt einen Wert von -29°C . Dies weist deutlich auf die schlechte Kompatibilität von SEBS und APP hin.

[0021] Es wurde nun festgestellt, dass die verbesserte Kompatibilität zwischen SEPS und APE dazu verwendet werden kann, um einige Verbesserungen in den Klebstoffeigenschaften und insbesondere eine höhere Abziehfestigkeit auf Geweben wie Baumwolle und Nylon zu erreichen.

[0022] Das in der vorliegenden Erfindung verwendete APE weist typischerweise ein massegemitteltes Molekulargewicht im Bereich von 9.000 bis 30.000 g/mol auf und wird auf einem Water 150°C GPC bestimmt, das mit einem Polyethylenstandard mit niedrigem M_w kalibriert worden ist, und es weist eine Schmelzviskosität zwischen 200 und 25.000 cPs bei 190°C auf. Weiterhin weisen diese Copolymere einen Ring- und Kugelerweichungspunkt (ASTM D 36) zwischen 110°C und 140°C auf. Sie werden in einer Menge von 0 bis 40 Gewichts-%, bezogen auf das gesamte Polymer, verwendet. Bei Verwendung von APE beträgt der bevorzugte Bereich 5 bis 40 Gewichts-%. Derartige Erzeugnisse sind am besten zum Beispiel in den Veröffentlichungen von Eastman WA-4D und WA-67 und in Advances in Pressure Sensitive Adhesive Technology-2, herausgegeben von Don Satas 1995, beschrieben.

[0023] Es ist bekannt, dass ein Verfahren zur Charakterisierung der Kompatibilität eines Harzes zur Erhöhung der Klebrigkeit die Bestimmung von Trübungspunkten in geeigneten Lösungsmittelsystemen ist. Aus den erhaltenen Trübungspunktwerten kann das Harz als ein aliphatisches, aromatisches oder eine Kombination aus beiden, polares oder unpolares Harz mit hohem oder niedrigem Molekulargewicht charakterisiert werden. Kohlenwasserstoffharze zeigen eine große Schwankung in den Trübungspunktwerten und daher ist das Konzept des Trübungspunktes ein zum Charakterisieren von Kohlenwasserstoffharzen nützliches Verfahren.

[0024] Der MMAP Trübungspunkt ist ein gut bekanntes Maß der aromatischen Löslichkeit und bestimmt den aliphatischen/aromatischen Charakter des Harzes. Je kleiner der Wert des MMAP Trübungspunktes, der in

Grad Celsius ausgedrückt wird, ist, umso aromatischer ist das Harz. Bei der MMAP Trübungspunktbestimmung wird eine 1:2 Mischung aus Methylcyclohexan und Anilin als Lösungsmittelsystem verwendet. Ein Standardgewicht Harz wird in dem Lösungsmittel bei hoher Temperatur gelöst und man lässt es mit dem Mischen abkühlen. Die Temperatur, bei der das Harz sich als eine gesonderte Phase abzutrennen beginnt, wird als MMAP Trübungspunkt bestimmt. Dies kann in der Mischung als eine Trübung in der vorher klaren Lösung gesehen werden.

[0025] Geeignete Stoffe zur Erhöhung der Klebrigkeit können aus der Gruppe, bestehend aus kompatiblen C₅-Kohlenwasserstoffharzen, hydrierten C₅-Kohlenwasserstoffharzen, styrolisierten C₅-Harzen, C₅/C₉-Harzen, styrolisierten Terpenharzen, vollständig oder teilweise hydrierten C₉-Kohlenwasserstoffharzen, Terpentinharzestern, Terpentinharzderivaten und Mischungen davon, ausgewählt werden. Das Harz zur Erhöhung der Klebrigkeit muss einen MMAP-Trübungspunkt von mindestens 45°C aufweisen, damit die Polymer/Harz-Mischung kompatibel ist. Handelsübliche Kohlenwasserstoffharze zur Erhöhung der Klebrigkeit für die vorliegende Erfindung umfassen PICCOTAC 95 (MMAP = 95°C) als aliphatisches Harz, die REGALREZ Reihen, wie REGALREZ 1085 (85°C) oder REGALREZ 6108 (54°C) und die REGALITE Reihen, wie REGALITE V-1100 (48°C) oder REGALITE S-260 (59°C). Das Harz REGALREZ 3102 (MMAP = 24°C) funktioniert mit keinem dieser Polymere, weil keine phasenstabile Mischung erreicht werden kann. (PICCOTAC, REGALREZ und REGALITE sind Warenzeichen).

[0026] Geeignete Weichmacher umfassen Kohlenwasserstofföle mit niedrigem aromatischen Gehalt, die paraffinischen oder naphthenischen Charakter aufweisen (zum Beispiel mit einer aromatischen Kohlenstoffverteilung ≤ 5 %, vorzugsweise ≤ 2 %, bevorzugter 0 % entsprechend der Bestimmung nach DIN 51378 aufweisen). Diese Produkte sind von Shell Oil Company, wie SHELLFLEX, CATENEX, ONDINA Öle, KAYDOL Öl von Witco oder TUFFLO Öle von Arco kommerziell erhältlich (SHELLFLEX, CATENEX, ONDINA, KAYDOL und TUFFLO sind Warenzeichen). Andere Weichmacher umfassen kompatible flüssige Harze zur Erhöhung der Klebrigkeit, wie REGALREZ R-1018. Es können ebenfalls andere Weichmacher zugegeben werden, wie Olefinoligomere, Polymere mit niedrigem Molekulargewicht (≤ 30.000 g/mol), wie flüssiges Polybuten oder Polyisopren; Copolymere, wie flüssige Styrol/Isopren-Copolymere oder hydrierte Styrol/Isopren-Copolymere; flüssige alpha-Olefinpolymere, pflanzliche Öle und deren Derivate, Paraffin und mikrokristalline Wachse.

[0027] Aus dem Stand der Technik ist bekannt, dass verschiedene andere Komponenten zugegeben werden können, um zum Beispiel den Geruch und/oder die Farbe der Klebstoffe zu modifizieren. Antioxidantien und andere stabilisierende Bestandteile können ebenfalls zum Schutz des Klebstoffs vor durch Wärme, Licht und Verarbeitung oder während Lagerung induziertem Abbau zugegeben werden. Es können mehrere Arten von Antioxidantien verwendet werden, entweder primäre Antioxidantien, wie sterisch gehinderte Phenole oder sekundäre Antioxidantien, wie Phosphitderivate oder Mischungen davon. Beispiele handelsüblicher Antioxidantien sind IRGANOX 565 von Ciba-Geigy (2,4-Bis-(n-octylthio)-6-(4-hydroxy-3,5-di-tertiär-butylanilin)-1,3,5-triazin), IRGANOX 1010 von Ciba-Geigy (Tetrakis-ethylen-(3,5-di-tertiär-butyl-4-hydroxy-hydrocinnamat)methan) und POLYGUARD HR von Uniroyal (Tris-(2,4-di-tertiär-butylphenyl)phosphit) (IRGANOX und POLYGUARD sind Warenzeichen).

[0028] Die Klebstoffzusammensetzung der vorliegenden Erfindung weist typischerweise eine Viskosität von 100 bis 10.000 cPs bei 177°C, vorzugsweise von 600 bis 6.000 cPs bei 177°C auf. Der Klebstoff zeigt typischerweise keine Übertragung, nachdem er von dem Gewebe abgezogen wurde. Die Klebstoffzusammensetzung wird in Gegenständen, wie zum Beispiel Einwegwindeln, Damenbinden, Bettunterlagen, Inkontinenzeinlagen, chirurgische Auflagen, Pflaster, Verbände und dergleichen verwendet.

BEISPIELE

[0029] KRATON G-1650 ist ein selektiv hydriertes Styrol-Butadien-Styrol-Blockcopolymer mit einem zahlen-gemittelten Molekulargewicht von 109.000, einem Polystyrolgehalt von 30 Gewichts-% und einem Polystyrol-blockmolekulargewicht von 10.000. KRATON G-1730 ist ein selektiv hydriertes Styrol-Isopren-Styrol-Isopren-Blockcopolymer mit einem massen-gemittelten Molekulargewicht von 103.000, einem Polystyrolgehalt von 21,5 Gewichts-% und einem Polystyrolblockmolekulargewicht von 6.700. E-1060 ist ein amorphes Ethylen/Propylen-Copolymer (APE) mit einem Ring- und Kugelerweichungspunkt von 135 °C, einer Schmelzviskosität von 6.000 cPs bei 190°C und einem massen-gemittelten Molekulargewicht von 23.300.

Beispiel 1

[0030] Alle Bestandteile wurden in einem Z-Blattrührer gemischt. Dann wurden die Proben in Bechern in ei-

nen Ofen bei 180°C gestellt. Sobald der Klebstoff geschmolzen war, wurde er auf eine Mylarfolie geschüttet und in Form gegossen, um eine Dicke von 2 Milli-Inch (50 µm) zu erhalten. Vor dem Testen wurden die Proben bei 23°C und 50 % RH (relative Feuchtigkeit) während 24 Stunden konditioniert.

[0031] Mit diesen Formulierungen wurden Standardabschäl-, Klebrigkeits- und Kohäsionstests ausgeführt. Zur Bewertung der richtigen Funktionalität des Klebstoffs wurden auf Geweben spezifische Adhäsionstests, nämlich zur Bewertung der Haftung des Haftklebstoffs auf der Unterkleidung, durchgeführt. Baumwolle- und Nylongewebe sind die zwei in diesen Tests verwendeten Bezugsmaterialien.

[0032] Es wurden die folgenden Abschälhaftungstests auf Geweben ausgeführt:

- Anfangsabschälhaftung: für Baumwolle liegt die Anfangsabschälung vorzugsweise im Bereich von 200–500 g/laufender Inch (77–193 N/m).
- Test zur Beibehaltung der Abschälhaftung oder Alterungstest: die Proben (Gewebe/Klebstoff/Mylar) wurden in einen Ofen bei 40°C während 8 Stunden unter einer Belastung von 160 g/Inch² (24,8 g/cm²) gestellt. Nach 1 Stunde Konditionieren bei 23°C und 50 % RH wurde die Abschälhaftung bestimmt. Auftreten einer Klebstoffübertragung auf das Gewebe wird als „keine“ oder als „Übertragung“ berichtet.
- Klebstoffübertragung: die Proben (Gewebe/Klebstoff/Mylar) werden in einen Ofen bei 40°C während 24 Stunden unter einer Belastung von 800 g/Inch² (124 g/cm²) gestellt. Nach 1 Stunde Konditionieren bei 23°C und 50 % RH wird die Abschälhaftung bestimmt. Auftreten einer Klebstoffübertragung wird ebenfalls als „keine“ oder als „Übertragung“ berichtet.

[0033] Die SAFT (Scherhaftungsversagenstemperatur) wurde durch eine mit 1" × 1" (2,5 × 2,5 cm) überlappende Verbindung von Mylar auf Mylar mit einem Gewicht von 1 kg gemessen. SAFT misst die Temperatur, bei der die Überlappungsscherverbindung unter Belastung versagt. Die Rollkugellebbarkeit (RBT) ist die Strecke, die eine Stahlkugel auf dem Klebstofffilm mit einer Standard-Anfangsgeschwindigkeit rollt (Druckempfindliches Klebeband Ratsverfahrens Nr. 6). Kleine Zahlen weisen auf eine aggressive Klebrigkeit hin. Die Haltekraft (HP) ist die Zeit, die erforderlich ist, um eine Standardfläche (½ Inch × ½ Inch) (1,3 × 1,3 cm) eines Bandes von einer Standardtestoberfläche (Stahl, Kraftpapier) unter einer Standardbelastung (1 kg) mit 2° Scherung abzuziehen (Druckempfindliches Klebeband Ratsverfahren Nr. 7). Lange Zeiten weisen auf eine hohe Klebstärke hin. 180 ° Abschälung wurde durch das Druckempfindliche Klebeband Ratsverfahren Nr. 1 bestimmt. Bei Abschälung eines Testklebebandes von einem Stahlsubstrat weisen große Zahlen auf eine große Stärke hin. Die Polyken-sondenklebrigkeit (PPT) wurde nach ASTM D-2979 bestimmt. Die Schlingenklebrigkeit (LT) wurde unter Verwendung eines PSTC-5 Schlingenklebrigkeitsverfahrens bestimmt. Hohe Werte für PPT und LT weisen auf eine aggressive Klebrigkeit hin. Die T-Abschälung wurde nach ASTM D-1876 gemessen.

[0034] Nachstehende Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse für die Polymere alleine und die zusammen gemischten Polymere. PICCOTAC 95 ist ein Warenzeichen für ein aliphatisches Kohlenwasserstoffharz zur Erhöhung der Klebrigkeit, das von Hercules hergestellt wird. V-1100 ist ein hydriertes gemischtes cyclisches aromatisches Harz zur Erhöhung der Klebrigkeit, das von Hercules hergestellt wird. TUFFLO 6056 Öl ist ein Weichmacheröl, das von ARCO hergestellt wird.

[0035] Die auf KRATON G-1730 basierende Formulierung F-2 weist anfängliche Haftungseigenschaften auf, die nahe an denjenigen von KRATON G-1650 liegen, jedoch mit einer viel geringeren Schmelzviskosität. Jedoch zeigt sie eine Übertragung und ist daher nicht akzeptabel. Die auf KRATON G-1730 und APE basierende Formulierung F-3 weist eine höhere Haftung auf Geweben auf, als die KRATON G-1650-Referenz, jedoch zeigt sie leider ebenfalls eine Übertragung. Die Formulierung F-4, eine Mischung aus KRATON G-1730, KRATON G-1650 und APE zeigt eine niedrige Schmelzviskosität, die mit einer ausgezeichneten Haftung auf Gewebe ohne eine Klebstoffübertragung gekoppelt ist. Die Formulierung F-5, die ebenfalls eine Mischung aus KRATON G-1730, KRATON G-1650 und APE mit einem höheren prozentualen Anteil von KRATON G-1730 als bei F-4 ist, zeigt eine Klebstoffübertragung. Dies weist darauf hin, dass die Polymere gemischt werden können, um eine erfolgreiche Formulierung zu erreichen, jedoch nur in einem eingeschränkten Verhältnis. Zu viel KRATON G-1730 bewirkt eine Übertragung. Ebenfalls wird hier ein sehr wichtiger Vorteil der Zugabe von KRATON G-1730, das heißt eine Verringerung der Viskosität, nachgewiesen.

Tabelle 1

Formulierung	F-1	F-2	F-3	F-4	F-5
KRATON G-1650	100			56	37,5
KRATON G-1730		100	75	19	37,5
E1060			25	25	25
PICCOTAC 95	349	349	349	349	349
V-1100					
TUFFLO 6056	183	183	183	183	183
IRGANOX 1010	3	3	3	3	3
RC %	15,70 %	15,70 %	15,70 %	15,7	15,7
KRATON %	15,70 %	15,70 %	11,80 %	8,8 % KRATON G-1650	5,9 % KRATON G-1650
				2,9 % KRATON G-1730	5,9 % KRATON G-1730
Schmelzviskosität cPs	1.830	660	439	634	490
180 Abschälung (Stahl) pli (N/m)	4,7 (823)	6,7 (1173)	7 (1226)	4,8 (840)	4,3 (753)
180 Abschälversagen	Spuren	Kohäsiv	Kohäsiv	Spuren	Spuren
HP Stahl, 1 kg (min)	39	47	64	10	1
	A/G	Kohäsiv		PC	

SAFT Mylar 0,5 kg	67	56	50	41	43
Schlingenklebrigkeit oz/in (N/m)	42 (646)		87 (953)	122 (1336)	136 (1489)
Anfangshaftung					
T-Abschälung (Baum- wolle) pli	0,5	0,6	1	0,6	0,8
T-Abschälung (Baum- wolle) N/m	88	105	175	105	140
T-Abschälung (Nylon) pli	0,8	1,2	2	1	1,3
T-Abschälung (Nylon) N/m	140	210	350	175	228
Beibehaltung					
T-Abschälung (Baum- wolle) pli	0,34			0,7	0,9
T-Abschälung (Baum- wolle) N/m	60			123	158
T-Abschälung (Nylon) pli	0,7			1,1	1,4
T-Abschälung (Nylon) N/m	123			193	245
Übertragung					
T-Abschälung (Baum- wolle) pli	0,81	2,52 ST	2,89 MT	0,9	2,8 T
T-Abschälung (Baum- wolle N/m	142	441 ST	506 MT	158	490 T
T-Abschälung (Nylon) pli	1,05	2,8 MT	24,5 ST	1,1	2,7 T
T-Abschälung (Nylon) N/m	184	490 MT	429 ST	193	473 T

T weist auf eine Übertragung auf das Gewebe hin

MT weist auf eine Mediumübertragung hin

ST weist auf eine geringfügige Übertragung hin

Beispiel 2

[0036] Tabelle 2 zeigt die Schmelzviskosität als Funktion der Temperatur. Die Schmelzviskosität wird mit einem Bookfield Thermocell DV11 – RV gemäß der ASTM D-3236-73 gemessen. Die Formulierung, die die Mi-

schung aus KRATON G-1650, G-1730 und APE (F-4) enthält, weist eine viel geringere Schmelzviskosität als die Referenzformulierung auf, die ausschließlich auf KRATON G-1650 (F-1) basiert. Die Formulierung F-4 kann bei einer viel geringeren Temperatur als die KRATON-Formulierung aufgetragen werden.

Tabelle 2

Temperatur	KRATON G-1650/G-1730/E-1060	KRATON G-1650
	56/19/25	15,70 %
(°F) °C	cPs	cPs
(275) 135	6.750	73.300
(300) 149	2.435	16.240
(325) 163	1.418	4.570
(350) 177	634	1.800

Formulierung F-1.

Beispiel 3

[0037] In diesem Beispiel wurden Mischungen von verschiedenen Harzen zur Erhöhung der Klebrigkeit mit variierenden MMAP-Trübungspunktwerten mit KRATON G-1650 bezüglich der Phasenstabilität getestet. Die Ergebnisse sind nachstehend in Tabelle 3 gezeigt.

Tabelle 3

[0038] Kompatibilität von SBC/Harzmischungen als Funktion der Aromatizität des Harzes entsprechend der Definition durch den MMAP-Trübungspunkt in °C

	R-3102	V-1100	S-260	R-1085	PICCOTAC 95
MMAP °C	24	48	59	85	95
KRATON G-1650	I	C	C	C	C

I = Inkompatibel

C = Kompatibel

Beispiel 4

[0039] Die Bedingungen zur Probenherstellung und des Testens sind in Beispiel 1 angegeben. In diesem Beispiel wurden zwei andere Polymere in Mischungen mit KRATON G-1730 und APE bewertet. Polymer A ist ein Styrol-Ethylen/Butadien-Styrol-Blockcopolymer mit einem Polystyrolgehalt von 33 %, einem massegeteilten Molekulargewicht von ungefähr 280.000 und einem Vinylgehalt vor der Hydrierung von ungefähr 70 %. Polymer B ist ein Styrol-Ethylen/Propylen-Styrol-Blockcopolymer mit einem Polystyrolgehalt von 35 % und einem massegeteilten Molekulargewicht von ungefähr 270.000.

[0040] Wie aus Tabelle 4 ersichtlich ist, zeigt die Formulierung F-7, dass wenn Polymer A mit KRATON G-1730 und APE gemischt wird, die Schmelzviskosität (HMV) im Vergleich zu der Formulierung F-6 ohne KRATON G-1730 beträchtlich abnimmt. Überdies weist die Formulierung F-7 eine höhere Haftung auf Baumwolle und Nylon auf, die viel größer ist, als die Referenzformulierung F-1 aus Beispiel 1 basierend auf KRATON

G-1650. Diese Wirkung ist auf die Synergie von KRATON G-1730 und APE zurückzuführen.

[0041] Polymer B, das in der Formulierung F-9 mit KRATON G-1730 und APE gemischt ist, zeigt eine größere Haftung auf Nylon und Baumwolle als die Referenzformulierung F-1 in Beispiel 1. Durch Mischen mit KRATON G-1730 wird die Schmelzviskosität im Vergleich zu der Formulierung F-8 ohne KRATON G-1730 beträchtlich erniedrigt.

	F-1	F-2	F-3	F-4	F-5
Polymer A	100	40			
Polymer B			100	75	37,5
KRATON G-1730		35			37,5
EASTOFLEX E-1060		25		25	25
REGALITE V-1100	349	349	464	464	349
PICCOTAC 95					
TUFFLO 6056	183	183	276	276	183
IRGANOX 1010	3	3	3	3	3
HMV @ 177 °C c Ps	15.900	1.828	30.000	11.800	4.900
Anfangshaftung					
Abschälung Baumwolle pli	1,38	1,5	1,25	1,9	1,4
Abschälung Baumwolle N/m	242	263	219	333	245
Abschälung Nylon pli	1,25	2,3	1,3	2,1	1,8
Abschälung Nylon N/m	219	403	228	368	315
Beibehaltung					
Abschälung Baumwolle pli		1,8			1,9
Abschälung Baumwolle N/m		315			333
Abschälung Nylon pli		2,4			2,2
Abschälung Nylon N/m		420			385

HMV = Schmelzviskosität.

Patentansprüche

1. Druckempfindlicher Heißschmelzklebstoff zur Verwendung mit einem Absorbergegenstand, der umfasst:

- a) von 6 bis weniger als 15 Gewichtsprozent bezogen auf die Summe aus a), b) und c) einer Mischung aus
- i) von 40 bis 95 Gewichtsprozent der Mischung eines selektiv hydrierten Styrol-(Butadien und/oder Isopren) Styrol-Blockcopolymers, das ein Molekulargewichtszahlenmittel im Bereich von 65.000 bis 300.000 aufweist; und
- ii) von 5 bis 60 Gewichtsprozent der Mischung eines selektiv hydrierten Styrol-Isopren-Styrol-Isopren Blockcopolymers; und
- iii) von 5 bis 40 Gewichtsprozent der Mischung eines amorphen Ethylen/Propylen Copolymers, das ein Molekulargewichtszahlenmittel von 9.000 bis 30.000 aufweist; und
- b) von 50 bis 80 Gewichtsprozent der Summe aus a), b) und c) eines Harzes zur Erhöhung der Klebrigkeit, das eine derartige Aromatizität aufweist, dass der MMAP Trübungspunkt wenigstens 45°C beträgt; und
- c) von 5 bis 35 Gewichtsprozent der Summe aus a), b) und c) eines Weichmachers.

2. Klebstoff nach Anspruch 1, worin das Blockpolymer aus ii) ein Molekulargewichtszahlenmittel von 65.000 bis 130.000 aufweist, einen Polystyrolgehalt von 13 bis 30 Gewichtsprozent und ein Molekulargewicht des Polystyrolblocks von 6.000 bis 15.000.

3. Klebstoff nach Anspruch 1, worin das Blockcopolymer aus i) ein Molekulargewichtszahlenmittel von 65.000 bis 300.000 aufweist und einen Polystyrolgehalt von 10 bis 40 Gewichtsprozent.

4. Heißschmelzklebstoff nach Anspruch 1, worin die Viskosität des Klebstoffs von 100 bis 10.000 cPs bei 177°C beträgt und der Klebstoff keine anhaftenden Reste hinterlässt, nachdem er von einem Gewebe abgezogen wurde.

5. Klebstoff nach Anspruch 3, worin die Viskosität des Klebstoffs von 600 bis 6000 cPs bei 177°C beträgt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen