



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 21 965 T2** 2006.11.30

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 311 559 B1**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C08F 8/00** (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 21 965.1**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US01/17582**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 944 197.1**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2001/092344**

(86) PCT-Anmeldetag: **31.05.2001**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **06.12.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **21.05.2003**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **02.08.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **30.11.2006**

(30) Unionspriorität:

**208638 P      01.06.2000      US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**DE, FR**

(73) Patentinhaber:

**KRATON Polymers Research B.V., Amsterdam, NL**

(72) Erfinder:

**ST. CLAIR, J., David, Houston, TX 77079, US**

(74) Vertreter:

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

(54) Bezeichnung: **FUNKTIONALISIERTE BLOCKCOPOLYMERE ENTHALTENDE ZUSAMMENSETZUNGEN, DIE MIT ALUMINIUMACETYLACETONATEN VERNETZT SIND**

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****HINTERGRUND DER ERFINDUNG****Gebiet der Erfindung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzungen, umfassend ein funktionalisiertes mit Aluminiumacetylacetonat quervernetztes Blockcopolymer. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung neue Zusammensetzungen, umfassend ein maleiniertes hydriertes mit Aluminiumacetylacetonat quervernetztes Triblockcopolymer.

**Stand der Technik**

**[0002]** Auf Blockcopolymeren basierende Zusammensetzungen mit polyvinylaromatischen Blöcken, wie zum Beispiel Polystyrol, und Polydienblöcken, wie zum Beispiel Polybutadien oder Polyisopren, oder hydrierten Polydienblöcken, wie zum Beispiel Polyethylen/Butylen, finden einen breiten Gebrauch bei kommerziellen Anwendungen. Es wurde umfassend an der Quervernetzung dieser Copolymerblöcke gearbeitet, um die obere Betriebstemperatur und Lösungsmittelbeständigkeit zu erhöhen. Ein Großteil dieser Arbeit diente zur Entwicklung von Haftklebstoffen (PSA), die als Schmelzmassen aufgetragen und nachfolgend durch Aussetzen gegenüber ultraviolettem Licht oder Elektronenstrahlbestrahlung über eine freie Radikalreaktion in den ungesättigten Polydienblöcken quervernetzt werden. Die freie Radikalchemie erwies sich zum Quervernetzen von Polydienblöcken enthaltenden ethylenisch ungesättigten Multiblockcopolymeren als akzeptabel, jedoch ist die freie Radikalchemie zum Quervernetzen gesättigter Blockcopolymere, die hydrierte Polydienblöcke enthalten, nicht erwünscht.

**[0003]** Zusammensetzungen, die auf Blockcopolymeren mit polyvinylaromatischen Blöcken und hydrierten Polydienblöcken basieren, werden durch die gut bekannte Domänenstruktur, die sich durch Assoziation der polyvinylaromatischen Blöcke bildet, physikalisch quervernetzt. Als Folge davon können auf diesen physikalisch quervernetzten Blockcopolymeren basierenden Zusammensetzungen vorteilhaft als lösungsmittelfreie thermoplastische Zusammensetzungen oder als Lösungen mit hohem Feststoffgehalt verarbeitet werden.

**[0004]** Ein mit diesen Zusammensetzungen, die auf physikalisch quervernetzten Multiblockcopolymeren basieren, assoziierter Nachteil besteht darin, dass die Verwendungen dieser Zusammensetzungen stark beschränkt sind. Verwendungen der Zusammensetzungen können Klebstoffe, Dichtungsmassen, modifizierten Asphalt und zum Beispiel Ölgele umfassen. Die Domänenstruktur, die durch Assoziation der polyvinylaromatischen Blöcke gebildet wird, verliert ihre Unversehrtheit, wenn die Zusammensetzung über die Glasübergangstemperatur der polyvinylaromatischen Blöcke erwärmt wird. Als Folge davon ist die obere Betriebstemperatur der auf diesen physikalisch quervernetzten Multiblockcopolymeren basierenden Zusammensetzungen auf weniger als ungefähr 100°C beschränkt. Weiterhin verliert die durch Assoziation der polyvinylaromatischen Blöcke gebildete Domänenstruktur die Unversehrtheit, wenn die polyvinylaromatischen Blöcke mit einem Lösungsmittel oder einem kompatiblen Weichmacher weichgemacht werden. Als Folge davon werden die auf physikalisch quervernetzten Multiblockcopolymeren basierenden Zusammensetzungen in Gegenwart von Lösungsmitteln schwächer. Eine auf diesen Blockcopolymeren basierende Klebstoffzusammensetzung ist ebenfalls nicht zur Verwendung mit weichgemachtem Polyvinylchlorid (PVC)-Substraten geeignet, weil Weichmacher, wie zum Beispiel Dioctylphthalat (DOP), das typischerweise zum Weichmachen von PVC verwendet wird, in den Klebstoff wandert und den Klebstoff stark schwächt.

**[0005]** Es bestand daher schon seit langem ein Bedarf, der zwar wahrgenommen, aber nicht realisiert werden konnte, für einen auf quervernetzten Blockcopolymeren basierenden PSA, der eine Erhöhung der oberen Betriebstemperatur und eine verbesserte Lösungsmittelbeständigkeit bereitstellt. Es besteht ebenfalls ein Bedarf für einen PSA, der mit PVC, das mit DOP weichgemacht wurde, als Filmträger für Klebebänder, Etiketten und Abziehbilder, verwendet werden kann. Es besteht weiterhin ein Bedarf für Dichtungsmassen, die bei höheren Temperaturen aus einer Verbindungsstelle nicht herausrutschen. Es besteht weiterhin ein Bedarf für Ölgele, die bei höheren Temperaturen ihre Form beibehalten können. Es besteht weiterhin ein Bedarf für modifizierte Asphalte, die höhere Erweichungspunkte aufweisen.

**KURZE ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG**

**[0006]** In einer Ausführungsform stellt die vorliegende Erfindung eine Zusammensetzung bereit, umfassend ein mit Acetylacetonat quervernetztes funktionalisiertes Blockcopolymer. Das quervernetzte Blockcopolymer

weist eine verbesserte Lösungsmittelbeständigkeit und eine verbesserte Kohäsionsfestigkeit bei hohen Temperaturen auf. Das quervernetzte Blockcopolymer umfasst vorzugsweise ein Säure-funktionalisiertes hydriertes Blockcopolymer mit einer ABA- oder ähnlichen Struktur, worin der A Block mindestens 80 Gew.-% eines vinylaromatischen Kohlenwasserstoffs, vorzugsweise Styrol umfasst und worin der B Block mindestens 80 Gew.-% eines hydrierten konjugierten Diens, vorzugsweise Butadien, Isopren oder eine Mischung davon umfasst.

**[0007]** In einer anderen Ausführungsform stellt die vorliegende Erfindung eine Klebstoff-, Dichtungsmassen-, Ölge-, Asphaltzusammensetzung oder Wachs zusammensetzung bereit, die das Säure-funktionalisierte hydrierte Blockcopolymer umfasst.

#### AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

**[0008]** Die vorliegende Erfindung stellt im Allgemeinen funktionalisierte hydrierte mit Aluminiumacetylacetonat (AlAcAc) quervernetzte Blockcopolymere bereit. Die Copolymere werden typischerweise durch Pfropfen von Maleinsäureanhydrid (MA) auf das Blockcopolymer in einem Extruderpfropfverfahren hergestellt. Die auf das Copolymer gepfropften Säuregruppen bilden eine reaktive Stelle, die dann in einer Vernetzungsreaktion mit AlAcAc verwendbar ist. Haftklebstoffe, die mit AlAcAc quervernetzte Blockcopolymere umfassen, zeigen überraschend eine erhöhte Betriebstemperatur und eine verbesserte Lösungsmittelbeständigkeit. Die Klebstoffe können ebenfalls ein Schrumpfen eines mit DOP weichgemachten PVC-Film-Abziehbildes durch Alterung verhindern. Ölgele, modifizierte Asphalte und modifizierte Wachse, die die mit AlAcAc quervernetzten Blockcopolymere umfassen, zeigen überraschend einen sehr hohen Erweichungspunkt. Dichtungsmassen, die die mit AlAcAc quervernetzten Blockcopolymere umfassen, zeigen überraschend eine gute Beständigkeit gegen Absacken bei hohen Temperaturen.

**[0009]** Die Blockcopolymere weisen vor der Hydrierung sowohl ethylenische als auch/oder aromatische Ungesättigtheit auf und können durch Copolymerisieren von einem oder mehreren Olefinen, insbesondere einem Diolefin, mit einem oder mehreren alkenylaromatischen Kohlenwasserstoffmonomeren hergestellt werden. Die Copolymere können unter Verwendung anionischer Initiatoren oder Polymerisationskatalysatoren unter Verwendung von Hauptmasse-, Lösungs- oder Emulsionstechniken hergestellt werden.

**[0010]** Bei Verwendung von anionischen Lösungstechniken werden im Allgemeinen konjugierte Diolefinpolymere und Copolymere aus konjugierten Diolefinen und alkenylaromatischen Kohlenwasserstoffen hergestellt, indem das zu polymerisierende Monomer oder die zu polymerisierenden Monomere gleichzeitig oder aufeinander folgend mit einem anionischen Polymerisationsinitiator, wie zum Beispiel ein Metall der Gruppe IA des Periodensystems der Elemente oder dessen Alkyl, Amid-, Silanolat-, Naphthalid-, Biphenyl- oder Anthracenyl-derivat, in Kontakt gebracht wird oder werden. Es wird bevorzugt, ein Organoalkalimetall, wie zum Beispiel eine Natrium- oder Kaliumverbindung, in einem geeigneten Lösungsmittel bei einer Temperatur innerhalb des Bereichs von ungefähr  $-100^{\circ}\text{C}$  bis ungefähr  $200^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise bei einer Temperatur innerhalb des Bereichs von ungefähr  $0^{\circ}\text{C}$  bis ungefähr  $100^{\circ}\text{C}$  zu verwenden.

**[0011]** Besonders wirksame anionische Polymerisationsinitiatoren sind Organolithiumverbindungen mit der allgemeinen Formel:



worin R ein aliphatisches, cycloaliphatisches, aromatisches oder alkylsubstituiertes aromatisches Kohlenwasserstoffradikal mit 1 bis ungefähr 20 Kohlenstoffatomen ist, und n eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist.

**[0012]** Zur Herstellung der Blockcopolymere verwendbare konjugierte Diolefine umfassen 4 bis ungefähr 8 Kohlenstoffatome enthaltende konjugierte Diolefine, wie zum Beispiel 1,3-Butadien, 2-Methyl-1,3-butadien (Isopren), 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, 1,3-Pentadien, 1,3-Hexadien und dergleichen. Es können ebenfalls Mischungen derartiger konjugierter Diene verwendet werden. Das bevorzugte konjugierte Dien ist 1,3-Butadien.

**[0013]** Zur Herstellung der Blockcopolymere verwendbare alkenylaromatische Kohlenwasserstoffe umfassen vinylaromatische Verbindungen, wie zum Beispiel Styrol, verschiedene alkylsubstituierte Styrole, wie zum Beispiel p-Methylstyrol, p-tert-Butylstyrol und alpha-Methylstyrol, alkoxy-substituierte Styrole, Vinyl-naphthalin, alkylsubstituierte Vinyl-naphthaline und dergleichen. Der bevorzugte vinylaromatische Kohlenwasserstoff ist Styrol.

**[0014]** Jedes der inerten Kohlenwasserstofflösungsmittel, von dem aus dem Stand der Technik bekannt ist, das es zu Herstellung derartiger Polymere verwendbar ist, kann verwendet werden. Geeignete Lösungsmittel können insbesondere gerad- und verzweigt-kettige Kohlenwasserstoffe, wie zum Beispiel Pentan, Hexan, Heptan, Octan und dergleichen, sowie alkylsubstituierte Derivate davon; cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, wie zum Beispiel Cyclopentan, Cyclohexan, Cycloheptan und dergleichen, sowie alkylsubstituierte Derivate davon; aromatische und alkylsubstituierte aromatische Kohlenwasserstoffe, wie zum Beispiel Benzol, Naphthalin, Toluol, Xylol und dergleichen; hydrierte aromatische Kohlenwasserstoffe, wie zum Beispiel Tetralin, Decalin und dergleichen umfassen.

**[0015]** Die Polymere der vorliegenden Erfindung können hydriert sein, wie in dem U.S. Patent Reissue 27,145 offenbart ist, auf dessen Offenbarungsgehalt hier vollumfänglich Bezug genommen wird. Die Hydrierung dieser Polymere und Copolymere kann durch eine Vielzahl gut etablierter Verfahren, einschließlich der Hydrierung in Gegenwart derartiger Katalysatoren, wie zum Beispiel Raney Nickel, Edelmetalle, wie zum Beispiel Platin und dergleichen, lösliche Übergangsmetallkatalysatoren, wie in den U.S. Patenten 3,113,986 und 4,226,952, auf deren Offenbarungsgehalt hier vollumfänglich Bezug genommen wird, und Titankatalysatoren, wie in dem U.S. Patent 5,039,755, auf dessen Offenbarungsgehalt hier ebenfalls vollumfänglich Bezug genommen wird, ausgeführt werden. Die Hydrierung sollte mindestens ungefähr 50%, vorzugsweise mindestens 70%, bevorzugter mindestens 90% und besonders bevorzugt mindestens 99% der olefinischen Ungesättigtheit, die ursprünglich in dem Polydienblock vorhanden war, reduzieren. Die Hydrierung kann selektiv sein, wobei in diesem Fall die olefinische Ungesättigtheit von dem Polydienblock reduziert wird, während die aromatische Ungesättigtheit in dem polyvinylaromatischen Block im Wesentlichen nicht hydriert bleibt. Auf Wunsch kann die Hydrierung vollständig sein, wobei in diesem Fall sowohl die olefinische Ungesättigtheit als auch die aromatische Ungesättigtheit reduziert werden.

**[0016]** Blockcopolymere konjugierter Diene und vinylaromatischer Kohlenwasserstoffe umfassen alle, die elastomere Eigenschaften bei den Verwendungstemperaturen zeigen. Daher sollte der Polydienblock größtenteils amorph sein und keine übermäßige Kristallinität enthalten, die die Flexibilität stören würde. Bei Butadien sollte zum Beispiel der prozentuale Anteil der 1,2-Addition mehr als ungefähr 30% betragen, um nach Hydrierung eine Kristallinität zu vermeiden. Unterhalb einer 1,2-Addition von 30% ist die Kristallinität zu hoch, wobei ein Polymer erzeugt wird, das zur Verwendung in Klebstoffen, die auch bei Temperaturen von nur ungefähr 0°C funktionieren müssen, zu starr ist.

**[0017]** Als Vorläufer zu den funktionalisierten hydrierten Blockcopolymeren geeignete Blockcopolymere können variierende Strukturen aufweisen, die verschiedene Verhältnisse von konjugierten Dienem zu vinylaromatischen Kohlenwasserstoffen enthalten, einschließlich derjenigen, die bis zu ungefähr 60 Gew.-% vinylaromatischen Kohlenwasserstoff enthalten. Somit können Multiblockcopolymere verwendet werden, die linear oder radial, symmetrisch oder asymmetrisch sind und die Strukturen aufweisen, dargestellt durch die Formeln A-B, A-B-A, A-B-A-B, B-A-B,  $(AB)_{0,1,2,\dots}$ -BA und dergleichen, worin A ein Polymerblock eines vinylaromatischen Kohlenwasserstoffs oder ein konjugiertes Dien/vinylaromatischer Kohlenwasserstoff-sich verjüngendes Blockcopolymer ist, umfassend mindestens 80 Gew.-% des vinyl/aromatischen Kohlenwasserstoffs, und B ein Polymerblock eines konjugierten oder eines konjugierten Dien/vinyl/aromatischen-sich verjüngenden Copolymerblock ist, umfassend mindestens 80 Gew.-% des konjugierten Diens. Der A Block oder die A Blöcke setzen sich geeigneterweise aus 5 bis 60, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% des Copolymers zusammen. Derartige Blöcke weisen geeigneterweise ein zahlengemittelttes Molekulargewicht von 2.000 bis 115.000, bis vorzugsweise 4.000 bis 60.000 auf. Der B Block oder die B Blöcke weisen geeigneterweise ein zahlengemittelttes Molekulargewicht von 20.000 bis 450.000 auf. Das Blockcopolymer ist vorzugsweise ein Triblock mit der A-B-A-Struktur, bevorzugter ein ABA-Blockcopolymer mit Polystyrolendblöcken.

**[0018]** Die Blockcopolymere können durch alle gut bekannten Blockpolymerisations- oder Copolymerisationsverfahren hergestellt werden, einschließlich der gut bekannten sequentiellen Addition von Monomertechniken, der inkrementellen Addition der Monomertechnik oder Kopplungstechnik, wie zum Beispiel in den U.S. Patenten mit den Nummern 3,251,905; 3,390,207; 3,598,887 und 4,219,627, auf deren Offenbarungsgehalt hier vollumfänglich Bezug genommen wird, erläutert ist.

**[0019]** Das Säure-funktionalisierte Blockcopolymer kann durch Umsetzen einer Säureeinheit oder deren Derivat durch Pfropfen auf das hydrierte Blockcopolymer über eine durch freie Radikale initiierte Reaktion hergestellt werden. Geeignete Monomere, die gepfropft werden können, umfassen ungesättigte Mono- und Polycarbonsäuren und Anhydride, die ungefähr 3 bis ungefähr 10 Kohlenstoffatome enthalten. Beispiele derartiger Monomere sind Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Acrylsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid und Citraconsäureanhydrid. Das bevorzugte Propfmonomer ist Maleinsäureanhydrid. Das gepfropfte Po-

lymer wird normalerweise 0,1 bis 10, vorzugsweise 0,2 bis 5 Gew.-% gepropftes Monomer enthalten.

**[0020]** Die Pfpfreaktion kann in Lösung oder durch Mischen des Grundblockcopolymers und des Säure/Anhydridmonomers in der Schmelze in Gegenwart eines freien radikalischen Initiators ausgeführt werden. Offenbarungen für derartige Verfahren werden für Lösungsverfahren in den U.S. Patenten mit den Nummern 4,033,888; 4,077,893 und 4,670,173 und für Mischverfahren in der Schmelze in den U.S. Patenten mit den Nummern 4,427,828; 4,578,429; 4,628,072 und 4,657,971, auf deren Offenbarungsgehalt hier vollumfänglich Bezug genommen wird, gefunden.

**[0021]** Die vorstehend beschriebenen Polymere können leicht durch die vorstehend ausgeführten Verfahren hergestellt werden. Jedoch sind geeignete Polymere von jeder der KRATON Polymergesellschaften kommerziell erhältlich. Bevorzugte Blockcopolymere, die handelsüblich sind, sind KRATON® G1652, KRATON® G1657, KRATON® G1726, KRATON® FG1901 und KRATON® FG1924.

**[0022]** Es wird angenommen, dass die hier beschriebenen quervernetzten Zusammensetzungen in einem großen Bereich von Anwendungen Verwendung finden, in dem die duroplastischen Eigenschaften dieser Zusammensetzungen erforderlich sind. Beispiele umfassen Anwendungen in Klebstoffen, einschließlich Haftklebstoffen für Klebebänder und Etiketten, Kontaktklebstoffen, Laminierklebstoffen und Montageklebstoffen, die bei erhöhten Temperaturen eine verbesserte Lastaufnahmefähigkeit aufweisen, in Dichtungsmassen, die bei erhöhten Temperaturen eine bessere Beständigkeit gegen Herausrutschen aufweisen, in Ölgelen, die bei höheren Temperaturen ihre Integrität bewahren, in Mischungen mit Asphalt für Dachabdeckungsprodukte und wasserfeste Folien, die bei höheren Temperaturen ohne Nachgeben an schrägen Oberflächen verwendet werden können, und in Mischungen mit Wachs zur Verwendung in nicht tropfenden Kerzen oder in Beschichtungen, die auf schrägen Oberflächen an ihrem Platz bleiben.

**[0023]** Zusammensetzungen, die auf Säure-funktionalisierten mit AlAcAc quervernetzten Blockcopolymeren basieren, können gemischt und als Lösung in einem Lösungsmittel verwendet werden. Die Multiblockcopolymere können in einer Lösungsmittelmischung gelöst werden, die zum Großteil ein Kohlenwasserstofflösungsmittel, wie zum Beispiel Toluol und eine kleinere Menge eines polaren Lösungsmittels enthält, wie zum Beispiel ein Keton, einen Ester oder einen Alkohol. Die Menge an polarem Lösungsmittel hängt von dem speziellen gewählten polaren Lösungsmittel und der Struktur des in der Formulierung verwendeten speziellen Polymers ab. Jedoch liegt die Menge an polarem Lösungsmittel, das in der Mischung verwendet wird, normalerweise zwischen ungefähr 10 und ungefähr 50 Gew.-% der Lösungsmittelmischung.

**[0024]** Aluminiumacetylacetonat (AlAcAc) ist ein Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 194°C und es wird vorzugsweise in einem Kohlenwasserstofflösungsmittel, wie zum Beispiel Toluol gelöst. Jedoch wird AlAcAc vorzugsweise in einer Mischung von Lösungsmitteln, wie zum Beispiel eine Mischung aus Toluol und Isopropylacetat (iPac) gelöst. Vorzugsweise werden ungefähr 10 Gew.-% bis ungefähr 25 Gew.-% festes AlAcAc, bevorzugter mindestens 10 Gew.-% in der Mischung aus Toluol und iPac gelöst. Die Mischung aus Toluol und iPac weist vorzugsweise ein Verhältnis von Toluol und iPac von 50:50 in Gewichtsprozent und bevorzugter ein Verhältnis Toluol und iPac von 75:25 in Gewichtsprozent auf.

**[0025]** Die Copolymerlösung und AlAcAc-Lösung werden dann in den richtigen Anteilen unmittelbar vor der Verwendung der Zusammensetzung gemischt. Aluminiumacetylacetonat ist in einer Konzentration von ungefähr 0,2 Gew.-% bis ungefähr 10 Gew.-% des Blockcopolymers vorhanden. Die zwei Bestandteile werden vorzugsweise unmittelbar vor der Verwendung gemischt, weil die Härtingsreaktion zwischen dem Säure-funktionalisierten Blockcopolymer und AlAcAc bei Raumtemperatur stattfindet. Alternativ dazu kann 2,4-Pentadion als Teil des Lösungsmittelsystems zur Hemmung der Härtingsreaktion enthalten sein.

**[0026]** Nach dem Mischen und Verwenden der Lösung lässt man die Lösungsmittel verdampfen und die Vernetzungsreaktion fortschreiten. Die Vernetzungsreaktion beginnt, wenn die Lösungen gemischt werden, jedoch kann eine vollständige Härtung in Abhängigkeit von den Härtingsbedingungen mehrere Stunden bis mehrere Wochen dauern.

**[0027]** Alternativ dazu können Zusammensetzungen, die auf Säure-funktionalisierten mit AlAcAc quervernetzten Blockcopolymeren basieren, gemischt und als eine lösungsmittelfreie Schmelzmasse aufgetragen werden. Typischerweise werden alle Bestandteile mit Ausnahme von AlAcAc unter Verwendung eines geeigneten Mischers gemischt und dann wird das AlAcAc unmittelbar vor der Verwendung zugegeben. Die Mischtemperaturen sollten hoch genug sein, um Gelbildung während des Mischens zu verhindern, und nach der Zugabe von AlAcAc sollte die Schmelzmasse vor der Verwendung nicht Abkühlen, da sonst die Schmelzmasse geliert.

Die Schmelzmasse wird typischerweise in einem Hochscherungsmischer während ungefähr 1 bis 3 Stunden bei ungefähr 100 bis ungefähr 200°C gemischt. Nach dem Erhalten einer homogenen Mischung wird AlAcAc zugegeben und das Mischen wird während mindestens ungefähr 10 Minuten fortgesetzt, bevor die Schmelzmasse verwendet wird.

**[0028]** Bestandteile zusätzlich zu dem Polymer, Vernetzungsmittel und Lösungsmittel können zur Herstellung von Zusammensetzungen mit einer geeigneten Kombination von Eigenschaften, wie zum Beispiel Adhäsion, Kohäsion, Haltbarkeit, geringe Kosten, usw. für eine spezielle Verwendung verwendet werden. Somit können geeignete Formulierungen Kombinationen aus zum Beispiel Zusatzstoffen, Harzen, Weichmachern, Füllstoffen und Stabilisatoren enthalten.

**[0029]** Harze und Weichmacher können in vielen Klebstoff-, Dichtungsmasse- und Beschichtungsformulierungen zur Verleihung von Adhäsion und zur Entwicklung der geeigneten mechanischen und viskoelastischen Eigenschaften verwendet werden. Ein spezielles Harz oder Weichmacher kann thermodynamisch mehr mit dem A Block oder mit dem B Block des Polymers kompatibel sein. Harze, die mit dem A Block kompatibel sind, werden als Endblockharze bezeichnet. Endblockharze machen die Zusammensetzungen im Allgemeinen starrer. Harze, die mit dem B Block kompatibel sind, werden als Mittelblockharze bezeichnet. Mittelblockharze machen die Zusammensetzungen im Allgemeinen klebrig und werden daher als Harze zur Erhöhung der Klebrigkeit bezeichnet. Weichmacher, die mit dem B Block kompatibel sind, werden häufig zum Weichmachen der Zusammensetzung verwendet. Weichmacher, die mit dem A Block kompatibel sind, werden im Allgemeinen nicht verwendet, weil sie die Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) des A Blocks verringern.

**[0030]** Harze sind Kohlenwasserstoffpolymere mit einem niedrigen Molekulargewicht, wobei sie im Allgemeinen Molekulargewichte zwischen ungefähr 500 und 5.000 aufweisen. Obwohl Harze Flüssigkeiten sein können, sind die meisten spröde Feststoffe, die entsprechend der Bestimmung durch das ASTM Verfahren E 28 durch einen Ring- und Kugelerweichungspunkt charakterisiert sind. Besonders übliche verwendete Harze weisen Erweichungspunkte zwischen ungefähr 80 und 140°C auf. Mittelblockharze sind normalerweise aliphatisch, cycloaliphatisch oder aromatisch modifizierte aliphatische Polymere.

**[0031]** Mittelblockharze können in Formulierungen mit bis zu ungefähr 70 Gew.-% der Zusammensetzung verwendet werden. Beispiele typischer Mittelblockharze von Hercules, Inc umfassen PICCOTAC, HERCOTAC, REGALREZ, REGALITE, PICCOLYTE und FORAL. PICCOTAC Harze sind aliphatisch. HERCOTAC Harze sind aromatisch modifizierte aliphatische Harze. REGALREZ und REGALITE Harze sind hydrierte Aromaten. PICCOLYTE Harze sind Polyterpene und FORAL Harze sind Harzester.

**[0032]** Endblockharze sind hoch aromatische Polymere und können in Formulierungen mit bis zu ungefähr 40 Gew.-% der Zusammensetzung verwendet werden. Beispiele typischer Endblockharze von Hercules, Inc. umfassen PICCO, ENDEX, KRISTALEX und PICCOTEX. PICCO Harze werden durch Polymerisation eines Aromatenstromes hergestellt. ENDEX, KRISTALEX und PICCOTEX werden aus reinen Monomeren, wie zum Beispiel Styrol, alpha-Methylstyrol und Vinyltoluol hergestellt.

**[0033]** Mittelblockweichmacher können flüssige Harze oder synthetische Öle, wie Polybutene sein, jedoch sind die besonders üblichen Mittelblockweichmacher Gummi-kompoundierende Öle. Diese Öle mit geringem aromatischen Gehalt sind aus dem Stand der Technik gut bekannt und umfassen sowohl Öle mit hohem Sättigungsgehalt als auch naphthenische Öle. Bevorzugte Öle sind naphthenische Verfahrensöle, wie SHELL-FLEX Öle von Shell und die hoch gesättigten Mineralöle, wie die TUFFLO Öle von Arco und die DRAKEOL Öle von Penreco. In Klebstoffen und Dichtungsmassen kann Öl bis zu ungefähr 30 Gew.-% verwendet werden. In Ölgelen kann Öl soviel wie ungefähr 95 Gew.-% der Zusammensetzung ausmachen.

**[0034]** In der vorliegenden Erfindung verwendbare Asphalte werden auf der Grundlage ihrer Kompatibilität mit dem Polymer ausgewählt, um zu verhindern, dass sich die Polymerphase von der Mischung trennt. Im Allgemeinen sind bevorzugte Asphalte Destillationsasphalte, nicht geblasene Asphalte, insbesondere diejenigen, die von naphthenischen Rohölen stammen. Für weiche Produkte kann ein Asphalt mit einem Eindringungsvermögen von ungefähr 150 verwendet werden. Für härtere Produkte können Asphalte mit einem Eindringungsvermögen von nur ungefähr 10 verwendet werden. Geblasene Asphalte können verwendet werden, jedoch muss aufmerksamer die Kompatibilität zwischen dem Polymer und dem Asphalt betrachtet werden. Niedrige Asphaltgehalte können als Formulierungsbestandteil in Klebstoffen und Dichtungsmassen verwendet werden. Für Produkte, wie wasserfeste Folien und Dichtungsmassen für Straßenrisse kann der Asphalt bis zu 95 Gew.-% der Zusammensetzung umfassen.

**[0035]** Geeignete Wachse können Petroleumwachse, sowohl Paraffin als auch mikrokristalline Wachse, wie zum Beispiel SHELLWAX und SHELLMAX-Wachse von SHELL, synthetische Wachse, Polyethylen und Polypropylen mit niedrigem Molekulargewicht und natürlich vorkommende Wachse umfassen. Als Bestandteil eines Heißschmelzverpackungsklebstoffs kann das Wachs bis zu ungefähr 90 Gew.-% der Zusammensetzung umfassen. Als Sperrschicht kann das Wachs bis zu ungefähr 95 Gew.-% der Zusammensetzung umfassen.

**[0036]** Verschiedene Arten von Füllstoffen und Pigmente können ebenfalls in den Formulierungen enthalten sein. Dies trifft insbesondere auf Dichtungsmassen für den Außenbereich zu, in denen Füllstoffe nicht nur zur Erzeugung der gewünschten optischen Wirkung, sondern ebenfalls zur Verbesserung der Witterungsbeständigkeit der Dichtungsmasse zugegeben werden. Geeignete Füllstoffe umfassen Calciumcarbonat, Tone, Talk, Siliziumdioxid, Zinkoxid, Titandioxid und dergleichen. Die zugegebene Menge an Füllstoff kann im Bereich von bis zu ungefähr 65 Gew.-% der Zusammensetzung liegen, in Abhängigkeit von der Art des Füllstoffs und der Verwendung, für die die Zusammensetzung bestimmt ist.

**[0037]** Stabilisatoren können zum Schutz der Zusammensetzungen gegen Abbau aufgrund von Wärme, Sauerstoff, Ozon oder ultraviolettem (UV) Licht zugegeben werden. Primäre Antioxidantien umfassen sterisch gehinderte Phenole, wie zum Beispiel butyliertes Hydroxytoluol. Sekundäre Antioxidantien, wie zum Beispiel Phosphite, wie Trisnonylphenylphosphit oder Thioether können ebenfalls verwendet werden. Verschiedene andere Stabilisatoren, wie zum Beispiel UV-Absorptionsmittel und Lichtstabilisatoren sterisch gehinderter Amine können zum Schutz gegen UV Abbau zugegeben werden. Die Menge an zugegebenem Stabilisator beträgt normalerweise weniger als ungefähr 1 Gew.-%. Jedoch können bei Anwendungen, die eine sehr lange Haltbarkeit erfordern, Stabilisatoren bis zu ungefähr 6 Gew.-% zugegeben werden.

**[0038]** Die vorliegende Erfindung wird weiterhin durch die folgenden nicht beschränkenden Beispiele, die in den nachstehend diskutierten Tabellen 1–19 zusammengefasst sind, erläutert. Die maleinierten Blockcopolymere sind in der Tabelle 1 beschrieben und die gemessene Lösungsviskosität wird in Tabelle 2 berichtet. Die bekannte Zusammensetzung anderer in den Beispielen gekennzeichnete kommerzieller Produkte ist in Tabelle 19 gezeigt.

Tabelle 1

Charakterisierung von mit Maleinsäureanhydrid gepfropften Polymeren

<u>Grundpolymer zum Pfropfen</u>						
<u>Polymer</u>	<u>KRATON</u>	<u>Gew.-</u> <u>% S</u>	<u>Kopplungs-</u> <u>wirksamkeit</u> <u>%</u>	<u>Status</u>	<u>Gebunden</u> <u>MA Gew.-</u> <u>%</u>	<u>Farbe</u>
KRATON	G1657	13	65	kommerziell	1,0	sehr
FG1924						blassgelb
GRP 6627	G1657	13	65	Probe	2,0	gelb
KRATON	G1652	30	100	kommerziell	1,5	blassgelb
FG1901						
Run B22	G1726	30	30	Probe	2,0	gelb

Tabelle 2

## Lösungsviskosität von MA-funktionalisierten KRATON G Polymeren

<u>Lösungsmittelzusammensetzung, Gew.-%</u>			
Toluol	100	75	100
Isopropylacetat		25	25
Polymerkonzentration, Gew.-%	15	15	25
<u>Polymer</u>	<u>Brookfield Viskosität, @ 25 °C, Zenti-</u>		
	<u>poise</u>		
KRATON G1657	450	395	
KRATON FG1924	167	335	
	0		
GRP 6627	431	350	
	0		
KRATON G1652	120	165	
KRATON FG1901	445	125	
KRATON G1726		205	230
Run B22		715	320

## BEISPIEL 1:

**[0039]** Vier Haftklebstoffproben wurden zur Bestimmung der Wirkung der Vernetzung verschiedener KRATON® G Polymere mit AlAcAc hergestellt, wie in Tabelle 3 aufgelistet ist. In jeder Probe wurde eine Lösung des Klebstoffs (gemäß den in der Tabelle 3 gezeigten Konzentrationen) mit allem, abgesehen von AlAcAc, mit 40 Gew.-% in einer 72/25 Mischung aus Toluol und iPac hergestellt. Eine Lösung von AlAcAc mit 10 Gew.-% wurde in einer 72/25 Mischung aus Toluol und iPac hergestellt. Unmittelbar vor dem Gießen der Filme wurde die AlAcAc-Lösung in die Klebstofflösung gemischt. Dann wurden die Filme gegossen. Das Lösungsmittel wurde während 1 Stunde in den Abzug verdampft und die Proben wurden normalerweise während 10 Minuten bei 180°C ausgeheizt. Die Filme wurden mindestens während 16 Stunden bei 25°C gelagert, bevor sie getestet wurden. Die PSA-Filmdicke betrug typischerweise 35 bis 50 Mikrometer.

**[0040]** Die zwei wichtigsten Tests zum Zeigen, ob das Polymer quervernetzt wurde, sind der SAFT an Mylar und das in Toluol getränkte Gel. Bei dem Scherhaftungsversagenstemperaturtest (SAFT) wird eine mit 25 mal 25 Millimeter überlappende Verbindung des PSA auf Mylar auf ein anderes Stück Mylar hergestellt. Ein Stück der Überlappungsscherprobe wird in einem Ofen befestigt und ein Stück von 500 g wird an dem anderen Stück angebracht. Die Temperatur des Ofens wird mit einer Geschwindigkeit von 22°C Pro Stunde erhöht. Die SAFT ist die Temperatur, bei der der Klebstoff nicht länger die Last tragen kann und somit das Gewicht herunterfällt. Die Quervernetzung des Polymers im PSA verursacht im Allgemeinen eine Zunahme der SAFT. Bei dem Test des in Toluol getränkten Gels wird ein Stück PSA mit ungefähr 25 mal 25 mm lediglich in Toluol getränkt. Löst sich der Klebstoff auf, so ist er nicht vernetzt. Wenn er quellt aber sich nicht löst, so ist er vernetzt.

**[0041]** Wie in Tabelle 3 gezeigt ist, versagte der die nicht Säure-funktionalisierten Polymere, KRATON® G1652 und KRATON® G1657, enthaltende PSA bei 90°C beziehungsweise 66°C in dem SAFT-Test und löste sich bei bloßem Tränken in Toluol auf, was darauf hinweist, dass die nicht Säure-funktionalisierten Polymere nicht quervernetzt waren. Im Gegensatz dazu ergaben beide auf den Säure-funktionalisierten Polymeren basierende Klebstoffe höhere SAFT-Werte als diejenigen ihrer nicht funktionalisierten Vorläufer und deutlich oberhalb der Tg der Polystyrolendblöcke auf den Polymeren und beim Tränken in Toluol quellten beide, jedoch lösten sie sich nicht auf. Dies weist darauf hin, dass beide Polymere durch als AlAcAc quervernetzt wurden.



**[0042]** Tabelle 3 erläutert ebenfalls die Zeitdauer der PSA-Lösung zur Gelbildung. Nachdem das AlAcAc zu der Klebstofflösung gegeben war, wurden die Flaschen oben auf der Bank stehen gelassen und ihre Viskositäten wurden periodisch durch Neigen der Flaschen kontrolliert. Es wurde überraschend festgestellt, dass der GRP 6627 enthaltende Klebstoff ungefähr 2 Stunden nach Zugabe von AlAcAc gelierte und dass der KRATON® FG1901 enthaltende Klebstoff ungefähr 2 Tage nach Zugabe von AlAcAc gelierte. Dies weist darauf hin, dass die Vernetzungsreaktion sogar bei Raumtemperatur voranschreitet, was darauf schließen lässt, dass ein Ausheizen der Filme nach dem Gießen der Klebstofflösungen nicht notwendig sein müsste.

Tabelle 3

## Quervernetzung von maleiniertem KRATON G mit AlAcAc

<u>Zusammensetzung, Gew.-%</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
KRATON G1652	30,0			
KRATON FG1901		30,0		
KRATON G1657			30,0	
GRP 6627				30,0
REGALREZ 1085	52,2	52,2	54,5	54,5
DRAKEOL 34	17,8	17,8	15,5	15,5
Aluminiumacetylacetonat	0,45	0,45		0,45
PSA-Lösung, Zeit zur Gelbildung, h	-	48	-	2
<u>Eigenschaften<sup>a</sup></u>				
Rollkugellebbarkeit, cm	3	4	1	4
Polykensonadenlebarkeit, kg	1,3	1,2	1,6	1,0
Schlingenelebarkeit, oz/in	90	40	186	80
180° Abschälung, pli	1,3	1,1	4,4	1,5
HP an Stahl (0,5 x 0,5", 2 kg), min	15	20	20	40
SAFT (1 x 1", 0,5 kg), °C	90	135	66	120
In Toluol getränktes Gel	keines	gut <sup>b</sup>	keines	gut <sup>b</sup>

a) Auf Mylar gegossene Klebstoffe, 10 Minuten ausgeheizt bei 180°C.

b) In Toluol gequollenes Gel blieb auf Mylar als gutes, glattes, schwammiges Gel zurück.

## BEISPIEL 2:

**[0043]** Vier PSA-Proben wurden gemäß dem Verfahren von BEISPIEL 1 hergestellt, um die Wirkung der Vernetzung des KRATON® FG1924 Polymers mit AlAcAc zu bestimmen. Tabelle 4 zeigt die Wirkung der AlAcAc-Konzentration in einer auf KRATON® FG1924 basierenden Formulierung. Die Ergebnisse zeigen, dass 0,2 Gew.-% AlAcAc eine Vernetzung ergibt, die ausreicht, um die SAFT um 13°C zu erhöhen und den Klebstoff in Toluol unlöslich zu machen. Die Ergebnisse zeigen ebenfalls, dass die SAFT sich mit zunehmender AlAcAc-Konzentration weiter erhöht, wobei sie sich für den 1,0 Gew.-% AlAcAc enthaltenden PSA um fast 30°C erhöht.

## BEISPIEL 3:

**[0044]** Sieben Proben wurden gemäß BEISPIEL 1 hergestellt, um die Wirkung der Härtingsbedingungen auf das mit AlAcAc quervernetzte KRATON® FG1924 Polymer zu bestimmen. Tabelle 5 zeigt die Eigenschaften von zwei Sätzen von Klebstoffen, ein Satz, der 0,2 Gew.-% AlAcAc enthielt, und der andere, der 1,0 Gew.-% AlAcAc enthielt, ausgehärtet bei 25°C, 80°C und 180°C.

**[0045]** Die Ergebnisse des Tränkens des Klebstoffs in Toluol zeigen, dass beide Sätze von Klebstoffen bei allen drei Temperaturen vernetzten. Es wurde jedoch qualitativ beurteilt, dass die Gelstruktur, die sich beim Ausheizen der Proben bei 180°C bildete, eine bessere Vollständigkeit aufwies als beim Ausheizen bei 80°C oder wenn man nur bei 25°C aushärten ließ. Beide bei 25°C gehärteten Proben zeigten gegenüber der nicht vernetzten Kontrolle eine Zunahme der SAFT auf Mylar von ungefähr 30°C. Die bei 80°C und 180°C gehärteten Proben zeigten überraschend keine weitere Zunahme der SAFT auf Mylar oder sie nahmen im Vergleich zu den bei 25°C gehärteten Proben sogar ab. Die Ergebnisse lassen darauf schließen, dass die Temperatur, bei der der Klebstoff aushärtet, nicht besonders entscheidend ist.

#### BEISPIEL 4:

**[0046]** Fünf Proben, die ähnlich zu Beispiel 4 waren, wurden hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Proben unter Verwendung von REGALITE R91 anstelle von REGALREZ 1085 hergestellt wurden. Tabelle 6 zeigt die Ergebnisse. Die Ergebnisse zeigen, dass die Klebstofflösung unter Verwendung von 1 Gew.-% AlAcAc innerhalb 2 Stunden nach Untermischen von AlAcAc gelierte. Bei niedrigeren AlAcAc-Gehalten sind die Gelbildungszeiten länger, jedoch gelierte die Klebstofflösung sogar mit nur 0,1 Gew.-% AlAcAc in ungefähr 1 Woche. Das Gelieren der Lösungen bedeutet, dass die Vernetzungsreaktion sogar bei Raumtemperatur stattfindet. Es könnte daher erwartet werden, dass die Klebstoffeigenschaften sich mit der Zeit verändern. Um dies zu überprüfen wurde die SAFT periodisch über bis zu drei Wochen nach dem Gießen der Filme gemessen. Die Ergebnisse zeigen, dass sich die SAFT tatsächlich weiterhin erhöht. Je höher die Konzentration des AlAcAc ist, desto höher ist die letztendliche SAFT.

Tabelle 4

#### Quervernetzung von KRATON FG1924 mit AlAcAc

<u>Zusammensetzung, Gew.-%</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
KRATON FG1924	30,0	30,0	30,0	30,0
REGALREZ 1085	54,4	54,4	54,4	54,4
DRAKEOL 34	15,5	15,5	15,5	15,5
Aluminiumacetylacetonat		0,2	0,5	1,0
<u>Eigenschaften<sup>a</sup></u>				
Rollkugellebbarkeit, cm	1,6	2,7	3,0	2,3
Polykensonkenlebbarkeit, kg	1,6	1,2	0,85	0,95
Schlingenlebbarkeit, oz/in	114	98	92	90
180° Abschälung, pli	3,4	3,1	2,8	2,7
HP an Stahl (0,5 x 0,5", 2 kg), min	1800	420	97	32
HP an Stahl (1 x 1", 2 kg), min	>400	>4000	>4000	2600
	0			
SAFT (1 x 1", 0,5 kg), °C	70	83 <sup>b</sup>	84 <sup>b</sup>	97 <sup>b</sup>
In Toluol getränktes Gel	keines	gut <sup>c</sup>	krümelig <sup>d</sup>	zusammenhängend <sup>e</sup>

a) Auf Mylar gegossene Klebstoffe, 10 Minuten ausgeheizt @ 180°C. Filme wurden vor dem Testen 3 Tage bei CTCH gealtert. Filme für SAFT und Gel wurden 6 Tage bei CTCH gealtert.

b) Versagen der SAFT-Tests durch Kriechen, der Test maß deshalb die Kriechgeschwindigkeit, nicht den Erweichungspunkt.

c) In Toluol gequollenes Gel blieb auf Mylar als gutes, glattes, schwammiges Gel zurück.

d) In Toluol gequollenes Gel fiel von Mylar ab und fiel in Stücke.

e) In Toluol gequollenes Gel fiel von Mylar ab, blieb jedoch als gequollener, glänzender Film unversehrt.

Tabelle 5

Quervernetzung von KRATON FG1924 mit AlAcAc- Wirkung der Härtingsbedingungen

<u>Zusammensetzung,</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>=</u>	<u>=</u>	<u>=</u>
<u>Gew.-%</u>							
KRATON FG1924	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
REGALREZ 1085	54,4	54,4	54,4	54,4	54,4	54,4	54,4
DRAKEOL 34	15,5	15,5	15,5	15,5	15,5	15,5	15,5
Aluminiumacetyl- acetonat		0,2	1,0	0,2	1,0	0,2	1,0
Härtingsbedingung	a	a	a	b		c	
<u>Eigenschaften<sup>d</sup></u>							
Rollkugelleblichkeit, cm	1,6	2,0	2,6	1,2	2,2	1,7	2,3
Polykenson- kleblichkeit, kg	1,5	1,1	0,9	1,7	1,2	1,8	1,7
Schlingenkleebrigkeit, oz/in	95	101	65	111	69	122	104
180° Abschälung, pli	3,7	3,1	3,0	3,6	3,0	3,6	3,0
HP an Stahl (0,5 x 0,5", 2 kg), min	59	44	31	44	44	86	132
SAFT (1 x 1", 0,5 kg), °C	69	97	100	86	94	69	102
In Toluol getränktes Gel	keines	geringfügig	Pusteln	geringfügig	Pusteln	gut <sup>c</sup>	gut <sup>c</sup>

a. 16 Stunden gehärtet @ 25°C, b. 10 Minuten gehärtet @ 80°C. c. 10 Minuten gehärtet @ 180°C.

d. Die Klebstoffe wurde auf Mylar gegossen und unter den Bedingungen a, b oder c gehärtet.

c. In Toluol gequollenes Gel blieb auf Mylar als gutes, glattes, schwammiges Gel zurück.

**[0047]** Die Tabellen 6, 7 und 8 vergleichen die Ergebnisse der Härtingsexperimente unter Verwendung des KRATON® FG1924 Polymers (maleiniertes KRATON® G1657 Polymer), Run B22 (maleiniertes KRATON® G1726 Polymer) und KRATON® FG1901 Polymer (maleiniertes KRATON® G1652 Polymer). Das allgemeine Verhaltensmuster war für alle drei Polymere näherungsweise in dem Sinne dasselbe, dass 0,2 Gew.-% AlAcAc die minimale Menge war, um die Klebstoffe zu dem Punkt zu vernetzen, bei dem sie sich nicht beim Tränken in Toluol nicht vollständig auflösen. Bei dem FG1924 und B22 Polymer erhöhte sich die SAFT weiterhin über eine Zeitdauer von drei Wochen, während bei FG1901 die Vernetzungsreaktion innerhalb einer Woche beendet zu sein schien.

Tabelle 6

## Quervernetzung von KRATON FG1924 mit AlAcAc

<u>Zusammensetzung, Gew.-%</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
KRATON FG1924	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
REGALITE R91	54,4	54,4	54,4	54,4	54,4
DRAKEOL 34	15,5	15,5	15,5	15,5	15,5
Aluminiumacetylacetonat		0,1	0,2	0,5	1,0
PSA-Lösung, Zeit zur Gelbildung, h	-	192	18	3,5	2
<u>Eigenschaften<sup>a</sup></u>					
Rollkugellebbarkeit, cm	4,2	2,6	2,4	2,4	3,1
Polykondensatlebarkeit, kg	0,87	1,3	1,1	1,0	1,1
Schlingenlebarkeit, oz/in	75	93	73	62	73
180° Abschälung, pli	2,4	3,0	2,4	2,1	2,3
HP an Stahl (0,5 x 0,5", 1 kg), min	>4000	>4000	>4000	>4000	>4000
In Toluol getränktes Gel	nein	nein	ja	ja	ja
<u>SAFT (1 x 1", 0,5 kg), °C</u>					
0 Tage	59	49	76	77	77
1 Tag	61	62	71	81	88
5 Tage	64	71	79	83	94
1 Woche	67	74	83	87	104
2 Wochen	71	79	86	88	112
3 Wochen	74	82	88	91	119

a) Auf Mylar gegossene Klebstoffe, 10 Minuten ausgeheizt @ 180°C, gelagert bei CTCH.

## BEISPIEL 5:

**[0048]** Es wurden die Gebrauchsdauern der Formulierungen der BEISPIELE 4 untersucht. Es ist etwas schwer die Gelbildung zu definieren und qualitativ nachzuweisen, weil die Gele anfangs ziemlich weich sind und nur eine eingeschränkte Unversehrtheit aufweisen. Daher wurde die Brookfield-Viskosität mit den Klebstoffen in den Tabellen 6, 7 und 8 zu verschiedenen Zeiten nach der Zugabe von AlAcAc zu den Lösungen mit 40 Gew.-% Feststoffen in einem 75/25 w/w Verhältnis von Toluol/Isopropylacetat gemessen. Die in Tabelle 9 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass die Polymere mit höherem MW, KRATON® FG1924 und FG1901 tatsächlich innerhalb von ein bis zwei Tagen bei den höheren AlAcAc-Konzentrationen gelieren. Bei den niedrigeren AlAcAc-Konzentrationen nahm die Viskosität anfangs zu, blieb jedoch dann über die Zeitdauer von drei Wochen konstant. Das maleinierte G1726 mit geringerem MW weist bei diesen Feststoffgehalten eine sehr geringe Viskosität auf und selbst nach 3 Wochen war bei der höchsten AlAcAc-Konzentration keine Viskositätszunahme messbar.

## BEISPIEL 6:

**[0049]** Eine Probe, umfassend eine Lösung mit 40 Gew.-% Feststoffen des auf KRATON® FG1924 basierenden PSA in einem Lösungsmittel mit 75/25 Toluol/Isopropylacetat, wurde zur Bestimmung, ob eine Gelbildung durch Zugabe von 2,4-Pentandione im Überschuss zu einer Klebstofflösung verhindert werden kann, hergestellt. Die Lösung ohne Zugabe von 2,4-Pentandion wurde in ungefähr drei Stunden nach Zugabe von 0,2 Gew.-% AlAcAc ein weiches Gel. Wie in Tabelle 10 gezeigt ist, verzögerte die Zugabe von 0,2 Gew.-% 2,4-Pentandion vor der Zugabe von 0,2 Gew.-% AlAcAc zu der Lösung die Gelbildung um ungefähr 1 Woche und 0,5 Gew.-% 2,4-Pentandion verhinderte die Gelbildung über 2 Wochen lang.

## VERGLEICHBSBEISPIEL 1:

**[0050]** Es wurde ein Experiment zum Vergleich von  $\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_4$ ,  $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_3$ ,  $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_2$  und  $\text{Na}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_1$  ( $\text{ZnAcAc}$  und  $\text{NaAcAc}$  sind nur als Hydrat erhältlich) als Vernetzungsmittel für ein maleiniertes KRATON® G Polymer geplant. Alle vier dieser Acetylacetonatvernetzungsmittel sind Feststoffe und daher war es notwendig, sie in einem Lösungsmittel zu lösen, das ebenfalls das Polymer, das Harz und das Öl lösen würde. Für  $\text{ZnAcAc}$  oder  $\text{NaAcAc}$  konnte kein geeignetes Lösungsmittel gefunden werden, so dass sie nicht getestet werden konnten. Bei 10 Gew.-% waren sie in Tetrahydrofuran, Methylethylketon, Aceton, Isopropylacetat, Toluol, Methanol und Mischungen aus Toluol mit Isopropylacetat oder Methanol unlöslich. Die Ergebnisse in Tabelle 11 zeigen, dass  $\text{ZrAcAc}$  zu einer gewissen Verbesserung in der SAFT führt. Jedoch zeigt der Vergleich dieser Ergebnisse mit den Ergebnissen in Tabelle 4, dass  $\text{ZrAcAc}$  nicht annähernd so wirksam wie  $\text{AlAcAc}$  war.

Tabelle 7

## Quervernetzung von maleiniertem KRATON G1726 mit AlAcAc

<u>Zusammensetzung, Gew.-%</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
Run B22, 1726/MA	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
REGALITE R91	49,4	49,4	49,4	49,4	49,4
DRAKEOL 34	20,6	20,6	20,6	20,6	20,6
Aluminiumacetylacetonat		0,1	0,2	0,5	1,0
PSA-Lösung, Zeit zur Gelbildung, Wochen	2	>2	>2	>2	>2
<u>Eigenschaften<sup>a</sup></u>					
Rollkugellebbarkeit, cm	4,3	2,8	2,2	3,6	3,6
Polykondenslebarkeit, kg	1,01	0,91	0,90	1,00	0,91
Schlingenebbarkeit, oz/in	90	70	74	61	55
180° Abschälung, pli	2,6	2,3	2,3	2,2	2,0
HP an Stahl (0,5 x 0,5", 1 kg), min	630	4700	>9000	>9000	>9000
HP an Stahl (0,5 x 1", 1 kg), min	>9000	>9000	>9000	>9000	>9000
In Toluol getränktes Gel	nein	nein	ja	ja	ja
<u>SAFT (1 x 1", 0,5 kg), °C</u>					
0 Tage	66	66	69	74	75
1 Tag	68	69	72	82	87
5 Tage	70	71	74	84	89
1 Woche	70	73	78	88	91
2 Wochen	71	75	82	90	96
3 Wochen	71	75	82	91	97

a) Auf Mylar gegossene Klebstoffe, 10 Minuten ausgeheizt @ 180°C, gelagert bei CTCH.

Tabelle 8

## Quervernetzung von KRATON FG1901 mit AlAcAc

<u>Zusammensetzung, Gew.-%</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
KRATON FG1901	30,0	30,0	30,0	30,0
REGALITE R91	49,4	49,4	49,4	49,4
DRAKEOL 34	20,6	20,6	20,6	20,6
Aluminiumacetylacetonat		0,1	0,2	0,5
PSA-Lösung, Zeit zur Gelbildung	>2 Wochen	>1 Woche	>1 Woche	4 Tage

Eigenschaften<sup>a</sup>

Rollkugelleblichkeit, cm	3,7	3,1	3,3	4,1
Polykondenslebrigkeit, kg	0,96	0,67	0,80	0,72
Schlingenkleebrigkeit, oz/in	47	49	47	44
180° Abschälung, pli	1,8	1,6	1,5	1,3
HP an Stahl (0,5 x 0,5", 2 kg), min	13	52	7	13
HP an Stahl (0,5 x 0,5", 1 kg), min	>4000	>4000	>4000	>4000
In Toluol getränktes Gel	nein	nein	ja	ja

SAFT (1 x 1", 0,5 kg), °C

0 Tage	74	79	92	122
1 Tag	73	79	89	114
4 Tage	74	76	91	114
1 Woche	74	80	92	123
2 Wochen	74	80	93	129
3 Wochen	74	80	93	129

a) Auf Mylar gegossene Klebstoffe, 10 Minuten ausgeheizt @ 180°C, gelagert bei CTCH.

Tabelle 9

Viskosität gegen Zeit von auf Lösungsmittel basierenden PSAs in den Tabellen 6, 7 und 8

**[0051]** Mit KRATON FG1924 – Die Formulierungen in Tabelle 6 wurden mit 40 Gew.-% in 75/25 Toluol/Isopropylacetat gelöst.

<u>Lösungsviskosität, cps<sup>a</sup></u>	<u>6-1</u>	<u>6-2</u>	<u>6-3</u>	<u>6-4</u>	<u>6-5</u>
0 Tage	4650	4410	4260	4240	3330
1 Tag	4670	5810	7960	7980	9260
4 Tage	4650	6180	8030	Gel	Gel
1 Woche	4670	7240	8150	Gel	Gel
2 Wochen	4660	7220	8180		
3 Wochen	4680	7250	8210		

**[0052]** Mit Run B22, 1726/MA – Die Formulierungen in Tabelle 7 wurden mit 40 Gew.-% in 75/25 Toluol/Isopropylacetat gelöst.

<u>Lösungsviskosität, cps<sup>a</sup></u>	<u>7-1</u>	<u>7-2</u>	<u>7-3</u>	<u>7-4</u>	<u>7-5</u>
0 Tage	<100	<100	<100	<100	<100
1 Tag	<100	<100	<100	<100	<100
4 Tage	<100	<100	<100	<100	<100
1 Woche	<100	<100	<100	<100	<100
2 Wochen	<100	<100	<100	<100	<100
3 Wochen	<100	<100	<100	<100	<100

**[0053]** Mit KRATON FG1901 – Die Formulierungen in Tabelle 7 wurden mit 40 Gew.-% in 75/25 Toluol/Isopropylacetat gelöst.

<u>Lösungsviskosität, cps<sup>a</sup></u>	<u>8-1</u>	<u>8-2</u>	<u>8-3</u>	<u>8-4</u>	<u>8-5</u>
0 Tage	400	100	100	520	840
1 Tag	450	780	2180	8010	Gel
4 Tage	480	880	2520	Gel	Gel
1 Woche	485	990	2880	Gel	Gel
2 Wochen	480	870	2830		
3 Wochen	485	950	2880		

a) Brookfield-Viskosität @ 25°C der PSA-Lösung gegen die Zeit nach der Zugabe von AlAcAc.



Tabelle 10

Verhinderung der Gelbildung von Lösungen von maleiniertem G und AlAcAc

<u>Zusammensetzung, Gew.-%<sup>a</sup></u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
KRATON FG1924	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0
REGALREZ 1085	21,8	21,8	21,8	21,8	21,8
DRAKEOL 34	6,2	6,2	6,2	6,2	6,2
Aluminiumacetylacetonat	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Toluol	45,0	45,0	45,0	45,0	45,0
Isopropylacetat	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
2,4-Pentandion		0,2	0,5	1,0	2,0
<u>Zeit zur Gelbildung</u>					
Weiches, schleimiges Gel	3 h	1 Wo- che	>2 Wo- chen	>2 Wo- chen	>2 Wo- chen

a) Alle Bestandteile wurden mit Ausnahme von AlAcAc gemischt. Nach dem Untermischen von AlAcAc wurden die Flaschen bei RT oben auf der Bank stehen gelassen. Die Flaschen wurden periodisch gegneigt, um zu beurteilen, ob die Lösungen geliert hatten.

## BEISPIEL 7:

**[0054]** Neun in Tabelle 12 gezeigte Proben wurden hergestellt, um die Wirkung der Vernetzung auf die Beständigkeit von auf KRATON® FG1924 Polymer basierendem PSA gegen Dioctylphthalat (DOP) zu zeigen. Es ist gut bekannt, dass ein PSA, der auf einem KRATON Gummi basiert nicht auf Filmsubstraten verwendet werden kann, die aus PVC hergestellt sind, das mit einem flüssigen Weichmacher, wie zum Beispiel DOP weichgemacht wurde. Der Grund dafür ist, dass das DOP aus dem PVC-Film in die PSA-Schicht wandert, wobei die Glasübergangstemperatur der Polystyrol-domänen und dabei die Kohäsionsfestigkeit des PSA verringert wird. Die Ergebnisse in Tabelle 12 zeigen, dass die Vernetzung des KRATON® FG1924 Polymers mit AlAcAc hilft, die Unversehrtheit des Netzwerks beizubehalten, selbst wenn die Polystyrol-domänen weichgemacht worden sind. Die SAFT der nicht vernetzten Kontrolle ohne DOP beträgt 71°C. Die Zugabe von 10 Gew.-% DOP senkte den Wert auf 46°C ab, jedoch führte eine Vernetzung mit nur 0,2 Gew.-% AlAcAc die SAFT auf 82°C zurück. Die Zugabe von 20 Gew.-% DOP zu dem PSA senkte die SAFT auf 38°C ab, jedoch führte eine Vernetzung mit 0,5 Gew.-% AlAcAc die SAFT auf 72°C zurück. Eine Vernetzung stellte ebenfalls den Versagensmechanismus in dem 180° Abschältest gegen Adhäsionsversagen, selbst bei bis zu 20 Gew.-% DOP in der Formulierung wieder her.

Tabelle 11

## Quervernetzung von KRATON FG1924 mit ZrAcAc

<u>Zusammensetzung, Gew.-%</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
KRATON FG1924	30,0	30,0	30,0	30,0
REGALREZ 1085	54,4	54,4	54,4	54,4
DRAKEOL 34	15,5	15,5	15,5	15,5
Zirkoniumacetylacetonat		0,1	0,2	0,5
PSA-Lösung, Zeit zur Gelbildung	-	>1 Woche	>1 Woche	>1 Woche

Eigenschaften

Rollkugellebbarkeit, cm	2,1	3,1	2,3	2,3
Polykensonkenlebarkeit, kg	1,4	1,5	1,5	1,6
Schlingenebbarkeit, oz/in	122	96	101	108
180° Abschälung, pli	3,9	3,5	3,2	2,7
HP an Stahl (0,5 x 0,5", 2 kg), min	81	620	260	150
SAFT (1 x 1", 0,5 kg), °C	71	79	78	74

Tabelle 12

Wirkung der Quervernetzung von KRATON FG1924 auf die Beständigkeit gegen DOP

<u>Zusammensetzung, pbw</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>
KRATON FG1924	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
REGALREZ 1085	54,4	54,4	54,5	54,4	54,5	54,5	54,4	54,5	54,5
DRAKEOL 34	15,5	15,5	15,5	15,5	15,5	15,5	15,5	15,5	15,5
Diocetylphthalat		11,1	25,0		11,1	25,0		11,1	25,0
Aluminiumacetylacetonat				0,2	0,2	0,2	0,5	0,5	0,5

Eigenschaften<sup>a</sup>

Rollkugellebbarkeit, cm	2,1	2,9	-	2,3	1,4	1,1	2,6	2,7	1,5
Polykensonkenlebbarkeit, kg	1,4	0,77	-	1,2	1	0,49	1,1	0,80	0,44
Schlingenelebbarkeit, oz/in	122	88	-	113	47	78 c	93	39	31
180° Abschälung, pli	3,9	3,2	0,9	2,9	1,7	2,1	2,8	1,6	1,3
HP an Stahl (0,5 x 0,5", 2 kg), min	81	1 c	-	122	7 c	0 c	34	13	2
SAFT (1 x 1", 0,5 kg), °C	71	46	38	107	82	57	72	97	72

a) Auf Mylar gegossene Klebstoffe, 10 Minuten ausgeheizt @ 180°C.

## BEISPIEL 8:

**[0055]** Zwei Beispiele von PVC-Filmen wurden untersucht, wie in Tabelle 13 gezeigt ist. Beide waren 100 Mikrometer dicke, weiße PVC-Filme. Einer wurde mit DOP weichgemacht. Der andere verwendete einen nicht wandernden Weichmacher vom Polyadipattyp.

Tabelle 13

Wirkung der Quervernetzung von KRATON FG1924 auf die Beständigkeit gegen DOP

<u>Zusammensetzung, Gew.-%</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
KRATON FG1924	30,0	35,5	35,4	30,0	35,5	35,4
REGALREZ 1085	54,5	64,5	64,3	54,5	64,5	64,3
DRAKEOL 34	15,5			15,5		
Aluminiumacetylacetonat			0,24			0,24
Substrat <sup>a</sup>	<u>PVC mit Polyadipat<sup>b</sup></u>			<u>PVC mit DOP<sup>c</sup></u>		
<u>Eigenschaften</u>						
Polykondensatenklebrigkeit, kg	0,17	0,28	0,16	0,8	0,75	0,48
Schlingenklebrigkeit, oz/in	27	16	20	42	26	42
180° Abschälung, pli	8	8	6,7 <sup>e</sup>	8	5,5	7,3
HP an Stahl (0,5 x 0,5", 2 kg), min	254 <sup>d</sup>	116 <sup>e</sup>	70	17 <sup>d</sup>	28 <sup>e</sup>	122 <sup>e</sup>
SAFT (1 x 1", 0,5 kg), °C	89	67	71	84	74	84
PVC-Schrumpfung @ 60 °C	keine	keine	keine	leicht	leicht	Keine

a) Klebstoffe wurden direkt auf das Substrat gegossen, das Lösungsmittel wurde verdampft und die Filme 10 min ausgeheizt @ 80°C.

b) 4 Milli-Inch, weißes, mit Polyadipat weichgemachtes PVC.

c) 4 Milli-Inch, weißes, mit DOP weichgemachtes PVC.

d) Kohäsiver Versagensmechanismus.

e) PVC gestreckt und gerissen.

**[0056]** Tabelle 13 zeigt die Wirkung der Quervernetzung des KRATON® FG1924 Polymers auf die Beständigkeit gegen DOP. Die Formulierungen in Tabelle 13 wurden direkt auf die PVC-Filme mit einer Filmdicke des trockenen Klebstoffs von ungefähr 40 Mikrometern beschichtet. Das Lösungsmittel wurde während 1 Stunde in den Abzug verdampft und die Filme wurde 10 Minuten bei 80°C ausgeheizt. Die ausgeheizten Filme wurden über Nacht bei 25°C gelagert. Dann wurde Trennpapier auf den PSA laminiert. Aus den Laminaten wurden Stücke mit 75 x 75 Millimetern ausgeschnitten, das Trennpapier wurde entfernt und die Filme wurden auf saubere Glasplatten geklebt. Die Platten und der Rest der Lamine wurden während 1 Woche bei 60°C gelagert, um die Wanderung des Weichmachers zu erlauben. Die Proben wurden wiederum über Nacht bei 25°C vor dem Testen gelagert. Die Quadrate auf den Glasplatten wurden bezüglich Schrumpfung untersucht und die in Tabelle 13 gezeigten Eigenschaften wurden gemessen.

**[0057]** Die Ergebnisse zeigen, dass es bei dem mit dem nicht wandernden Polyadipat-Weichmacher weichgemachten PVC kein Zeichen für eine Schrumpfung der an den Glasplatten haftenden Filme gab. Dies zeigt die gut bekannte Tatsache, dass herkömmlicher KRATON® Gummi-PSA gut auf PVC funktioniert, das mit einem nicht wandernden Weichmacher weichgemacht worden war. Auf dem mit DOP weichgemachten PVC erlaubten beide PSA ohne AlAcAc, dass das PVC schrumpfte, wobei eine klebrige Ablagerung um alle Kanten des Films zurückblieb. Das Härten des PSA mit AlAcAc verhinderte die Schrumpfung des PVC-Films.

## BEISPIEL 9:

**[0058]** Vier Proben mit 30 Gew.-% KRATON® FG1901 Polymer, 52,2 Gew.-% REGALREZ 1085 und 17,8 Gew.-% DRAKEOL 34 wurde als Schmelzmassen in einem Sigma-Schaufelmischer bei 175°C gemischt. Nach dem Mischen während ungefähr 1 Stunde wurde eine homogene Mischung erhalten. Dann wurde AlAcAc zu den Heißschmelzklebstoffen in den in der Tabelle 14 gezeigten Konzentrationen gegeben und das Mischen wurde während ungefähr 30 Minuten bei 175°C fortgesetzt. Der Heißschmelz-PSA wurde auf 25 Mikrometer dickes Mylar mit einem erhitzten Streichmesser aufgetragen. Nach dem Beschichten wurden die Klebstoffe bei Raumtemperatur während 3 Tagen vor dem Testen gelagert. Die Ergebnisse in Tabelle 14 zeigen eine signifikante Zunahme der SAFT. Dieses Beispiel zeigt, dass die reaktiven Klebstoffe als Schmelzmassen verarbeitet werden können und dass der PSA tatsächlich quervernetzt war.

## BEISPIEL 10:

**[0059]** Die in Tabelle 14 gezeigten Formulierungen wurden in einem Sigma-Schaufelmischer gemischt, jedoch wurde in diesem Experiment das Mischen während 3 Stunden, oder bis die Klebstoffe gelierten, fortgesetzt. Die Formulierungen, die 30 Gew.-% KRATON® FG1901 Polymer und bis zu 1,0 Gew.-% AlAcAc enthielten, wurden bis zu 3 Stunden bei 175°C ohne Gelbildung gemischt. Wurde jedoch das KRATON® FG1924 Polymer anstelle des KRATON® FG1901 Polymers verwendet, so wurde die Formulierung, die 0,2 Gew.-% AlAcAc enthielt, während 3 Stunden gemischt, jedoch gelierte die Formulierung, die 0,5 Gew.-% AlAcAc enthielt, ungefähr 30 Minuten nach der Zugabe von AlAcAc. Es wurde beobachtet, dass AlAcAc enthaltende Klebstoffe sich wesentlich dunkler färbten als der Klebstoff ohne AlAcAc, wenn er bei hoher Temperatur gehalten wurde.

Tabelle 14

Quervernetzung von auf KRATON FG1901 basierendem HPMSA mit AlAcAc

<u>Zusammensetzung, Gew.-%</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
KRATON FG1901	30,0	30,0	30,0	30,0
REGALREZ 1085	52,2	52,2	52,2	52,2
DRAKEOL 34	17,8	17,8	17,8	17,8
Aluminiumacetylacetonat		0,2	0,5	1,0
<u>Eigenschaften<sup>a</sup></u>				
Dicke, Milli-Inch	7,5	8,0	6,8	10,5
Rollkugellebbarkeit, cm	2,6	2,7	2	2,3
Polykondensatlebarkeit, kg	1	1,1	1,3	1,2
Schlingenlebarkeit, oz/in	147	113	104	160
180° Abschälung, pli	5	4,8	5	,3
HP an Stahl (0,5 x 0,5", 1 kg), min	40	15	25	30
SAFT (1 x 1", 0,5 kg), °C	74	87	85	94
In Toluol getränktes Gel	keines	keines	gut	sehr gut

a) Die Klebstoffe wurden in einem Sigma-Schaufelmischer unter N<sub>2</sub> gemischt. AlAcAc wurde zugegeben und das Mischen wurde während 30 min bei 175°C fortgesetzt. HMPA wurde sofort auf 1 Milli-Inch Mylar mit einer erhitzten Abstreichklinge aufgebracht. Die Filme wurden 3 Tage bei CTCH vor dem Testen gelagert.

## BEISPIEL 11:

**[0060]** Sieben Ögelproben wurden durch Mischen von KRATON® FG1901 Polymer und IRGANOX 1010 in DRAKEOL 34 mit den in Tabelle 15 gezeigten Konzentrationen mit einem Silverson-Mischer bei 165°C hergestellt. Nach dem Mischen während ungefähr 1 Stunde wurde eine homogene Mischung erhalten. Dann wurde AlAcAc-Pulver zu den heißen Mischungen mit den Konzentrationen 0,2 Gew.-%, 0,5 Gew.-% oder 1,0 Gew.-% gegeben und das Mischen wurde während 10 Minuten bei 165°C fortgesetzt. Die Mischungen wurden in Ring und Kugelerweichungspunktringe und in eine Trennpapierform gegossen, um eine Platte der Zusammensetzung mit einer Dicke von ungefähr 20–30 mm zu ergeben. Diese Proben wurden bei Raumtemperatur während verschiedenen Zeitdauern vor dem Testen gelagert.

Tabelle 15

R & B Erweichungspunkt gegenüber der Alterungszeit für quervernetzte Ögele

<u>Zusammensetzung, Gew.-%</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>
DRAKEOL 34	90	90	90	80	80	80	80
KRATON FG1901	10	10	10	20	20	20	20
IRGANOX 1010	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Aluminiumacetylacetonat		0,2	0,5		0,2	0,5	1

R&B Erweichungspunkt, °C nach Alterung bei RT für:

Anfangs	67 <sup>a</sup>	81 <sup>a</sup>	83 <sup>a</sup>	81 <sup>a</sup>	96 <sup>a</sup>	97 <sup>a</sup>	100 <sup>b</sup>
5 Tage		109 <sup>b</sup>	112 <sup>b</sup>		114 <sup>a</sup>	>175 <sup>b</sup>	>175 <sup>b</sup>
11 Tage		127 <sup>b</sup>	162 <sup>b</sup>		116 <sup>b</sup>	>175 <sup>b</sup>	>175 <sup>c</sup>
18 Tage		131 <sup>b</sup>	170 <sup>b</sup>		125 <sup>b</sup>	>175 <sup>c</sup>	>175 <sup>c</sup>

- a. Beim Quellen in Toluol löste sich das Polymer lediglich (kein Gel).  
b. Das in Toluol gequollene Gel war krümelig.  
c. Das in Toluol gequollene Gel wies gute Unversehrtheit auf & behielt seine Form.

**[0061]** Der Erweichungspunkt (SP) gemäß der ASTM D-36 wurde als Funktion der Lagerungsdauer während bis zu 3 Wochen nach dem Füllen der Ringe gemessen. Zur selben Zeit wurde jedes SP gemessen, ein Stück mit 20 × 20 × 40 Millimeter von der Platte des Ögels wurde ebenfalls in Toluol getränkt, um eine Vorstellung von der Struktur des quervernetzten Polymergels zu bekommen, das sich gebildet hatte.

**[0062]** Die Ergebnisse in Tabelle 15 zeigen, dass das maleinierte Polymer in den Ögelen tatsächlich durch Zugabe von AlAcAc quervernetzt wurde und dass das Ausmaß der Quervernetzung mit der Zeit zunimmt. Für 10 Gew.-% Polymer enthaltenden Ögele zeigt der SP eine anfängliche Zunahme von ungefähr 15°C oberhalb der nicht vernetzten Kontrolle und nimmt dann weiter über eine Zeitdauer von ungefähr 3 Wochen zu. Stücke des Ögels, die kein AlAcAc enthielten, lösten sich lediglich beim Tränken in Toluol. Für die 20 Gew.-% Polymer enthaltenden Gele war schon 0,2 Gew.-% AlAcAc ausreichend, um eine wesentliche Zunahme im SP zu ergeben. In den 0,5 oder 1,0 Gew.-% AlAcAc enthaltenden Proben war der SP oberhalb von 175°C, nachdem die Proben während nur 5 Tagen bei Umgebungstemperatur aushärtet hatten. Nach einer Härtungsdauer von 3 Wochen wiesen die Proben dahingehend eine eindrucksvolle Gelstruktur auf, indem die Gele auf mehr als das Doppelte ihrer ursprünglichen Ausmaße aufquellten, jedoch behielten sie die ursprüngliche Gestalt des Ögelstückes beim Eintauchen in Toluol.

## BEISPIEL 12:

**[0063]** Fünf Asphaltproben wurden durch Mischen von KRATON® FG1901 Polymer mit Shell Wood River

AC-5, das ein destillierter, nicht geblasener Asphalt ist, von dem bekannt ist, dass er mit KRATON® Polymeren eine gute Kompatibilität aufweist, mit einem Silverson-Mischer bei 175°C hergestellt. Nach dem Mischen während ungefähr 1 Stunde wurde eine homogene Mischung erhalten. Dann wurde das AlAcAC Pulver zu den heißen Mischungen mit den Konzentrationen 0,2 Gew.-%, 0,5 Gew.-% oder 1,0 Gew.-% gegeben, und das Mischen wurde während 10 min bei 175°C fortgesetzt. Die Mischungen wurden in Ring und Kugelerweichungspunktringe und in Trennpapierformen gegossen. Diese Proben wurden bei Raumtemperatur während verschiedenen Zeitdauern vor dem Testen gelagert.

**[0064]** Die Ergebnisse in Tabelle 16 zeigen, dass das Verhalten im modifizierten Asphalt ähnlich zu dem Verhalten in Ögelen war. Die Zugabe von 15 Gew.-% KRATON® FG1901 erhöhte den SP des Asphalts von 57°C auf 90°C und verringerte das durch ASTM D-5 gemessene Eindringen von 128 auf 33. Die Zugabe von 0,2 Gew.-% AlAcAc ergab eine signifikante Zunahme des SP, jedoch ergab die Zugabe von 0,5 oder 1,0 Gew.-% AlAcAc sehr eindrucksvolle Zunahmen des SP. Nach einer Härtung während 3 Wochen bei Umgebungstemperatur gab es keinen Fluss des modifizierten Asphalts in dem Ring unter dem Gewicht der Kugel bei Temperaturen bis zu 175°C.

#### BEISPIEL 13:

**[0065]** Die Proben 3 und 4 in Tabelle 15 wurden mit einem Silverson-Mischer bei 160°C während 3 Stunden nach der Zugabe von AlAcAc gemischt, um zu prüfen, ob die Ölgele während des Mischens bei hoher Temperatur nach Zugabe von AlAcAc gelieren könnten. Es gab keine offensichtliche Zunahme in der Viskosität während des Mischens und die Proben ließen sich nach der Mischdauer von 3 Stunden leicht aus dem Becher bei 160°C gießen. Es wurde beobachtet, dass die Probe 3 sich während der Dauer von 3 Stunden bei 160°C dunkel färbte, obwohl es keine erkennbare Zunahme in der Viskosität gab. Es gab keine Farbveränderung bei der Probe 4 und ebenfalls keine erkennbare Zunahme in der Viskosität. Dieses Beispiel zeigt, dass die Lebensdauer des reaktiven Ölgels mindestens 3 Stunden bei 160°C beträgt. Es zeigt jedoch ebenfalls, dass für Verwendungen, die eine helle Farbe benötigen, Vorsichtsmaßnahmen notwendig sein werden, um die durch das AlAcAc verursachte Färbung zu minimieren.

Tabelle 16

R & B Erweichungspunkt gegenüber der Alterungszeit für Asphalt/1901/AlAcAc

<u>Zusammensetzung, Gew.-%</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
Wood River AC-5 Asphalt	100	85	85	85	85
KRATON FG1901		15	15	15	15
Aluminiumacetylacetonat			0,2	0,5	1
Eindringvermögen	128	33	33	33	30

R&B Erweichungspunkt, °C

Nach Alterung bei RT für

Anfangs	57	90 <sup>a</sup>	93 <sup>a</sup>	96 <sup>a</sup>	98 <sup>a</sup>
1 Woche		91 <sup>a</sup>	96 <sup>a</sup>	109 <sup>a</sup>	126 <sup>a</sup>
2 Wochen		92 <sup>a</sup>	98 <sup>a</sup>	147 <sup>b</sup>	>175 <sup>b</sup>
3 Wochen		92 <sup>a</sup>	114	>175 <sup>b</sup>	>175 <sup>b</sup>

a. Beim Quellen in Toluol löste sich das Polymer lediglich (kein Gel).

b. Das in Toluol gequollene Gel war schleimig.

## BEISPIEL 14:

**[0066]** Mischungen von KRATON® Polymeren mit entweder mikrokristallinem Wachs oder einer Kombination aus Wachs und Harz zur Erhöhung der Klebrigkeit werden bei einer großen Vielzahl von Anwendungen, wie zum Beispiel Nicht-PSA-Heißschmelzklebstoffe (HMA) und Sperrbeschichtungen verwendet. Die Formulierungen in Tabelle 17 wurden zur Bestimmung, ob eine Quervernetzung des Polymers in der Mischung die Hochtemperatureigenschaften des HMA oder der Beschichtung verbessern würde, hergestellt und getestet. Die Formulierungen 1, 2 und 3 basieren auf Mischungen des Polymers mit Säurefunktionalität und eines mikrokristallinen Wachses. Die Formulierungen 4, 5 und 6 basieren auf Mischungen des Polymers mit Säurefunktionalität und einer Kombination aus einem Paraffinwachs und einem Harz zur Erhöhung der Klebrigkeit. Die Mischungen wurden durch Erwärmen des Wachses oder des Wachses und Harzes zusammen mit dem Antioxidationsmittel auf 165°C hergestellt und das KRATON® FG1901 Polymer wurde in die Mischung mit einem Silberson-Mischer während 1,5 Stunden bei 165°C gemischt. Dann wurde AlAcAc zu der Mischung gegeben und das Mischen wurde während 10 Minuten fortgesetzt. Die heißen Mischungen wurden in Erweichungspunktringe gegossen und eine ausreichende Menge der heißen Mischung wurde in eine Trennpapierform gegossen, um eine Platte der Mischung mit einer Dicke von ungefähr 10 mm zu ergeben. Diese Proben wurden bei Raumtemperatur gelagert, bis sie getestet wurden. Der Erweichungspunkt wurde nach 1, 6, 14 und 21 Tagen bei Raumtemperatur gemessen. Nach 21 Tagen wurde ein Stück mit 30 × 30 mm aus der 10 mm dicken Platte geschnitten und in einen Ofen bei 100°C während 1 Stunde zur Bestimmung der Beständigkeit gegen Zusammenfallen gesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 17 gezeigt.

**[0067]** Die Mischungen 1 und 4, die das Verhalten herkömmlicher nicht vernetzter Zusammensetzungen zeigen, begannen bei ungefähr 90°C zu schmelzen und zu fließen. Ebenfalls fielen die Mischungen 1 und 4 stark in dem Ofen bei 100°C zusammen. Die Mischungen 2, 3, 5 und 6, die alle AlAcAc enthielten und vernetzt waren, zeigten Erweichungspunkte von mehr als ungefähr 160°C. Die Stücke mit 30 × 30 × 10 mm der Mischungen 2, 3, 5 und 6 überstanden 1 Stunde in dem Ofen bei 100°C ohne zusammenzufallen oder zu fließen.

## BEISPIEL 15:

**[0068]** Da Dichtungsmassen, die auf KRATON® Polymeren basieren, thermoplastisch sind, war die Formulierung von Dichtungsmassen mit ausreichender Leistungsfähigkeit bei erhöhten Temperaturen schon immer eine Herausforderung. Bei Temperaturen von 70 bis 90°C werden herkömmliche auf KRATON® Polymeren basierende Dichtungsmassen weich werden und aus einer vertikalen Verbindung herausfließen. Beispiel 15 wurde durchgeführt, um zu bestimmen, ob dieses Problem durch Verwenden eines KRATON® Polymers mit Säurefunktionalität in der Dichtungsmasse und dessen Quervernetzen mit AlAcAc verhindert werden könnte. Bezüglich Tabelle 18 wurden zwei Grundformulierungen getestet, eine, die 20 Gew.-% Polymer enthielt (Formulierungen 1 und 2), und eine, die 30 Gew.-% Polymer enthielt (Formulierungen 3 und 4). Die relativen Mengen an Endblockharz, Mittelblockharz und Mittelblockweichmacher wurde so angepasst, dass die Formulierungen eine Shore-Härte A von ungefähr 30 bis 40 aufwiesen und, dass ein berechnetes Phasen-Tg des Mittelblocks von ungefähr -30°C erhalten wurde. Die Formulierungen 1 und 3 waren nicht vernetzte herkömmliche Dichtungsmassen. Die Formulierungen 2 und 4 waren mit AlAcAc quervernetzt. Die Schmelzmassen ohne AlAcAc wurden in einem Sigma-Schaufelmischer bei 175°C gemischt. Nach dem Mischen während ungefähr 1 Stunde wurde eine homogene Mischung erhalten. Dann wurde AlAcAc zugegeben und das Mischen während 30 Minuten bei 175°C fortgesetzt. Die heißen Dichtungsmassen wurden aus dem Mischer in Stahlrinnen von der Art gegossen, die zur Messung des Absackens von sich nicht senkendem Dichtungsmassentyp in der ASTM C639-95 spezifiziert ist. Die gefüllten Rinnen wurden bei Raumtemperatur 3 Wochen vor dem Testen gelagert. Dann wurden die Rinnen vertikal in einen Ofen gesetzt und die Absackung wurde nach 1 Stunde in dem Ofen bei 70, 100 oder 130°C aufgezeichnet.

**[0069]** Die Ergebnisse in Tabelle 18 zeigen, dass die Zugabe von AlAcAc zu den auf einem KRATON® Polymer mit Säurefunktionalität basierenden Dichtungsmassen überraschend wirksam die Beständigkeit gegen Absacken bei erhöhten Temperaturen verbesserte. Alle vier Dichtungsmassen wiesen eine Shore-Härte A in der Nähe des gewünschten Bereichs auf. Die mit AlAcAc vernetzten Dichtungsmassen zeigten eine etwas höhere Härte als die nicht vernetzten Dichtungsmassen. Die Beständigkeit gegen Absacken der Formulierung 1 war bei 70°C geringfügig und versagte vollständig bei 100 und 130°C. Die AlAcAc enthaltende Formulierung 2 war wesentlich besser als die Formulierung 1. Die Formulierung 2 zeigte kein Absacken bei 70°C und war viel besser als die Formulierung 1 bei 100 und 130°C. Die Formulierung 3 zeigte kein Absacken bei 70°C, jedoch war sie bei 100 und 130°C sehr schlecht. Die Formulierung 4, die ebenfalls AlAcAc enthielt, war viel besser als die Formulierung 3. Die Formulierung 4 zeigte kein Absacken bei 70 und 100°C und beinahe kein Absacken bei 130°C.



**[0070]** Die Dichtungsmassen in Tabelle 18 können ebenfalls als Produkte, die auf einem Lösungsmittel basieren, mit einem Feststoffgehalt von ungefähr 70 Gew.-% in einem Lösungsmittel, wie zum Beispiel Toluol, gehandhabt werden. Die Dichtungsmassen können als auf einem Lösungsmittel basierendes Zwei-Komponentensystem verwendet werden, bei dem AlAcAc unmittelbar, bevor die Dichtungsmasse auf ein Substrat aufgetragen wird, in die Dichtungsmasse gemischt wird. Zusätzlich können die Dichtungsmassen als ein Ein-Komponentensystem verwendet werden, bei dem das AlAcAc in der Dichtungsmasse vorhanden ist und 2,4-Pentandion zur Verhinderung von Gelieren der Dichtungsmasse zugegeben wird, während die Dichtungsmasse vor der Verwendung gelagert wird.

**[0071]** Obwohl das Voranstehende sich auf die bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung richtet, können andere und weitere Ausführungsformen der Erfindung ersonnen werden, ohne von dem grundlegenden Umfang davon abzuweichen, und der Umfang davon wird durch die nachfolgenden Ansprüche bestimmt.

Tabelle 17

R & B Erweichungspunkt gegenüber der Alterungsdauer für quervernetzte Wachsmischungen

<u>Zusammensetzung, Gew.-%</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
SHELLMAX 400	85	85	85			
SHELLWAX 200				70	70	70
REGALITE R-101				15	15	15
KRATON FG1901	15	15	15	15	15	15
IRGANOX 1010	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Aluminiumacetylacetonat		0,5	1		0,5	1
Schmelzviskosität @ 121 °C, Pa.s	11,5			0,82		
R&B Erweichungspunkt, °C						
<u>nach Härtung bei RT für</u>						
1 Tag	88	99	111	87	102	106
6 Tage	89	13	>160	87	>160	>160
		4				
14 Tage	92	>160	>160	88	>160	>160
21 Tage	92	>160	>160	90	>160	>160
Absacken @ 100 °C nach Härtung						
Härtung während 3 Wochen @ RT	stark	keines	keines	stark	keines	keines

Tabelle 18

Verhindern des Absackens von Dichtungsmassen durch Quervernetzung mit AlAcAc

<u>Formulierung, Gew.-%</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
KRATON FG1901	20	20	30	30
PICCO 6100	30	30	25	25
PICCOTAC 95	25	25	25	25
SHELLFLEX 371	25	25	20	20
IRGANOX 1010	0,1	0,1	0,1	0,1
Aluminiumacetyl- acetonat		1		1
Schmelzviskosität @ 177 °C, Pa.s	1,3		6,1	
Shore-Härte A nach 3 Wochen @ RT	28	34	31	41
Absacken in der Rinne nach 3 Wochen @ RT				
bei 70 °C	10 mm	Keines	keines	keines
bei 100 °C	geschmolzen	Absacken um 10 mm	Absacken um 50 mm	keines
Bei 130 °C	geschmolzen	Absacken um 14 mm	geschmolzen	Absacken um 5 mm

Tabelle 19

## Kennzeichnung der Bestandteile

<u>Bestandteil</u>	<u>Lieferant</u>	<u>Struktur</u>
KRATON G 1652	KRATON	Po- S-EB-S Polymer, 30 Gew.-% Styrol
	lymers	
KRATON G1657	KRATON	Po- S-EB-S Polymer, 13 Gew.-% Styrol
	lymers	
KRATON FG1901	KRATON	Po- S-EB-S Polymer, 30 Gew.-% Styrol, 1,5 Gew.-% MA
	lymers	
KRATON FG1924	KRATON	Po- S-EB-S Polymer, 13 Gew.-% Styrol, 1,0 Gew.-% MA
	lymers	
KRATON GRP6627	KRATON	Po- S-EB-S Polymer, 13 Gew.-% Styrol, 2,0 Gew.-% MA
	lymers	
REGALREZ 1085	Hercules	Hydriertes Kohlenwasserstoffharz, Sdp. 85 °C
REGALITE R91	Hercules	Hydriertes Kohlenwasserstoffharz, Sdp. 90 °C
REGALITE R101	Hercules	Hydriertes Kohlenwasserstoffharz, Sdp. 100 °C
PICCOTAC 95	Hercules	Aliphatisches Kohlenwasserstoffharz, Sdp., 95 °C
PICCO 6100	Hercules	Aromatisches Kohlenwasserstoffharz, Sdp. 100 °C
DRAKEOL 34	Penreco	Aromatenfreies, paraffinisches/naphthenisches Verfahrensol
SHELLFLEX 371	Shell Oil	Naphthenisches Verfahrensol, 2 % Aromaten
SHELLWAX 200	Shell Chemical	Paraffinwachs, Smp. 60 °C
SHELLMAX 400	Shell Chemical	Mikrokristallines Wachs, Smp. 80 °C
IRGANOX 1010	Ciba Geigy	Phenolisches Antioxidans

**Patentansprüche**

1. Polymerzusammensetzung umfassend ein funktionalisiertes hydriertes mit Aluminiumacetylacetonat quervernetztes Blockcopolymer.

2. Polymerzusammensetzung nach Anspruch 1, worin das funktionalisierte hydrierte Blockcopolymer eine ABA Blockstruktur umfasst, die Polystyrolendblöcke aufweist.

3. Polymerzusammensetzung nach Anspruch 2, worin die Polystyrolendblöcke 5–60 Gew.-% des Copolymeren umfassen.
4. Polymerzusammensetzung nach Anspruch 2, worin die Polystyrolendblöcke 5–30 Gew.-% des Copolymeren umfassen.
5. Polymerzusammensetzung nach Anspruch 2, worin jeder Polystyrolendblock ein Molekulargewichtszahlenmittel von ungefähr 2.000 bis 115.000 aufweist.
6. Polymerzusammensetzung nach Anspruch 2, worin jeder Polystyrolendblock ein durchschnittliches Molekulargewicht von 4.000 bis 60.000 aufweist.
7. Polymerzusammensetzung nach Anspruch 1, worin das Blockcopolymer einen polymerisierten konjugierten Dien-Mittelblock aufweist, der ein Molekulargewichtszahlenmittel von ungefähr 20.000 bis 450.000 aufweist.
8. Polymerzusammensetzung nach Anspruch 7, worin das konjugierte Dien ein 1,3 Butadien ist.
9. Polymerzusammensetzung nach Anspruch 1, worin das Blockcopolymer hydriert und mit Maleinsäureanhydrid gefropft wurde.
10. Polymerzusammensetzung nach Anspruch 9, worin nahezu das gesamte Maleinsäureanhydrid an sekundären oder tertiären Kohlenstoffpositionen aufgepfropft ist.
11. Polymerzusammensetzung nach Anspruch 1, worin Aluminiumacetylacetonat in einer Konzentration von ungefähr 0,2 Gew.-% bis ungefähr 10 Gew.-% des Blockcopolymeren vorhanden ist.
12. Klebstoff, Dichtungsmittel, Ölgel, Asphaltzusammensetzung oder Wachszusammensetzung umfassend die Polymerzusammensetzung nach Anspruch 1.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen