(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
10. Dezember 2009 (10.12.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/147104 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C09J 123/18 (2006.01) *C09J 123/22* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/056643

(22) Internationales Anmeldedatum:
29. Mai 2009 (29.05.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2008 026 670.1 4. Juni 2008 (04.06.2008) 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, Dr. Bernhard** [DE/DE]; Eddelsener Weg 31, 21218 Seevetal (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, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (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, SE, SI, SK, 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)*

WO 2009/147104 A1

(54) Title: ADHESIVE MADE OF ISOTACTIC 1-BUTENE RESIN

(54) Bezeichnung: KLEBSTOFF AUS ISOTAKTISCHEM 1-BUTENHARZ

(57) Abstract: Adhesive made of an isotactic 1-butene resin having a density between 0.86 and 0.91 g/cm³, preferably between 0.86 and 0.89 g/cm³, particularly preferably between 0.87 and 0.89 g/cm³, and a crystallite melting point of at least 90°C, preferably at least 105°C, particularly preferably at least 110°C, and made from at least one adhesive resin, wherein the fraction of the adhesive resin is at least 20 phr, preferably at least 50 phr.

(57) Zusammenfassung: Klebstoff aus einem isotaktischen 1-Butenharz mit einer Dichte zwischen 0,86 und 0,91 g/cm³, vorzugsweise zwischen 0,86 und 0,89 g/cm³, besonders bevorzugt zwischen 0,87 und 0,89 g/cm³, und einem Kristallitschmelzpunkt von mindestens 90 °C, vorzugsweise mindestens 105 °C, besonders bevorzugt mindestens 110 °C und aus mindestens einem Klebharz, wobei der Anteil des Klebharzes mindestens 20 phr, vorzugsweise mindestens 50 phr beträgt.

Beschreibung

Klebstoff aus isotaktischem 1-Butenharz

Die Erfindung betrifft einen Klebstoff aus einem isotaktischen 1-Butenharz und mindestens einem Klebharz sowie die Verwendung des Klebstoffs in einem Klebeband. Der Klebstoff und das Klebeband sind zum Beispiel zur Verklebung auf niederenergetischen Oberflächen geeignet.

Polyolefine mit geringer Kristallinität wie zum Beispiel hoch VA-haltiges EVA oder Copolymere aus Ethylen und Propylen oder Ethylen und 1-Buten werden in Schmelzklebstoffen eingesetzt. Durch deren geringen Schmelzpunkt von ca. 40 °C bis 80 °C sind solche Klebstoffe nicht wärmebeständig.

Übliche teilkristalline Polyolefine weisen keine Klebrigkeit auf, insbesondere Polypropylenpolymere sind viel zu hart. Spezielle weiche Polyolefine mit geringer Kristallinität wie einige Butyl- oder EPDM-Kautschuke sind auch nicht haftklebrig, das heißt, sie weisen keine signifikante Klebkraft auf. Sehr glatte Schichten aus solchen weichen Polyolefinen können auf sehr glatten Untergründen wie Glas oder Kunststoffgläsern leicht haften, sie verhalten sich wie ebenso glatte Schichten aus Naturkautschuk, Butylkautschuk oder hochweichgemachtem PVC. Solche Materialien können ihr Eigengewicht halten, so dass sie nicht von selbst abfallen, weisen aber bei Schälbelastung jedoch praktisch keinen Widerstand auf, weil ihre Glastemperatur verglichen mit der eines Haftklebers viel zu niedrig liegt. Darüber hinaus neigen solche Materialien bei Lagerung zum Zusammenfließen, weil keine ausreichende Kristallinität vorliegt, oder werden schon als Block (Ballen) geliefert. Darüber hinaus weisen sie mangels ausreichend hohen Kristallitschmelzpunktes keine Wärmescherfestigkeit auf.

Übliche Randomcopolymere mit geringem Comonomeranteil, wie sie für Siegelschichten eingesetzt werden, weisen einen ausreichend hohen Schmelzpunkt auf, sind aber zu kristallin und daher auch zu hart (Biegemodul ca. 1000 bis 1300 MPa).

Randomcopolymere mit hohem Comonomeranteil (auch Plastomere genannt) werden als Flexibilisierungsmittel für harte Polyolefine angeboten, sind weich, wenig kristallin und daher klebrig einzustellen, weisen jedoch einen Kristallitschmelzpunkt je nach Type zwischen 40 °C und 60 °C auf und ergeben daher keine wärmescherfesten Klebstoffe beziehungsweise Haftkleber. Darüber hinaus ist festgestellt worden, dass bei Verwendung eines gut verträglichen Klebharzes der Schmelzpeak von Polyolefinen mit einem Schmelzpunkt von deutlich unter 100 °C in einer Kleberformulierung verloren geht, das heißt, selbst bei Raumtemperatur ist keine Scherfestigkeit durch kristalline Vernetzung gegeben. Weichmacher haben auf Schmelzpeaks von deutlich unter 100 °C den gleichen Effekt. Weiche Randomcopolymere sind daher nur für harzfreie oder zumindest harzarme und weichmacherfreie Oberflächenschutzfolien geeignet, bei denen keine Anforderung an eine signifikante Klebkraft (das heißt über 0,1 N/cm) und Wärmebeständigkeit gegeben ist.

Klebebänder enthalten mindestens eine Schicht (Haft)kleber, diese sind auf Basis Naturkautschuk, Synthesekautschuk (zum Beispiel Polyisobutylen, Styrolblockcopolymer, SBR) oder Acrylat und ganz selten aus sehr teurem Silikon. Die üblichen Haftkleber verbinden nicht die Eigenschaften hoher Klebkraft, insbesondere auf niederenergetischen Oberflächen, Scherfestigkeit in der Wärme, lösungsmittelfreier Verarbeitbarkeit aus der Schmelze, hoher Wasserbeständigkeit (im Gegensatz zu Dispersionsbeschichtungen) und hoher Wärmealterungs- und UV-Stabilität.

Klebebänder zur Verklebung auf niederenergetischen Oberflächen werden üblicherweise mit Klebemassen auf Basis Naturkautschuk, Styrolblockcopolymer und Acrylat gefertigt. Die Naturkautschuk-Klebemassen sind lösungsmittelhaltig und weisen eine geringe Alterungs- und UV-Stabilität auf. Styrolblockcopolymer-Klebemassen, in der Regel basierend auf Styrol-Isopren-Styrol-Blockcopolymeren, sind lösungsmittelfrei verarbeitbar, weisen aber ebenfalls eine geringe Alterungs- und UV-Stabilität auf. Beide Sorten von Kautschukmassen weisen auf niederenergetischen Oberflächen gute Haftung auf. Klebemassen auf Basis hydrierter Styrolblockcopolymere sind sehr teuer, haben geringen Tack und Klebkraft und kleben auf vielen Untergründen schlecht. Sie erweichen ebenfalls schon deutlich unter 100 °C. Acrylat-Klebemassen haben eine gute Alterungs-

und UV-Stabilität, haften aber auf niederenergetischen unpolaren Polymeren wie zum Beispiel Polyolefinen trotz aller bisherigen Bemühungen nur schlecht, weshalb die zu verklebenden Oberflächen mit lösungsmittelhaltigen Primern vorbehandelt werden müssen. Silikonhaftkleber haben eine gute Alterungs- und UV-Stabilität sowie eine gute Haftung auf niederenergetischen Oberflächen, sind aber sind extrem teuer und lassen sich nicht mit den üblichen silikonisierten Linern abdecken (beziehungsweise sich davon nicht wieder abziehen).

Es besteht schon lange der Wunsch nach einer Klebmasse, welche die positiven Eigenschaften verschiedener Klebmassen miteinander kombiniert: Lösungsmittelfreiheit, hohe Haftung auf niederenergetischen Oberflächen und Alterungs- und UV-Stabilität wie Acrylat-Klebemassen.

Aufgabe der Erfindung ist es, einen Klebstoff, insbesondere einen Haftklebstoff für zum Beispiel ein Klebeband zur Verfügung zu stellen, der die Nachteile des Standes der Technik nicht aufweist.

Gelöst wird die Aufgabe durch einen Klebstoff, wie er im Hauptanspruch niedergelegt ist. Vorteilhafte Weiterbildungen des Erfindungsgegenstands sowie Verwendungen des Klebstoffs finden sich in den Unteransprüchen.

Demgemäß betrifft die Erfindung einen Klebstoff aus einem isotaktischen 1-Butenharz mit einer Dichte zwischen 0,86 und 0,91 g/cm^3, vorzugsweise zwischen 0,86 und 0,89 g/cm^3, besonders bevorzugt zwischen 0,87 und 0,89 g/cm^3, und einem Kristallitschmelzpunkt von mindestens 90 °C, vorzugsweise mindestens 105 °C, besonders bevorzugt mindestens 110 °C und aus mindestens einem Klebharz, wobei der Anteil des Klebharzes mindestens 20 phr, vorzugsweise mindestens 50 phr beträgt. „phr“ bezeichnet Gewichtsteile bezogen auf 100 Gewichtsteile Kautschuk oder Polymer (parts per hundred rubber beziehungsweise resin), das bedeutet hier bezogen auf 100 Gewichtsteile 1-Butenharz.

Bevorzugt handelt es sich bei dem Klebstoff um eine Haftklebemasse. Im Folgenden werden die Begriffe Haftkleber und Haftklebemasse synonym verwendet. Eine Haftklebemasse ist ein viskoelastisches Material, das bei Raumtemperatur in trockenem

Zustand permanent klebrig ist und klebfähig bleibt. Die Klebung erfolgt durch leichten Anpressdruck sofort auf allen Substraten mit hinreichender Oberflächenspannung (damit sind Silikon und Teflon ausgeschlossen).

Isotaktische kristalline Polyolefine galten bisher dem Fachmann für Klebstoffe und insbesondere für Haftklebemassen als nicht geeignet. Übliche 1-Butenharze sind hart und werden zu Rohren verarbeitet oder dienen in Peelverpackungen als Trennschicht zu Polyethylen. Überraschenderweise können aus 1-Butenharzen mit einer Dichte zwischen 0,86 und 0,91 g/cm^3 und einem Kristallitschmelzpunkt von mindestens 90 °C Klebstoffe beziehungsweise Haftklebemassen mit hoher Klebkraft, hohem Tack und hoher Scherfestigkeit hergestellt werden, welche auf sehr vielen Untergründen eine hervorragende Haftung aufweisen und insbesondere auch auf niederenergetischen Oberflächen wie unpolaren Lacken oder Olefinpolymeren.

Das erfindungsgemäße 1-Butenharz weist vorzugsweise einen Schmelzindex von 0,5 bis 10 g/10 min, besonders bevorzugt 3 bis 8 g/10 min auf. Der Biegemodul des 1-Butenharzes beträgt vorzugsweise weniger als 50 MPa, besonders bevorzugt weniger als 26 MPa.

Das 1-Butenharz enthält gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung 1-Buten und mindestens ein weiteres Comonomer ausgewählt aus den C_2- bis C_{10}-Olefinen, bevorzugt C_2- bis C_{10}-α-Olefinen. Besonders geeignet sind Copolymere aus 1-Buten und Ethylen und vor allem Copolymere aus 1-Buten und Propylen sowie Terpolymere aus 1-Buten, Propylen und Ethylen.
Das 1-Butenharz enthält vorzugsweise überwiegend 1-Buten als Monomer, das heißt, der Anteil des 1-Butens liegt bei mindestens über 50 Gew.-%, vorzugsweise bei mindestens über 70 Gew.-%. Das bedeutet, dass der kristalline Anteil des Polymers vorzugsweise durch isotaktische Sequenzen bestimmt wird.

Das 1-Butenharz kann auf verschiedene Weise aufgebaut worden sein, zum Beispiel als Randompolymer, aber vorzugsweise als Blockcopolymer, als Pfropfpolymer oder als heterophasisches Copolymer oder als Terpolymer, zum Beispiel als ein so genannter Reaktorblend analog zu den Impact- Polypropylenen.

Das 1-Butenharz ist kein klassisches nicht-heterophasisches Randomcopolymer mit niedrigem Schmelzpunkt, welches die Monomere 1-Buten und das weitere Olefin (zum Beispiel Ethylen, Propylen, 1-Hexen oder 1-Octen) statistisch verteilt enthält, weil diese Polymere nur geringe Scherfestigkeiten, Klebkräfte und Wärmebeständigkeiten erreichen können. Das 1-Butenharz ist vorzugsweise ein Blockcopolymer, ein Pfropfpolymer oder ein heterophasisches Polymer mit einem kristallinen Anteil, welcher einen Schmelzpunkt in erfindungsgemäßer Höhe garantiert. Ein heterophasisches 1-Butenharz darf jedoch in der kristallinen Komponente geringe Mengen eines Comonomers enthalten, soweit der Kristallitschmelzpunkt noch im erfindungsgemäßen Bereich liegt.

Die Größe der Kristalle des 1-Butenharzes liegt vorzugsweise unter 100 nm, wodurch der Klebstoff eine hohe Transparenz aufweist. Ein solches 1-Butenharz kann mit einem Metallocenkatalysator hergestellt werden. Das 1-Butenharz weist vorzugsweise einen Haze-Wert, gemessen nach ASTM D 1003, von unter 8 auf (gemessen an 2 mm dicken Presslingen in Cyclohexanol).

Die Dichte des 1-Butenharz wird nach ISO 1183 ermittelt und in g/cm^3 ausgedrückt. Der Schmelzindex wird nach ISO 1133 mit 2,16 kg geprüft und in g/10 min ausgedrückt. Die in dieser Offenbarung genannten Werte werden - wie dem Fachmann geläufig ist - bei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit von dem Hauptmonomer des Polymers bestimmt, sie liegt bei überwiegend ethylen- oder 1-Buten-haltigen bei 190 °C und bei überwiegend propylenhaltigen Polymeren bei 230 °C. Der Biegemodul (flexural modulus) ist nach ASTM D 790 (Sekantenmodul bei 2 % Dehnung) zu bestimmen. Der Kristallitschmelzpunkt (T_{cr}) und die Schmelzwärme werden mit DSC (Mettler DSC 822) bei einer Aufheizrate von 10 °C/min nach ISO 3146 ermittelt. Beim Auftreten mehrerer Schmelzpeaks wird der mit der höchsten Temperatur gewählt, da nur Schmelzpeaks oberhalb von 100 °C in Klebstoffformulierungen erhalten bleiben und wirksam werden, wohingegen Schmelzpeaks erheblich unter 90 °C nicht erhalten bleiben und keine Auswirkung auf die Produkteigenschaften (Wärmebeständigkeit) haben. Die Schmelzwärme bestimmt einerseits die Klebkraft und den Tack der Formulierung und andererseits die Scherfestigkeit insbesondere in der Wärme (also 70 °C und darüber). Die Schmelzwärme des 1-Butenharzes ist daher für den optimalen Kompromiss der klebtechnischen Eigenschaften von Bedeutung, sie liegt vorzugsweise zwischen 3 und 18 J/g, besonders bevorzugt zwischen 5 und 12 J/g.

Die Schmelzwärme des Klebstoffs ist daher ebenfalls für den optimalen Kompromiss der klebtechnischen Eigenschaften von Bedeutung, sie liegt vorzugsweise zwischen 1 und 6 J/g, besonders bevorzugt zwischen 2 und 5 J/g.

Der Gehalt an erfindungsgemäßem 1-Butenharz im Klebstoff liegt vorzugsweise bei mindestens 15 Gew.-%, besonders bevorzugt bei mindestens 20 Gew.-%.
Der Gehalt an erfindungsgemäßem 1-Butenharz im Klebstoff liegt vorzugsweise unter 40 Gew.-%, besonders bevorzugt unter 35 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt unter 30 Gew.-%, wodurch bei Haftklebern ein besonders guter Tack (Anfassvermögen, Klebrigkeit) erreicht werden kann.

Das erfindungsgemäße 1-Butenharz kann mit den bei Kautschukmassen bekannten Elastomeren wie Naturkautschuk oder Synthesekautschuk kombiniert werden. Vorzugsweise werden ungesättigte Elastomere wie Naturkautschuk, SBR, NBR oder ungesättigten Styrolblockcopolymere nur in geringen Mengen oder besonders bevorzugt gar nicht verwendet. In der Hauptkette gesättigte Synthesekautschuke wie Polyisobutylen, Butylkautschuk, EPM, HNBR, EPDM oder hydrierte Styrolblockcopolymere werden für den Fall einer gewünschten Modifikation bevorzugt.

Es stellte sich überraschenderweise heraus, dass Klebrigkeit (Tack) und Klebkraft der erfindungsgemäßen Poly-1-buten-basierten Klebemasse im Gegensatz zu konventionellen Kautschukmassen von der Polydispersität des Harzes extrem abhängig sind. Die Polydispersität ist das Verhältnis von Gewichtsmittel zu Zahlenmittel der Molmassenverteilung und kann durch Gelpermeationschromatographie ermittelt werden. Als Klebharz werden daher solche mit einer Polydispersität von weniger als 2,1, vorzugsweise weniger als 1,8, besonders bevorzugt weniger als 1,6 eingesetzt. Der höchste Tack ist mit Harzen mit einer Polydispersität von 1,0 bis 1,4 zu erreichen.

Als Klebharz für den erfindungsgemäßen Klebstoff oder im Speziellen den erfindungsgemäßen Haftkleber hat sich herausgestellt, dass Harze auf Basis von Kolophonium (zum Beispiel Balsamharz) oder Kolophoniumderivaten (zum Beispiel disproportioniertes, dimerisiertes oder verestertes Kolophonium), vorzugsweise partiell oder vollständig hydriert, gut geeignet sind. Sie weisen von allen Klebharzen den höchsten Tack (Klebrigkeit, Anfassvermögen) auf, vermutlich liegt das an der geringen Polydispersität von 1,0 bis 1,2. Terpenphenolharze sind ebenfalls geeignet, führen aber

zu nur mäßigem Tack, aber dafür zu sehr guter Scherfestigkeit und Alterungsbeständigkeit.

Bevorzugt werden ebenfalls Kohlenwasserstoffharze, die vermutlich aufgrund ihrer Polarität gut verträglich sind. Dies sind zum Beispiel aromatische Harze wie Cumaron-Inden-Harze oder Harze auf Basis Styrol oder α-Methylstyrol oder cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffharze aus der Polymerisation von C_5-Monomeren wie Piperylen aus C_5- oder C_9-Fraktionen von Crackern oder Terpenen wie ß-Pinen oder δ-Limonen oder Kombinationen hiervon, vorzugsweise partiell oder vollständig hydriert, und Kohlenwasserstoffharze gewonnen durch Hydrierung von aromatenhaltigen Kohlenwasserstoffharzen oder Cyclopentadien-Polymeren.
Weiterhin können Harze auf Basis von Polyterpenen, vorzugsweise partiell oder vollständig hydriert, zur Verwendung kommen.

Die Menge an Klebharz beträgt vorzugsweise 130 bis 350 phr, besonders bevorzugt 200 bis 240 phr.

Der Klebstoff beziehungsweise die Klebemasse enthalten vorzugsweise einen flüssigen Weichmacher wie beispielsweise aliphatische (paraffinische oder verzweigte), cycloaliphatische (naphthenische) und aromatische Mineralöle, Ester der Phthal-, Trimellit-, Zitronen- oder Adipinsäure, Wollwachs, flüssige Kautschuke (zum Beispiel niedermolekulare Nitril-, Butadien- oder Polyisoprenkautschuke), flüssige Polymerisate aus Isobuten und/oder Buten, Flüssig- und Weichharze mit einem Schmelzpunkt unter 40 °C auf Basis der Rohstoffe von Klebharzen, insbesondere der oben aufgeführten Klassen an Klebharz. Besonders bevorzugt werden flüssige Isobutenpolymerisate wie Isobutenhomopolymer oder Isobuten-Buten-Copolymer (Buten = 1-Buten) und Ester der Phthal-, Trimellit-, Zitronen- oder Adipinsäure, insbesondere deren Ester von verzweigten Octanolen und Nonanolen. Mineralöle eignen sich sehr gut, das 1-Butenharz klebrig einzustellen, können aber in zu verklebende Untergründe einwandern. Daher ist die Klebemasse vorzugsweise im Wesentlichen frei von Mineralölen.

Anstelle eines flüssigen Weichmachers kann auch ein sehr weiches und kaum kristallines Olefinpolymer zusätzlich zum 1-Butenharz verwendet werden. Dieses ist vorzugsweise ein Copolymer oder Terpolymer aus Ethylen oder Propylen kombiniert mit Ethylen, Propylen, Buten-(1), Hexen-(1) oder Octen-(1), welche zum Beispiel unter den

Handelsnamen Exact®, Engager®, Versify® oder Tafmer® bekannt sind, oder ein Terpolymer aus Ethylen, Propylen und Buten-(1), Hexen-(1) oder Octen-(1), wobei der Biegemodul vorzugsweise unter 20 MPa und/oder der Kristallitschmelzpunkt vorzugsweise unter 60 °C und/oder die Dichte zwischen 0,86 und 0,87 g/cm³ liegen. Weitere bevorzugte Olefinpolymere sind EPDM, also Terpolymere aus Ethylen und Propylen und einem Dien wie Ethylidennorbornen, vorzugsweise mit einem Ethylengehalt von 40 bis 70 Gew.-%, einer Mooney-Viskosität (Bedingungen 1+4, 125 °C) unter 50 und/oder einer Dichte unter 0,88 g/cm³, besonders bevorzugt unter 0,87 g/cm³. Da solche Olefinpolymere zwar sehr weich - verglichen mit einem flüssigen Weichmacher – sind, sollte die Menge im Verhältnis zum erfindungsgemäßen 1-Butenharz sehr hoch sein, also über 100 phr.

Dem Schmelzpunkt des Klebharzes (Bestimmung nach DIN ISO 4625) kommt ebenfalls eine Bedeutung zu. Üblicherweise steigt die Klebkraft einer Kautschukmasse (auf Basis Natur- oder Synthesekautschuk) mit dem Schmelzpunkt des Klebharzes an. Bei dem erfindungsgemäßen 1-Butenharz scheint sich das umgekehrt zu verhalten. Klebharze mit hohem Schmelzpunkt von 105 °C bis 140 °C sind deutlich ungünstiger als solche mit unter 90 °C, welche die Erfindung bevorzugt. Harze mit einem Schmelzpunkt von unter 85 °C sind wenig im Handel erhältlich, da die Flakes oder Pastillen bei Transport und Lagerung zusammenbacken. Daher wird erfindungsgemäß vorzugsweise ein gängiges Klebharz (zum Beispiel mit einem Schmelzpunkt aus dem Bereich 85 °C bis 105 °C) mit einem Weichmacher kombiniert, um faktisch den Harzschmelzpunkt zu senken. Der Mischschmelzpunkt wird an einer homogenisierten Mischung aus Klebharz und Weichmacher ermittelt, wobei die beiden Komponenten im gleichen Verhältnis vorliegen wie in der Klebmasse. Er liegt vorzugsweise im Bereich von 45 °C bis 95 °C.

Konventionelle Klebmassen auf Basis Naturkautschuk oder ungesättigten Styrolblockcopolymeren als Elastomerkomponente enthalten üblicherweise ein phenolisches Antioxidans zur Vermeidung des oxidativen Abbaus dieser Elastomerkomponente mit Doppelbindungen in der Polymerkette. Die erfindungsgemäße Klebemasse enthält jedoch ein 1-Butenharz ohne oxidationsempfindliche Doppelbindungen und kann daher ohne Antioxidans auskommen.

Zur Optimierung der Eigenschaften können die zum Einsatz kommende Selbstklebemasse beziehungsweise der Klebstoff aber mit weiteren Additiven wie

primären und sekundären Antioxidantien, Füllstoffen, Flammschutzmitteln, Pigmenten, UV-Absorbern, Antiozonantien, Metalldesaktivatoren Lichtschutz-, Flamm-, Photoinitiatoren, Vernetzungsmitteln oder Vernetzungspromotoren abgemischt sein. Geeignete Füllstoffe und Pigmente sind beispielsweise Ruß, Titandioxid, Calciumcarbonat, Zinkcarbonat, Zinkoxid, Silicate oder Kieselsäure. Bevorzugt werden hohle Körper aus Glas oder Polymeren wie Mikroballons, insbesondere Hohlkugeln. Bei einschichtigen Klebebändern werden bevorzugt Glas- oder Polymerfasern zugefügt.

Vorzugsweise werden ein primäres Antioxidans und besonders bevorzugt auch ein sekundäres Antioxidans verwendet. Die erfindungsgemäßen Klebemassen enthalten in den bevorzugten Ausführungsformen mindestens 2 phr, besonders bevorzugt 6 phr primäres Antioxidans oder vorzugsweise mindestens 2 phr, insbesondere mindestens 6 phr einer Kombination aus primären und sekundären Antioxidans, wobei die primäre und sekundäre Antioxidansfunktion nicht in verschiedenen Molekülen vorliegen müssen, sondern auch in einem Molekül vereinigt sein können. Die Menge an sekundärem Antioxidans beträgt bevorzugt bis 5 phr, besonders bevorzugt 0,5 bis 1 phr. Überraschend wurde gefunden, dass eine Kombination von primären Antioxidantien (zum Beispiel sterisch gehindertes Phenol oder C-Radikalfänger wie CAS 181314-48-7) und sekundären Antioxidantien (zum Beispiel Schwefelverbindungen, Phosphite oder sterisch gehinderte Amine) eine verbesserte Verträglichkeit ergibt. Vor allem wird die Kombination von einem primären Antioxidans, vorzugsweise sterisch gehindertes Phenol mit einer relativen Molmasse von mehr als 500 Dalton, mit einem sekundären Antioxidans aus der Klasse der Schwefelverbindungen oder aus der Klasse der Phosphite, bevorzugt mit einer relativen Molmasse von mehr als 500 Dalton, bevorzugt, wobei die phenolische, die schwefelhaltige und die phosphitische Funktionen nicht in drei verschiedenen Molekülen vorliegen müssen, sondern auch mehr als eine Funktion in einem Molekül vereinigt sein können.

Die Herstellung und Verarbeitung des erfindungsgemäßen Klebstoffs beziehungsweise der Haftklebemasse kann aus Lösung sowie aus der Schmelze erfolgen. Besonders vorteilhaft lässt sich die Klebemasse lösungsmittelfrei herstellen. Bevorzugte Herstell- und Verarbeitungsverfahren erfolgen aus der Schmelze. Für den letzteren Fall umfassen geeignete Herstellprozesse sowohl Batchverfahren als auch kontinuierliche Verfahren. Besonders bevorzugt ist die kontinuierliche Fertigung der Haftklebemasse mit Hilfe eines Extruders und anschließender Beschichtung direkt auf das zu beschichtende Substrat bei

entsprechend hoher Temperatur der Klebmasse. Als Beschichtungsverfahren für Haftklebemassen werden Extrusionsbeschichtung mit Breitschlitzdüsen und Kalanderbeschichtung und bei nichthaftklebrigen Schmelzklebern Breitschlitzdüsen, Schmelzklebepistolen und Düsen zum Spinnen von Klebstofffäden bevorzugt.

Der Erfindungsgegenstand wird vorzugsweise in einem ein- oder beidseitig klebenden Klebeband verwendet. Bei mehrschichtigem Aufbau des Klebebands können mehrere Schichten durch Coextrusion, Kaschierung oder Beschichtung übereinander gebracht werden. Die Beschichtung kann direkt auf den Träger oder auf einen Liner oder auf einen Prozessliner erfolgen.

Die (Haft-)klebemasse kann

- ohne Träger und ohne weitere Schichten vorliegen,
- ohne Träger mit einer weiteren Haftklebemassenschicht vorliegen,
- einseitig auf einem Träger vorliegen, wobei auf der anderen Seite des Trägers eine nicht erfindungsgemäße Haftklebemasse, vorzugsweise auf Basis Polyacrylat, oder eine nicht erfindungsgemäße Siegelschicht vorhanden ist, oder
- beidseitig auf einem Träger vorliegen, wobei die beiden Haftklebemassen gleiche oder verschiedene Zusammensetzung aufweisen können.

Das Klebeband ist vorzugsweise ein- oder beidseitig mit einem Liner abgedeckt. Der Liner für das Produkt oder der Prozessliner ist zum Beispiel ein Trennpapier oder eine Trennfolie vorzugsweise mit Silikonbeschichtung. Als Träger des Liners kommen zum Beispiel Folien aus Polyester oder Polypropylen oder kalandrierte Papiere mit oder ohne Dispersions- oder Polyolefinbeschichtung in Frage.

Der Masseauftrag (Beschichtungsstärke) einer Schicht liegt vorzugsweise zwischen 15 und 300 g/m², vorzugsweise zwischen 20 und 75 g/m².

Das Klebeband weist auf mindestens einer Seite eine Klebkraft auf Stahl von mindestens 0,5 N/cm, vorzugsweise mindestens 2 N/cm, besonders bevorzugt mindestens 6 N/cm und ganz besonders bevorzugt mindestens 8 N/cm auf. Die Klebkraft auf Stahl wird bei einem Abzugswinkel von 180° nach AFERA 4001 an einem 15 mm breiten Teststreifen bestimmt.

Vorzugsweise ist mindestens eine Schicht im Klebeband, vorzugsweise die erfindungsgemäße vernetzt. Dies kann vermittels energiereicher Strahlen vorzugsweise Elektronenstrahlen, oder durch Peroxid- oder Silanvernetzung erfolgen.

Als Trägermaterial können alle bekannten Träger eingesetzt werden, zum Beispiel wie Gelege, Gewebe, Gewirke, Vliese, Folien, Papiere, Tissues, Schäume und geschäumte Folien. Geeignete Folien sind aus Polypropylen, vorzugsweise orientiertem, Polyester, Hart- und/oder Weich-PVC. Bevorzugt sind Polyolefin-, Polyurethan-, EPDM und Chloroprenschaum. Unter Polyolefin wird hier Polyethylen und Polypropylen verstanden, wobei Polyethylen wegen der Weichheit bevorzugt wird. Der Begriff Polyethylen schließt LDPE, aber auch Ethylencopolymere wie LLDPE und EVA ein. Insbesondere sind vernetzte Polyethylenschäume oder viskoelastische Träger geeignet. Letztere sind vorzugsweise aus Polyacrylat, besonders bevorzugt gefüllt mit hohlen Körpern aus Glas oder Polymeren. Die Träger können vor dem Zusammenbringen mit der Klebemasse durch Primerung oder physikalische Vorbehandlung wie Corona vorbereitet werden. Vernetzte Polyethylenschäume werden für doppelseitig klebende Klebebänder derart behandelt, weil eine Haftung von Acrylathaftklebemassen darauf sehr schlecht ist und selbst mit einer Behandlung diese Haftung nicht sehr zufrieden stellend ist, da diese Träger aufgrund des Herstellprozesses Gleitmittel wie Erucamid enthalten. Es ist daher völlig überraschend, dass die erfindungsgemäßen Klebemassen selbst ohne Behandlung hervorragend auf solchen Schäumen haften, das heißt, beim gewaltsamen Versuch sie abzulösen, wird der Schaum zerstört.

Der Ausdruck „Klebeband“ im Sinne dieser Erfindung umfasst alle flächigen Gebilde wie in zwei Dimensionen ausgedehnte Folien oder Folienabschnitte, Bänder mit ausgedehnter Länge und begrenzter Breite, Bandabschnitte, Stanzlinge, Etiketten und dergleichen. Vorzugsweise liegt das Klebeband als durchgehende Bahn in Form einer Rolle und nicht als Stanzling oder Etikett vor.

Die erfindungsgemäße Klebemasse in einem Klebeband ist zum Verkleben auf Haftgründen aus unpolaren Lacken, Druckklischees oder Olefinpolymeren hervorragend geeignet, besonders bevorzugt zum Schließen oder Gurten von Polyolefinbeuteln oder zum Fixieren von Teilen aus olefinischen Kunststoffen oder Elastomeren, insbesondere zum Fixieren von Teilen in Kraftfahrzeugen.

Die erfindungsgemäße Haftklebemasse ist auch für doppelseitige Klebebänder geeignet, insbesondere wenn diese zur Verklebung von Kunststoffteilen aus unpolaren Werkstoffen wie Kunststoffprofilen aus Polypropylen oder EPDM (Ethylen-Propylen-Elastomere) oder zur Kaschierung auf EPDM-Schäumen eingesetzt werden.

Weiterhin ist der Erfindungsgegenstand ideal für Etiketten von Kosmetikverpackungen (zum Beispiel Shampooflaschen), da er hochtransparent, gut auf Kunststoffflaschen haftet, wasserfest und alterungsbeständig ist. Bei Sicherheitsetiketten wie magnetischen Alarmetiketten oder Datenträgern wie Holospot® löst der Erfindungsgegenstand das Problem der schlechten Haftung konventioneller Klebemassen auf unpolaren Untergründen. Die erfindungsgemäße Klebemasse in einem Klebeband ist weiterhin zum Verkleben auf menschlicher Haut und auf rauen Untergründen im Baubereich, als Verpackungsklebeband, als Oberflächenschutzfolie (zum Beispiel Automobillackschutzfolie) und für Wickelanwendungen geeignet. Beispiele für Anwendungen auf menschlicher Haut sind Rollen- und Einzelpflaster, Stanzlinge zum Verkleben von Kolostomiebeuteln und Elektroden, Wirkstoffpflaster (transdermale Pflaster) und Bandagen. Wegen der Klebeigenschaften bietet die Klebemasse die Möglichkeit, hautreizende oder anders chemisch wirkende Substanzen zu vermeiden. Daher sind die erfindungsgemäßen Kleber auch für den Aufbau von Hygieneprodukten wie Babywindeln oder Damenbinden geeignet, darüber hinaus haften sie insbesondere auf den dabei verwendeten Polyolefinfolien und Vliesen und haben geringere Kosten und eine höhere Wärmebeständigkeit als konventionelle Massen aus hydrierten Styrolblockcopolymeren. Darüber hinaus sind erfindungsgemäßen Kleber in Hygieneprodukten nicht nur als konstruktive Klebstoffe brauchbar, sondern auch für Haftklebeanwendungen wie Windelverschlüsse oder Damenbinden. Beispiele für Wickelanwendungen sind Elektroisolation und die Herstellung von Automobilkabelbäumen. Die erfindungsgemäßen Klebemassen sind im Gegensatz zu Natur- oder Synthesekautschukklebemassen auch bei hohen Temperaturen mit PP-, PE- und PVC-Drahtisolierungen verträglich. In Bauanwendungen als Putzband, für die Verklebung von Dachisolierfolien und als Bitumenklebeband für Dichtungsanwendungen ist ein gutes Klebverhalten in der Kälte festzustellen. Der Erfindungsgegenstand ist weiterhin für Folienanwendungen geeignet, also zum Beispiel zum Kaschieren von Folien wie Polyolefin- oder Polyamidfolie mit Aluminiumfolie, und einfacher handhabbar als Lösungsmittel- oder UV-Kaschierkleber. Weitere Folienanwendungen sind Ansatzklebebänder zum Endloskleben von bedruckten oder unbedruckten Folienbahnen. Weitere Anwendungen sind stripfähige Klebestreifen (Haftklebfolienstreifen aus

mindestens einer Schicht, der sich durch dehnendes Verstrecken im Wesentlichen in der Verklebungsebene rückstands- und zerstörungsfrei wieder ablösen lässt) und auf Klettverschlüssen (hook and loop), wie sie im großen Maßstab von der Firma Velcro® angeboten werden.

Im Folgenden wird die Erfindung durch einige Beispiele näher erläutert, ohne die Erfindung damit einschränken zu wollen.

Rohstoffe der Beispiele:

NOTIO PN-0040:	Copolymer aus Propylen und Buten-(1) (evtl. mit geringen Mengen auch an Ethylen), Schmelzindex 4 g/10min, Dichte 0,868 g/cm³, Biegemodul 42 MPa, Kristallitschmelzpunkt 159 °C, Schmelzwärme 5,2 J/g
Borclear RD708CF:	Terpolymer aus 1-Buten, Propylen und Ethylen, Schmelzindex 8 g/10min, Dichte 0,905 g/cm³, Biegemodul 950 MPa, Kristallitschmelzpunkt 142 °C
PB 8640M:	Copolymer aus 1-Buten und Ethylen, Schmelzindex 1 g/10min, Dichte 0,906 g/cm³, Biegemodul 300 MPa, Kristallitschmelzpunkt 113 °C
Tafcelen T3714:	Terpolymer aus 1-Buten, Propylen und Ethylen, Schmelzindex 3 g/10min, Dichte 0,860 g/cm³, Biegemodul 1 MPa, kein Kristallitschmelzpunkt erkennbar
PB 0300M:	Poly-1-butenhomopolymer, Schmelzindex 4 g/10min, Dichte 0,915 g/cm³, Biegemodul 450 MPa, Kristallitschmelzpunkt 116 °C
Versify 2400:	Copolymer aus Propylen und Ethylen, Schmelzindex 2 g/10min (230 °C), Dichte 0,86 g/cm³, Biegemodul 2 MPa, Kristallitschmelzpunkt 48 °C
Exact 4053:	Randomcopolymer aus Ethylen und Buten-(1), Schmelzindex 2,2 g/10min (190 °C), Dichte 0,888 g/cm³, Biegemodul 27 MPa, Kristallitschmelzpunkt 70 °C
Ondina 933:	Weißöl (paraffinisch-naphthenisches Mineralöl)

Indopol H-100:	Polyisobuten-Polybuten-Copolymer mit einer kinematischen Viskosität von 210 cSt bei 100 °C nach ASTM D 445
Wingtack 10:	flüssiges C_5-Kohlenwasserstoffharz
Regalite R1100:	hydriertes aromatisches Kohlenwasserstoffharz mit einem Schmelzpunkt von 100 °C und einer Polydispersität von 1,6
Wingtack extra:	aromatenmodifiertes C_5-Kohlenwasserstoffharz, Schmelzpunkt 97 °C, Polydispersität 1,6
Foral 85:	voll hydrierter Glycerinester des Kolophoniums mit einem Schmelzpunkt von 85 °C und einer Polydispersität von 1,2
Escorez 1310:	nicht hydriertes C_5-Kohlenwasserstoffharz mit einem Schmelzpunkt von 94 °C und einer Polydispersität von 1,5
Irganox 1726:	phenolisches Antioxidans mit schwefelbasierter Funktion eines sekundären Antioxidans
Irganox 1076:	phenolisches Antioxidans
Tinuvin 622:	HALS-Lichtstabilisator

Beispiel 1

Die Klebemasse besteht aus folgenden Komponenten:
100 phr NOTIO PN-0040, 78,4 phr Wingtack 10, 212 phr Escorez 1310 und 8 phr Irganox 1726.

Die Klebemasse wird in einem Extruder kontinuierlich hergestellt und mittels Düsenbeschichtung aus der Schmelze beidseitig mit 70 g/m² auf ein Tissue von 25 g/m² aufgetragen. Das Produkt ist mit einem silikonisierten polyethylenbeschichteten Trennpapier abgedeckt.
Die Klebkräfte werden bei einem Abzugswinkel von 180° nach AFERA 4001 an einem 15 mm breiten Teststreifen bestimmt. Die nicht auf Stahl beziehungsweise Polypropylen verklebte Seite wird vor der Klebkraftmessung mit einer 25 µm starken geätzten Polyesterfolie kaschiert. Die Klebkraft auf Stahl der offenen und auf der abgedeckten Seite beträgt jeweils 8,4 N/cm. Die Klebkraft auf einer Polypropylenplatte ist jeweils > 10 N/cm (Polyesterfolie löst sich vom Klebeband ab). Die Schmelzwärme des Haftklebers beträgt 1,6 J/g.

Beispiel 2

Die Klebemasse besteht aus folgenden Komponenten:
100 phr Borclear RD708CF, 90 phr Ondina 933, 250 phr Wingtack extra und 8 phr Irganox 1726.
Sie wird wie in Beispiel 1 hergestellt und mit 90 g/m² auf einem Polyestergewebe mittels Düsenbeschichtung aus der Schmelze aufgetragen. Das Filamentgewebe hat ein Flächengewicht von 130 g/m² aus Polyestergarn von 167 dtex mit 45 Fäden pro cm in Kettrichtung und 25 Fäden pro cm in Schussrichtung.

Klebkraft auf Stahl 6,6 N/cm, Klebkraft auf Rückseite 2,8 N/cm.
Rollenlagerung 1 Monat bei 70 °C: Die Rolle ist leicht deformiert und gut abrollbar.
Verträglichkeitsprüfung: Das fertige Klebeband wird gemäß LV 312-1 „Schutzsysteme für Leitungssätze in Kraftfahrzeugen, Klebebänder; Prüfrichtlinie“ (02/2008), gemeinsame Norm der Firmen Daimler, Audi, BMW und Volkswagen, um ein Drahtpaar mit unterschiedlichen Isolierungsmaterialien gewickelt und bei entsprechender Temperatur gelagert. Sechs solcher Prüflinge werden pro Isolierungsmaterial hergestellt. Alle 500 Stunden wird je eines der Muster kontrolliert, das Klebeband wieder abgewickelt und das Kabel um einen Dorn von 10 mm Durchmesser und um einen von 2 mm Durchmesser gewickelt. Es wird untersucht, ob die Isolierung beschädigt ist und ob die Klebemasse eine Haftklebrigkeit ausweist (Prüftemperaturen: auf PVC bei 105 °C und auf vernetztem PE bei 125 °C). Nach 3000 Stunden sind alle Drahtisolierungen noch unbeschädigt. Nach 3000 Stunden bei 105 °C ist die Masse kaum in den Träger eingedrungen und weist noch eine gute Haftklebrigkeit auf. Nach 3000 Stunden bei 125 °C ist die Masse teilweise in den Träger eingedrungen ist aber noch haftklebrig.

Beispiel 3

Die Klebemasse besteht aus folgenden Komponenten:
100 phr PB 8640M, 90 phr Indopol H-100, 200 phr Regalite R1100, 5 phr Tinuvin 622 und 8 phr Irganox 1726.
Sie wird wie in Beispiel 1 hergestellt und mit 18 g/m² auf der Basisschicht einer Trägerfolie aufgetragen. Diese besteht aus einer 50 µm dicken Basisschicht aus 59,7

Gew.-Teilen aus PP-Homopolymer, 30 Gew.-Teilen LLDPE, 10 Gew.-Teilen anorganisch gecoatetem Titandioxid und 0,3 Gew.-Teilen eines HALS-Stabilisators (Tinuvin 622). und einer 15 µm dicken Deckschicht aus 30 Gew.-Teilen aus PP-Homopolymer und 70 Gew.-Teilen LDPE. Die Deckschicht wird vor der Klebemassebeschichtung mit einem Trennlack auf Basis Polyvinylstearylcarbamat versehen.

Das resultierende Produkt wird auf einem Blech mit 2K-PU-Lack wie für KFZ gebräuchlich verklebt und einer UV-Alterung unterzogen (1750 h Xenotest 150 entsprechend 97 kLy), nach dem nachfolgendem Abziehen traten keine Klebemasserückstände auf.

Beispiel 4

Ein Schmelzhaftklebermasse folgender Zusammensetzung wird in einem Kneter hergestellt: 100 phr Tafcelen T3714, 50 phr Ondina 933, 212 phr Regalite R1100 und 3 phr Irganox 1076.
Dieser wird anschließend mit einem Hotmeltauftragswerk von Nordson (CWEO-M2RCXE) spiralig mit einem Auftrag von 10 g/m² auf eine PE-Windelfolie 25 µm aufgetragen und sofort mit einem PP-Windel-Vlies kaschiert. Die Masse ergibt eine so hohe Verbundhaftung, dass bei Trennen das Vlies zerstört wird. Die Schmelzwärme des Haftklebers beträgt 3,0 J/g.

Vergleichsbeispiel 1

Die Ausführung erfolgt wie in Beispiel 1 beschrieben, jedoch mit PB 0300M statt NOTIO PN-0040. Die Beschichtung ist nicht haftklebrig sondern hart mit öliger Oberfläche.

Vergleichsbeispiel 2

Die Ausführung erfolgt wie in Beispiel 1 beschrieben, jedoch mit Versify 2400 statt NOTIO PN-0040. Die Beschichtung ist sehr weich und klebrig. Eine Klebkraftmessung ist wegen Kohäsionsbruchs nicht möglich.

Vergleichsbeispiel 3

Die Trägerfolie ist Radil TM 35 µm (biaxial verstreckte Polypropylenhomopolymerfolie). Sie wird auf der coronabehandelten Seite mit Polyvinylstearylcarbamat aus toluolischer Lösung beschichtet und auf der Vorderseite mit 28 g/m² einer Schmelzhaftklebermasse folgender Zusammensetzung beschichtet: 100 phr NOTIO PN-0040, 78,4 phr Ondina 933 und 3 phr Irganox 1076. Die Probe haftet leicht auf Glas, die Klebkraft auf Glas und Stahl liegt unter 0,1 N/cm.

Vergleichsbeispiel 4

Die Ausführung erfolgt wie in Vergleichsbeispiel 3 beschrieben, jedoch mit folgender Rezeptur: 100 phr NOTIO PN-0040 und 3 phr Irganox 1076.
Die Probe haftet leicht auf Glas, die Klebkraft auf Glas und Stahl liegt unter 0,1 N/cm.

Vergleichsbeispiel 5

Die Ausführung erfolgt wie in Vergleichsbeispiel 3 beschrieben, jedoch mit folgender Rezeptur:
100 phr (45 Gew.-%) NOTIO PN-0040, 111 phr (50 Gew.-%) Exact 4053 und 11 phr (5 Gew.-%) Regalite R1100.
Die Klebkräfte betragen auf Stahl 0,02 N/cm, auf Polycarbonat und Plexiglas (Acrylat, PMMA) je 0,05 N/cm. Die Probe haftet nicht auf Kraftpapier.

Patentansprüche

1. Klebstoff aus einem isotaktischen 1-Butenharz mit einer Dichte zwischen 0,86 und 0,91 g/cm³, vorzugsweise zwischen 0,86 und 0,89 g/cm³, besonders bevorzugt zwischen 0,87 und 0,89 g/cm³, und einem Kristallitschmelzpunkt von mindestens 90 °C, vorzugsweise mindestens 105 °C, besonders bevorzugt mindestens 110 °C und aus mindestens einem Klebharz, wobei der Anteil des Klebharzes mindestens 20 phr, vorzugsweise mindestens 50 phr beträgt.

2. Klebstoff nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass
das 1-Butenharz
   - einen Schmelzindex von 0,5 bis 10 g/10 min, vorzugsweise 3 bis 8 g/10 min und/oder
   - einen Biegemodul von weniger als 50 MPa, vorzugsweise weniger als 26 MPa aufweist.

3. Klebstoff nach Anspruch 1 oder 2
dadurch gekennzeichnet, dass
das 1-Butenharz als Blockcopolymer, als Pfropfpolymer oder als heterophasisches Copolymer oder Terpolymer vorliegt.

4. Klebstoff nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Schmelzwärme des 1-Butenharzes zwischen 3 und 18 J/g, vorzugsweise zwischen 5 und 12 J/g liegt.

5. Klebstoff nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
das 1-Butenharz 1-Buten und mindestens ein weiteres Comonomer ausgewählt den C_2- bis C_{10}-Olefinen, vorzugsweise C_2- bis C_{10}-α-Olefinen enthält, wobei Copolymere aus 1-Buten und Ethylen und vor allem Copolymere aus 1-Buten und Propylen sowie Terpolymere aus 1-Buten, Propylen und Ethylen besonders bevorzugt werden.

6. Klebstoff nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
das 1-Butenharz überwiegend 1-Buten enthält, das heißt, der Anteil des 1-Butens liegt bei mindestens über 50 Gew.-%, vorzugsweise bei mindestens über 70 Gew.-%.

7. Klebstoff nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
der Gehalt an 1-Butenharz im Klebstoff bei mindestens 15 Gew.-%, vorzugsweise bei mindestens 20 Gew.-% liegt.

8. Klebstoff nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
der Gehalt an 1-Butenharz im Klebstoff unter 40 Gew.-%, vorzugsweise unter 35 Gew.-% und besonders bevorzugt unter 30 Gew.-% liegt.

9. Klebstoff nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Schmelzwärme des Klebstoffs zwischen 1 und 6 J/g, vorzugsweise zwischen 2 und 5 J/g liegt.

10. Klebstoff nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Klebharz eine Polydispersität von weniger als 2,1, vorzugsweise weniger als 1,8, besonders bevorzugt weniger als 1,6, ganz besonders bevorzugt zwischen 1,0 und 1,4 aufweist.

11. Klebstoff nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Klebharz gewählt ist aus der Gruppe
- der Harze auf Basis von Kolophonium oder Kolophoniumderivaten vorzugsweise partiell oder vollständig hydriert,
- der Kohlenwasserstoffharze auf Basis von C_5-Monomeren, vorzugsweise partiell oder vollständig hydriert,
- der Kohlenwasserstoffharze aus Hydrierung von aromatenhaltigen Kohlenwasserstoffharzen,

- der Kohlenwasserstoffharze auf Basis von hydrierten Cyclopentadien-Polymeren und/oder
- der Harze auf Basis von Polyterpenen, vorzugsweise partiell oder vollständig hydriert,

wobei die Menge an Klebharz in der Klebemasse vorzugsweise 130 bis 350 phr, besonders bevorzugt 200 bis 240 phr beträgt.

12. Klebstoff nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
der Klebstoff einen Weichmacher enthält, vorzugsweise gewählt aus der Gruppe der Mineralöle, der flüssigen Polymerisate wie Isobutenhomopolymer und/oder Isobuten-Buten-Copolymer und der Ester der Phthal-, Trimellit-, Zitronen- oder Adipinsäure, insbesondere deren Ester von verzweigten Octanolen und Nonanolen.

13. Klebstoff nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
der Klebstoff ein weiteres Copolymer aus Ethylen oder Propylen, Buten-(1), Hexen-(1) oder Octen-(1) oder ein Terpolymer aus Ethylen, Propylen und Buten-(1), Hexen-(1) oder Octen-(1) enthält, wobei der Biegemodul des Copolymers oder Terpolymers vorzugsweise unter 20 MPa und/oder der Kristallitschmelzpunkt vorzugsweise unter 60 °C und/oder die Dichte zwischen 0,86 und 0,87 g/cm³ liegen, oder ein EPDM enthält, vorzugsweise mit einem Ethylengehalt von 40 bis 70 Gew.-% und/oder einer Dichte unter 0,88 g/cm³, besonders bevorzugt unter 0,87 g/cm³, wobei die Menge an Copolymer oder Terpolymer vorzugsweise über 100 phr beträgt.

14. Klebstoff nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
der Klebstoff enthält
- ein primäres Antioxidans, vorzugsweise in einer Menge von mindestens 2 phr, besonders bevorzugt mindestens 6 phr und/oder
- ein sekundäres Antioxidans in einer Menge von 0 bis 5 phr, vorzugsweise in einer Menge von 0,5 bis 1 phr,

wobei das primäre Antioxidans vorzugsweise eine sterisch gehinderte phenolische Gruppe und/oder eine relative Molmasse von mehr als 500 Dalton aufweist.

15. Klebstoff nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Klebstoff ein Haftkleber ist.

16. Verwendung des Klebstoffs nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche in einem ein- oder beidseitig klebenden Klebeband.

17. Verwendung des Klebstoffs nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche in einem ein- oder beidseitig klebenden Klebeband, wobei das Klebeband mindestens auf der einen Seite eine Klebkraft auf Stahl von mindestens 0,5 N/cm, vorzugsweise mindestens 2 N/cm, besonders bevorzugt mindesten 6 N/cm, ganz besonders bevorzugt mindestens 9 N/cm aufweist.

18. Verwendung des Klebstoffs nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche in einem ein- oder beidseitig klebenden Klebeband, wobei der Masseauftrag des Klebstoffs in einer Schicht zwischen 15 und 300 g/m^2, vorzugsweise zwischen 20 und 75 g/m^2 liegt.

19. Verwendung des Klebstoffs nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche in einem ein- oder beidseitig klebenden Klebeband, wobei der Träger ein Vlies, ein Tissue, eine Folie oder ein Schaum vorzugsweise ein vernetzter Polyethylenschaum oder ein viskoelastischer Träger insbesondere ein selbiger aus Polyacrylat optional gefüllt mit hohlen Körpern aus Glas oder Polymeren ist.

20. Verwendung des Klebstoffs nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche in einem ein- oder beidseitig klebenden Klebeband, das zum Verkleben auf niederenergetischen Oberflächen, Folien, menschlicher Haut oder rauen Untergründen im Baubereich, in stripfähigen Klebestreifen oder für Wickelanwendungen wie Automobilkabelbaumherstellung angewendet wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/056643

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09J123/18 C09J123/22

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 practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, 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,P	EP 1 981 099 A2 (DAINIPPON PRINTING CO LTD [JP]; MITSUI CHEMICALS INC [JP]) 15 October 2008 (2008-10-15) abstract; claims 1-3	1,16
X	LUCIANI L ET AL: "Poly-1-butene: Its preparation, properties and challenges" PROGRESS IN POLYMER SCIENCE, PERGAMON PRESS, OXFORD, GB, vol. 13, no. 1, 1 January 1988 (1988-01-01), pages 37-62, XP22722751 ISSN: 0079-6700 [retrieved on 1988-01-01] the whole document	1,16

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] 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 document 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	Date of mailing of the international search report
27 August 2009	02/09/2009

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bergmans, Koen

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 1 396 054 A (EASTMAN KODAK CO) 16 April 1965 (1965-04-16) the whole document	1-16
X	US 4 833 192 A (LAKSHMANAN PALLAVOOR R [US] ET AL) 23 May 1989 (1989-05-23) abstract; claims 1-17 column 5; table 2	1,16
X	JP 2006 249392 A (MITSUI CHEMICALS INC) 21 September 2006 (2006-09-21) abstract; claims 1-5; example 2	1,16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2009/056643

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1981099 A2	15-10-2008	US 2008241663 A1	02-10-2008
FR 1396054 A	16-04-1965	NONE	
US 4833192 A	23-05-1989	NONE	
JP 2006249392 A	21-09-2006	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/056643

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C09J123/18 C09J123/22

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, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X,P	EP 1 981 099 A2 (DAINIPPON PRINTING CO LTD [JP]; MITSUI CHEMICALS INC [JP]) 15. Oktober 2008 (2008-10-15) Zusammenfassung; Ansprüche 1-3	1,16
X	LUCIANI L ET AL: "Poly-1-butene: Its preparation, properties and challenges" PROGRESS IN POLYMER SCIENCE, PERGAMON PRESS, OXFORD, GB, Bd. 13, Nr. 1, 1. Januar 1988 (1988-01-01) , Seiten 37-62, XP22722751 ISSN: 0079-6700 [gefunden am 1988-01-01] das ganze Dokument	1,16
X	FR 1 396 054 A (EASTMAN KODAK CO) 16. April 1965 (1965-04-16) das ganze Dokument	1-16

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [X] 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" älteres Dokument, 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 anderen 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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
27. August 2009	02/09/2009

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

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/056643

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 833 192 A (LAKSHMANAN PALLAVOOR R [US] ET AL) 23. Mai 1989 (1989-05-23) Zusammenfassung; Ansprüche 1-17 Spalte 5; Tabelle 2	1,16
X	JP 2006 249392 A (MITSUI CHEMICALS INC) 21. September 2006 (2006-09-21) Zusammenfassung; Ansprüche 1-5; Beispiel 2	1,16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/056643

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1981099 A2	15-10-2008	US 2008241663 A1	02-10-2008
FR 1396054 A	16-04-1965	KEINE	
US 4833192 A	23-05-1989	KEINE	
JP 2006249392 A	21-09-2006	KEINE	