

(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

15. November 2012 (15.11.2012)



WIPO | PCT



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2012/152715 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C09J 5/02 (2006.01) C08J 7/12 (2006.01)

C09J 7/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/058287

(22) Internationales Anmeldedatum:

4. Mai 2012 (04.05.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2011 075 468.7 6. Mai 2011 (06.05.2011) DE

10 2011 075 470.9 6. Mai 2011 (06.05.2011) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): TESA SE [DE/DE]; Quickbornstraße 24, 20253  
Hamburg (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHUBERT, Thomas  
[DE/DE]; Kegelhofstraße 41, 20251 Hamburg (DE).  
KOOPS, Arne [DE/DE]; Fischerweg 14, 23881 Neu-  
Lankau (DE). REICH, Sarah [DE/DE]; Apenrader Str. 12,  
22049 Hamburg (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: TESA SE; Quickbornstraße 24,  
20253 Hamburg (DE).

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

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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz  
3)

(54) Title: METHOD FOR INCREASING THE ADHESIVE PROPERTIES OF PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVES ON  
SUBSTRATES BY MEANS OF PLASMA TREATMENT

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR ERHÖHUNG DER ADHÄSIVEN EIGENSCHAFTEN VON HAFTKLEBEMASSEN  
AUF UNTERGRÜNDE MITTELS PLASMABEHANDLUNG

(57) Abstract: Method for increasing the adhesion of a layer of pressure-sensitive adhesive (PSA) having a substrate-remote surface  
and a substrate-facing surface, on a polar surface of a substrate, where the substrate-facing surface of the PSA layer is treated with  
atmospheric pressure plasma.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Erhöhung der Adhäsion einer Haftklebemassenschicht, die eine einem Substrat abgewandte  
und eine dem Substrat zugewandte Oberfläche aufweist, auf einer polaren Oberfläche eines Substrats, wobei die dem Substrat  
zugewandte Oberfläche der Haftklebemassenschicht mit Atmosphärendruckplasma behandelt wird.



WO 2012/152715 A1

5

**Beschreibung****Verfahren zur Erhöhung der adhäsiven Eigenschaften von Haftklebmassen auf Untergründen mittels Plasmabehandlung**

10

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Erhöhung der adhäsiven Eigenschaften von Haftklebmassen auf Untergründen mittels Plasmabehandlung.

15

Grundsätzlich gibt es für Haftklebmassen das Problem der gleichzeitig geforderten Optimierung von Volumen und Oberfläche, also Kohäsion und Adhäsion. In vielen Fällen ist die Schwäche einer klebenden Verbindung die Oberfläche, also die Adhäsion.

20 Als „Adhäsion“ wird üblicherweise der physikalische Effekt bezeichnet, der den Zusammenhalt zweier miteinander in Kontakt gebrachter Phasen an ihrer Grenzfläche aufgrund dort auftretender intermolekularer Wechselwirkungen bewirkt. Die Adhäsion bestimmt somit das Anhaften der Klebmasse an der Substratoberfläche, die als Anfassklebrigkeit (dem so genannten „Tack“) und als Klebkraft bestimmbar ist. Um die  
25 Adhäsion einer Klebmasse gezielt zu beeinflussen, werden der Klebmasse häufig Weichmacher und/oder klebkraftsteigernde Harze (so genannte „Tackifier“) zugesetzt.

Eine einfache Definition der Adhäsion kann „die Wechselwirkungsenergie pro Einheitsfläche“ [in mN/m] sein, wobei diese aufgrund experimenteller Einschränkungen  
30 wie Unkenntnis der wahren Kontaktflächen nicht messbar ist. Weiterhin wird oft die Oberflächenenergie (OFE) beschrieben mit „polaren“ und „unpolaren“ Komponenten. Dieses vereinfachende Modell hat sich in der Praxis durchgesetzt. Gemessen werden diese Energie und ihre Komponenten oft mittels Messung der statischen Kontaktwinkel unterschiedlicher Testflüssigkeiten. Den Oberflächenspannungen dieser Flüssigkeiten  
35 werden polare und unpolare Anteile zugeordnet. Aus den beobachteten Kontaktwinkeln der Tropfen auf der Prüfoberfläche werden die polaren und unpolaren Anteile der

Oberflächenenergie der Prüfoberfläche ermittelt. Dies kann zum Beispiel nach dem OWKR-Modell erfolgen. Eine industriell übliche alternative Methode ist die Bestimmung mittels Testtinten nach DIN ISO 8296.

- 5 Im Kontext solcher Diskussionen werden oft die Begriffe „polar“ und „hochenergetisch“ gleich gesetzt, ebenso die Begriffe „unpolar“ und „niederenergetisch“. Dahinter steht die Erkenntnis, dass polare Dipolkräfte vergleichsweise stark sind gegenüber sogenannten „dispersen“ oder unpolaren Wechselwirkungen, die ohne Beteiligung permanenter molekularer Dipole aufgebaut werden. Die Grundlage dieses Modells der
- 10 Grenzflächenenergie und Grenzflächenwechselwirkungen ist die Vorstellung, dass polare Komponenten nur mit polaren wechselwirken und unpolare nur mit unpolaren.

- Jedoch kann eine Oberfläche auch kleine oder mittlere polare Anteile an der Oberflächenenergie aufweisen, ohne dass die Oberflächenenergie „hoch“ ist. Ein
- 15 Richtwert kann sein, dass, sobald der polare Anteil der OFE größer ist als 3 mN/m die Oberfläche im Sinne dieser Erfindung als „polar“ zu bezeichnen ist. Dies entspricht in etwa der praktischen unteren Nachweisgrenze.

- Grundsätzlich gibt es keine harten Grenzen für Begriffe wie hoch- und niederenergetisch.
- 20 Für den Zweck der Diskussion wird die Grenze bei 38 mN/m beziehungsweise 38 dyn/cm gesetzt. Dies ist ein Wert, ab dem beispielsweise die Bedruckbarkeit einer Oberfläche meist hinreichend ist. Zum Vergleich kann man die Oberflächenspannung (=Oberflächenenergie) von reinem Wasser betrachten, diese liegt bei ca. 72 mN/m (unter anderem temperaturabhängig).

- 25 Insbesondere auf niederenergetischen Substraten wie PE, PP oder EPDM, aber auch vielen Lacken gibt es große Probleme bei der Erreichung zufriedenstellender Adhäsion, sowohl bei Verwendung von Haftklebmassen und anderen Klebstoffen oder Beschichtungen.

- 30 Ebenso ist bekannt, dass polare Haftklebmassen wie Acrylatmassen als Klasse ein befriedigendes Verhalten auf hochenergetischen Untergründen zeigen, jedoch oft auf sehr niederenergetischen Untergründen versagen. Es gibt andere Massen zum Beispiel auf Basis von Natur- oder Synthesekautschuk, die verbesserte Verklebungen sowohl auf
- 35 nieder- wie hochenergetischen Untergründen bieten.

Weiterhin haben insbesondere Acrylatmassen auch das typische Verhalten des „Aufziehens“, also einer oft Tage dauernden Prozesses des „Auffliessens“ auf das Substrat, bis die Endfestigkeit der Verklebung erreicht ist. In den meisten Fällen ist dies ein unerwünschtes Verhalten.

Und auch wenn die Verklebung auf hochenergetischen beziehungsweise polaren Substraten wie zum Beispiel Stahl allgemein als eher unproblematisch gilt, kann noch lange nicht jede Haftklebemasse optimal wechselwirken. Dies sieht man daran, dass keinesfalls jede Haftklebemasse in Schältests ein kohäsiv versagendes Bruchbild auf Stahl zeigt, was anzeigt, dass die Adhäsion versagt.

Insbesondere für den Bereich der Hochleistungs- und Montageklebebander gibt es trägerlose, viskoelastische Klebebander. „Trägerlos“ bedeutet in diesem Zusammenhang, dass keine Schicht nur für den strukturellen Zusammenhalt nötig ist, das Klebeband ist also für den spezifizierten Einsatz in sich ausreichend kohäsiv. Es ist nicht nötig, eine Trägerfolie oder ähnliches wie Vlies oder Gewebe, zu verwenden. Auch diese Klebebander basieren meist auf hochvernetzten Acrylatklebmassen. Des Weiteren sind diese Haftklebebander meistens verhältnismäßig dick, typischerweise über 300 µm.

Eine so bezeichnete viskoelastische Polymerschicht kann als sehr hochviskose Flüssigkeit angesehen werden, die unter Druckbelastung das Verhalten des Fließens (auch als „Kriechen“ bezeichnet) zeigt. Solche viskoelastischen Polymere beziehungsweise eine solche Polymerschicht besitzen in besonderem Maße die Fähigkeit, bei langsamer Krafteinwirkung die auf sie einwirkenden Kräfte zu relaxieren: sie sind in der Lage, die Kräfte in Schwingungen und/oder Verformungen (die insbesondere auch – zumindest zum Teil - reversibel sein können) zu dissipieren, somit die einwirkenden Kräfte „abzupuffern“, und eine mechanische Zerstörung durch die einwirkenden Kräfte bevorzugt zu vermeiden, vorteilhaft aber mindestens zu verringern oder aber den Zeitpunkt des Eintretens der Zerstörung zumindest hinauszögern. Im Falle einer sehr schnell einwirkenden Kraft zeigen viskoelastische Polymere üblicherweise ein elastisches Verhalten, also das Verhalten einer vollständig reversiblen Verformung, wobei Kräfte, die über das Elastizitätsvermögen der Polymere hinausgehen, zu einem Bruch führen können. Im Gegensatz hierzu stehen elastische Materialien, die auch bei langsamer Krafteinwirkung das beschriebene elastische Verhalten zeigen. Durch

Beimischungen, Füllstoffe, Schäumung oder ähnliches können solche viskoelastischen Klebmassen in ihren Eigenschaften noch stark variiert werden.

Insbesondere ist es oft vorteilhaft, einen syntaktischen Schaum zu erzeugen. Wenn dies beispielsweise durch die Zugabe von expandierbaren Mikrobällons geschieht, die erst nach Zugabe expandieren, wird im Rahmen dieser Offenbarung von „Schäumung“ gesprochen. Wenn stattdessen vorexpanzierte oder nicht expandierbare hohle Füllstoffe wie Glashohlkugeln zugegeben werden, wird im Rahmen dieser Offenbarung von „Schäumung“ oder „Füllung“ gesprochen. Sowohl „Schäumung“ als auch eine „Füllung“ erzeugen einen syntaktischen Schaum.

Aufgrund der elastischen Anteile der viskoelastischen Polymerschicht, die wiederum wesentlich zu den klebtechnischen Eigenschaften von Klebebändern mit solch einer viskoelastischen Trägerschicht beitragen, kann die Spannung zum Beispiel einer Zug- oder Scherbeanspruchung nicht komplett abgebaut werden. Dies wird durch das Relaxationsvermögen ausgedrückt, welches definiert ist als  $((\text{Spannung}(t=0) - \text{Spannung}(t)) / \text{Spannung}(t=0)) \cdot 100\%$ . Typischerweise zeigen viskoelastische Trägerschichten ein Relaxationsvermögen von mehr als 50 % auf.

Wiewohl jede Klebmasse viskoelastischer Natur ist, werden für trägerlose Hochleistungsklebebänder bevorzugt Klebmassen eingesetzt, welche diese besonderen Relaxierungseigenschaften zeigen.

Besonders schwierig zu lösen ist das Problem der gleichzeitigen Optimierung von Adhäsion und Kohäsion für einschichtige trägerlose Selbstklebebänder, da man hier keine spezielle Beschichtung der Seiten des Klebebands für die jeweiligen Untergründe vornehmen kann.

Man kann nun aber nicht beliebig einfach eine Haftklebmasse in der chemischen Formulierung ändern zur Optimierung der Adhäsion, da viele Volumeneigenschaften mit beeinflusst werden. Dies kann sein zum Beispiel Viskosität, Beständigkeit gegen dynamische Schocks, Lösemittel, Temperatur, oder man stößt schlicht auf Grenzen der Herstellung/Polymerisierung. Man ist also oft in der Praxis auf eine bestimmte

Basischemie beschränkt, mit der dann unter anderem die Adhäsion sichergestellt werden muss.

Die physikalische Vorbehandlung von Untergründen (zum Beispiel durch Flamme, Corona, Plasma) zur Verbesserung von Verklebungsfestigkeiten ist vor allem bei flüssigen Reaktivklebstoffen üblich. Eine Aufgabe der physikalischen Vorbehandlung kann dabei auch eine Reinigung des Untergrunds sein, beispielsweise von Ölen, oder ein Aufrauen zur Vergrößerung der effektiven Fläche.

Bei einer physikalischen Vorbehandlung spricht man meist von einer „Aktivierung“ der Oberfläche. Dies impliziert meist eine unspezifische Wechselwirkung, im Gegensatz beispielsweise zu einer chemischen Reaktion nach dem Schlüssel-Schloss-Prinzip. Eine Aktivierung impliziert meistens eine Verbesserung von Benetzbarkeit, Bedruckbarkeit oder Verankerung einer Beschichtung.

Bei Selbstklebebändern ist ein Auftragen eines Haftvermittlers auf den Untergrund üblich. Dies ist aber oft ein fehleranfälliger, aufwändiger, manueller Schritt.

Der Erfolg bei der Verbesserung der Adhäsion von Haftklebmassen durch physikalische Vorbehandlung des Untergrunds (Flamme, Corona, Plasma) ist nicht universell, da unpolare Klebmassen wie zum Beispiel Natur- oder Synthesekautschuk typischerweise nicht davon profitieren.

Die DE 10 2007 063 021 A1 beschreibt eine Aktivierung von Klebmassen mittels einer filamentären Coronabehandlung. Der Effekt der Coronabehandlung beschränkte sich im Wesentlichen auf eine Erhöhung der Scherstandzeiten (SSZ). Weitere klebtechnischen Eigenschaften konnten nicht verbessert werden. Zurückzuführen ist dies wahrscheinlich auf die Bildung von Abbauprodukten durch Elektronenbeschuss in einer Coronaentladung. Insbesondere wurde eine unveränderte oder sogar reduzierte Klebkraft beobachtet. Dem Fachmann ist es auch in der Tat klar, dass durch Erhöhung der Scherstandzeiten einer Haftklebmasse nicht trivialerweise auch eine Erhöhung der Klebkraft erreicht wird. Zudem ist eine Coronabehandlung mit vielen weiteren Einschränkungen verbunden, wie später noch ausgeführt wird.

Die bisherigen im Stand der Technik gelehrt Lösungen zur Erhöhung der Klebkraft einer ausgeformten viskoelastischen Haftklebeschicht beziehen sich auf das

Hinzukaschieren ein oder mehrerer Schichten einer Klebmasse, so dass man einen mehrschichtigen Aufbau erhält. Die offensichtlichen Nachteile eines Mehrschichtaufbaus sind der erhöhte Aufwand bei der Fertigung und die Anzahl der Prozessschritte. Bei dieser Art der Lösung können grundsätzlich Delaminationsprobleme zwischen den Schichten auftreten, da die Interlaminathaftung nicht auf starken kovalenten chemischen Wechselwirkungen beruht, sondern auf unspezifischen Wechselwirkungen allgemeiner polarer Natur. Dabei werden Coronabehandlungen auf inneren Grenzflächen von Klebebändern zur Verbesserung von Interlaminathaftung beschrieben, zum Beispiel in der WO 2006/027389 A1, der DE 10 2006 057 800 A1 oder der EP 2 062 951 A1.

Grundsätzlich sind auch chemisch-physikalische Modifikationen von Untergründen bekannt mit anschließendem Aufbringen von Klebebändern, wobei die Klebebänder selbst nicht modifiziert werden. In der DE 695 31 394 T2 wird beispielsweise beschrieben, wie eine chemisch-physikalische Oxidation einer Polymeroberfläche in Kombination mit Aufbringen eines Kopplungsmittels in einem elektrischen Feld zur Haftungsverbesserung einer Oberfläche verwendet werden kann. Es wird auch das Aufbringen eines unmodifizierten Klebebandes auf die so modifizierte Oberfläche beansprucht.

Ein Verfahren zur Verbesserung der Adhäsion von Haftklebmassen ist also wünschenswert, wobei das Verfahren:

- verschiedene Aspekte der Adhäsion wie Klebkraft, Scherfestigkeit und Auffließen positiv beeinflussen sollte,
- auf möglichst vielen Untergründen oder Haftklebmassen anwendbar sein sollte,
- und verfahrenstechnisch für die Aufgabe gut geeignet sein sollte.

Aufgabe der Erfindung ist es, die angegebenen positiven Effekte bei physikalischer Oberflächenmodifikation von Haftklebmassen oder Untergründen zu finden, um hochfeste Verbindungen zu erreichen. Kern der Aufgabe ist die Erzielung einer hohen Verankerung zwischen der haftklebrigen Schicht und des Untergrunds.

Gelöst werden diese Aufgaben durch ein Verfahren, wie es gemäß Hauptanspruch dargestellt ist. Gegenstand der Unteransprüche sind dabei vorteilhafte Weiterbildungen des Erfindungsgegenstands.

Demgemäß betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Erhöhung der Adhäsion einer Haftklebemassenschicht, die eine einem Substrat abgewandte und eine dem Substrat zugewandte Oberfläche aufweist, auf einer polaren Oberfläche eines Substrats, wobei die dem Substrat zugewandte Oberfläche der Haftklebemassenschicht mit Atmosphärendruckplasma behandelt werden.

Überraschend an dem erfindungsgemäßen Verfahren ist, für sehr viele Klebeband-Substrat-Kombinationen eine signifikante Erhöhung sowohl der Klebkraft als auch der Scherfestigkeit und weiterer Adhäsionseigenschaften zu beobachten ist. Diese Verbesserung stellt sich unabhängig davon ein, ob der Untergrund sehr glatt, rau oder auch strukturiert/texturiert ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist überraschend robust und einfach in der Anwendung.

Bevorzugt wird das Plasma mittels einer oder mehrerer Düsen aufgebracht, bevorzugt bei Betrieb mit Druckluft oder N<sub>2</sub>.

Besonders bevorzugt wird das Plasma mittels einer Rotationsdüse aufgebracht, besonders bevorzugt bei Betrieb mit Druckluft.

Moderne indirekte Plasmatechniken basieren oft auf einem Düsenprinzip. Hierbei kann die Düse rund oder linienförmig ausgeführt sein, teilweise wird mit Rotationsdüsen gearbeitet, ohne hier eine Einschränkung vornehmen zu wollen. Ein solches Düsenprinzip ist vorteilhaft aufgrund seiner Flexibilität und seiner inhärent einseitigen Behandlung. Solche Düsen, beispielsweise der Firma Plasmatreat, sind industriell weit verbreitet zur Vorbehandlung von Untergründen vor einer Verklebung. Nachteilig sind die indirekte und weniger effiziente da entladungsfreie Behandlung, und dadurch die reduzierten Bahngeschwindigkeiten. Die übliche Bauform einer Runddüse ist jedoch besonders gut geeignet, schmale Warenbahnen zu behandeln, wie beispielsweise ein Klebeband mit einer Breite von wenigen cm.

Es sind verschiedene Plasmaerzeuger auf dem Markt, die sich in der Technik zur Plasmaerzeugung, der Düsengeometrie und der Gasatmosphäre unterscheiden. Obwohl



sich die Behandlungen unter anderem in der Effizienz unterscheiden, sind die grundsätzlichen Effekte meist ähnlich und sind vor allem durch die eingesetzte Gasatmosphäre bestimmt. Eine Plasma-Behandlung kann in verschiedenen Atmosphären stattfinden, wobei die Atmosphäre auch Luft umfassen kann. Die  
5 Behandlungsatmosphäre kann eine Mischung verschiedener Gase sein, ausgewählt unter anderem aus  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$ , Ar, He, Ammoniak, wobei zudem Wasserdampf oder andere Bestandteile beigemischt sein können. Durch diese beispielhafte Auflistung wird keine Einschränkung vorgenommen.

10 Gemäß einer vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung bilden folgende reine oder Mischungen von Prozessgasen eine Behandlungsatmosphäre:  $N_2$ , Druckluft,  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$ , Ar, He, Ammoniak, Ethylen, wobei zudem Wasserdampf oder andere flüchtige Bestandteile zugesetzt sein können. Bevorzugt werden  $N_2$  und Druckluft.

15 Grundsätzlich kann man der Atmosphäre auch beschichtende oder polymerisierende Bestandteile beimischen, als Gas (zum Beispiel Ethylen) oder Flüssigkeiten (vernebelt als Aerosol). Es ist fast keine Einschränkung der in Frage kommenden Aerosole gegeben. Besonders die indirekt arbeitenden Plasmatechniken sind für den Einsatz von Aerosolen geeignet, da hier keine Verschmutzung der Elektroden droht.

20 Da die Effekte einer Plasmabehandlung chemischer Natur sind und eine Veränderung der Oberflächenchemie im Vordergrund steht, kann man die oben beschriebenen Methoden auch als chemisch-physikalische Behandlungsmethoden beschreiben. Obwohl sich Unterschiede im Detail ergeben können, ist im Sinne dieser Erfindung keine besondere Technik hervorzuheben, weder von der Art der Plasmaerzeugung noch der  
25 Bauart.

Weiterhin bevorzugt ist die Aufbringung des Plasmastrahls mittels Rotation der Düsenspitze. Der Plasmastrahl überstreicht dann in einem vorgegebenen Winkel kreisförmig das Substrat und bietet vorteilhaft eine gute Behandlungsbreite für Klebebänder. Durch die Rotation überstreicht der Behandlungsstrahl je nach  
30 Verfahrensgeschwindigkeit mehrfach die gleichen Stellen, führt also implizit eine Mehrfachbehandlung durch.

Eine ebenfalls bevorzugte Variante der Plasmabehandlung ist die Verwendung eines feststehenden Plasmastrahls ohne Rotationsdüse.

Eine ebenfalls bevorzugte Plasmabehandlung verwendet eine seitlichen Anordnung von mehreren Düsen, versetzt, wenn nötig, zur lückenlosen, teilweise überlappenden Behandlung in hinreichender Breite. Nachteilig hierbei ist die nötige Anzahl an Düsen, typischerweise müssten anstelle einer Rotationsdüse zwei bis vier nicht-rotierende  
5 Runddüsen eingesetzt werden.

Die Bauform einer Rund-Düse ist im Allgemeinen bevorzugt für Verklebungen von schmalen Klebebändern. Linear-Düsen sind aber auch geeignet.

10 Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung beträgt der Behandlungsabstand 1 bis 100 mm, bevorzugt 3 bis 50 mm, besonders bevorzugt 4 bis 20 mm.

Weiter vorzugsweise beträgt die Behandlungsgeschwindigkeit 0, bis 200 m/min, bevorzugt 1 bis 50 m/min, besonders bevorzugt 2 bis 20 m/min.

15

Besonders bevorzugt ist eine Universal-Behandlung mittels Rotationsdüse bei 9 bis 12 mm Abstand zwischen Düse und der zu behandelnden Oberfläche bei einer lateralen Relativbewegung zwischen Düse und Substrat von 4 bis 6 m/min.

20 Selbstverständlich muss die Behandlung innerhalb eines Bereiches erfolgen, in dem das Gas reaktiv ist, beziehungsweise innerhalb eines Abstandes (zum Beispiel zu einer Düse), in dem das Gas noch reaktiv ist. Bei einer Düse umfasst dieser Bereich den Wirkungsbereich des Plasmastrahls.

25 Die Plasmabehandlung der Oberfläche kann auch mehrmals stattfinden.

Eine Behandlung kann mehrfach hintereinander erfolgen, um die gewünschte Intensität zu erreichen. Dies passiert stets bei der bevorzugten Rotationsbehandlung oder bei teilweise überlappenden Düsenanordnungen.

30 Die nötige Behandlungsintensität kann zum Beispiel durch mehrere Durchfahrten unter einer Düse oder durch Anordnung von mehreren Düsen hintereinander erzielt werden.

Die Mehrfachbehandlung kann auch zur Auffrischung der Behandlung genutzt werden. Möglich ist auch, dass die Behandlung in mehrere Einzelbehandlungen aufgeteilt sein kann.

Bei beidseitigen Klebebändern können beide Oberflächen entsprechend behandelt werden.

Der Zeitpunkt ist nicht vorgegeben, jedoch bevorzugt kurz vor der Verklebung.

- 5 Bei einer Behandlung direkt vor der Verklebung kann der zeitlich Abstand zur Verklebung  $<1$  s sein, bei einer Inline-Behandlung vor dem Verkleben im Bereich von Sekunden bis Minuten, bei einer Offline-Behandlung im Bereich von Stunden bis Tagen, und bei einer Behandlung im Herstellungsprozess des Klebebands im Bereich von Tagen bis vielen Monaten.

10

Wie die meisten physikalischen Behandlungen kann eine Plasmabehandlung im Laufe der Zeit abklingen. Dies kann allerdings stark von den Details der Behandlung und des Klebebandes abhängen. Offensichtlich ist während eines möglichen Abklingens die Adhäsion noch verbessert gegenüber dem unbehandelten Zustand. Grundsätzlich ist die verbesserte Adhäsion auch in diesem Zeitraum ein Teil dieser Lehre.

15

Grundsätzlich kann die Behandlung durch eine wiederholte Behandlung erzeugt werden oder aufgefrischt werden.

Der zeitliche Abstand zwischen den Mehrfachbehandlungen kann also reichen von ca. 0,1 s (während der Rotation der Düse) bis hin zu ca. 1 Jahr (wenn ein Produkt behandelt ausgeliefert wird, mit einer Auffrischbehandlung vor der Anwendung).

20

Die Behandlung kann inline mit dem Verkleben erfolgen.

Wie viele Einzeldüsen oder sonstige Plasmaerzeuger für die Behandlung verwendet werden, ist nicht eingeschränkt.

Wie viele Einzelbehandlungen mit der oder den Plasmaerzeugern durchgeführt werden, ist nicht eingeschränkt.

25

Beispielsweise wäre die Vorbehandlung der Oberfläche mit einem bestimmten Plasmaerzeuger denkbar, wobei zu einem späteren Zeitpunkt mit einem sich unterscheidenden Plasmaerzeuger die Behandlung ergänzt oder aufgefrischt wird.

Beispielsweise könnte die Oberfläche bereits mittels Flamme oder Corona vorbehandelt gewesen sein, bevor sie mit dem hier gelehrt Verfahren behandelt wird. Beispielsweise werden Kunststoffteile oder Folien herstellerseitig manchmal mit einer physikalischen Vorbehandlung ausgerüstet.

30

In einer Variante der Erfindung wird das Plasma mit einer Plasmadüseneinheit mit zusätzlicher Einleitung eines Precursormaterials in den Arbeitsgasstrom oder in den

35

Plasmastrahl aufgetragen. Die Beaufschlagung kann dabei zeitlich versetzt oder gleichzeitig erfolgen.

Ein Atmosphärendruckplasma (und eine Oberflächenbehandlung mittels desselben)  
5 unterscheidet sich wesentlich von einer Coronaentladung (und einer Oberflächenbehandlung mittels derselben).

Eine Coronabehandlung ist als eine durch hohe Wechselspannung zwischen zwei Elektroden erzeugte Oberflächenbehandlung mit filamentären Entladungen definiert,  
10 wobei die diskreten Entladungskanäle auf die zu behandelnde Oberfläche treffen, siehe dazu auch Wagner et al., Vacuum, 71 (2003), Seiten 417 bis 436. Ohne weitere Qualifizierung ist als Prozessgas Umgebungsluft anzunehmen.

Fast immer wird das Substrat im Entladungsraum zwischen einer Elektrode und einer  
15 Gegenelektrode platziert oder hindurchgeführt, was als „direkte“ physikalische Behandlung definiert ist. Bahnförmige Substrate werden dabei typischerweise zwischen einer Elektrode und einer geerdeten Walze durchgeführt.

Insbesondere wird meist unter dem Begriff „Corona“ eine „dielektrische  
20 Barrierenentladung“ (engl. dielectric barrier discharge, DBD) verstanden. Dabei besteht mindestens eine der Elektroden aus einem Dielektrikum, also einem Isolator, oder ist mit einem solchen beschichtet oder überzogen.

Die Behandlungsintensität einer Coronabehandlung wird als „Dosis“ in  $[Wmin/m^2]$   
25 angegeben, mit der Dosis  $D=P/b \cdot v$ , mit  $P$ =elektrischer Leistung  $[W]$ ,  $b$ =Elektrodenbreite  $[m]$ , und  $v$ =Bahngeschwindigkeit  $[m/min]$ .

Fast immer wird das Substrat im Entladungsraum zwischen einer Elektrode und einer Gegenelektrode platziert oder hindurchgeführt, was als „direkte“ physikalische  
30 Behandlung definiert ist. Bahnförmigen Substrate werden dabei typischerweise zwischen einer Elektrode und einer geerdeten Walze durchgeführt. Manchmal wird noch der Begriff einer „ausgeblasenen Corona“ beziehungsweise „einseitigen Corona“ verwendet. Dies ist nicht vergleichbar mit einem Atmosphärendruckplasma, da sehr unregelmäßige Entladungsfilamente zusammen mit einem Prozessgas „ausgeblasen“ werden, und keine  
35 stabile, wohldefinierte, effiziente Behandlung möglich ist.

„Atmosphärendruckplasma“ ist als ein elektrisch aktiviertes, homogenes, reaktives Gas, welches sich nicht im thermischen Equilibrium befindet, mit einem Druck nahe dem Umgebungsdruck definiert. Durch die elektrischen Entladungen und durch Ionisierungsprozesse im elektrischen Feld wird das Gas aktiviert und hochangeregte Zustände in den Gasbestandteilen erzeugt. Das verwendete Gas oder die Gasmischung wird als Prozessgas bezeichnet. Grundsätzlich kann man der Plasmaatmosphäre auch beschichtende oder polymerisierende Bestandteile als Gas oder Aerosol beimischen.

Der Begriff „homogen“ deutet darauf hin, dass keine diskreten, inhomogenen Entladungskanäle auf die Oberfläche des zu behandelnden Substrats treffen (auch wenn diese im Erzeugungsraum vorhanden sein können).

Die Einschränkung „nicht im thermischen Equilibrium“ bedeutet, dass die Ionentemperatur sich von der Elektronentemperatur unterscheiden kann. Bei einem thermisch erzeugten Plasma wären diese im Gleichgewicht (siehe dazu auch zum Beispiel Akishev et al., Plasmas and Polymers, Vol. 7, No. 3, Sept. 2002).

Bei der physikalischen Behandlung einer Oberfläche mittels Atmosphärendruckplasma findet die elektrische Entladung meist in einem von der Oberfläche getrennten Raum statt. Das Prozessgas wird dann durch diesen Raum geführt, elektrisch aktiviert und dann als Plasma meist durch eine Düse auf die Oberfläche geleitet. Die Reaktivität des Plasmastrahls klingt meist nach Austritt zeitlich schnell ab, räumlich typischerweise nach Millimetern bis Zentimetern. Das austretende abklingende Plasma wird oft als englisch „afterglow“ bezeichnet. Die Lebenszeit und nutzbare Strecke des austretenden Plasmas hängt von molekularen Details und der genauen Plasmaerzeugung ab.

Diese Art von physikalischer Behandlung wird als „indirekt“ bezeichnet, wenn die Behandlung nicht am Erzeugungsort der elektrischen Entladungen vorgenommen wird. Die Behandlung der Oberfläche findet bei oder nahe bei Atmosphärendruck statt, wobei jedoch der Druck im elektrischen Entladungsraum erhöht sein kann.

Es sind aber beispielsweise auch Konzepte zur Erzeugung von Durchführung von indirekten Plasmabehandlungen bekannt, in denen die elektrischen Entladungen im

Gasstrom außerhalb einer Düse stattfinden und ebenfalls eine Plasmastrahlbehandlung bereitstellen.

Ebenso bekannt sind homogene Atmosphärendruckplasmen bei denen die Behandlung im Entladungsraum stattfindet, bezeichnet als homogene Glimmentladung bei Atmosphärendruck (englisch „glow discharge plasma“, siehe zum Beispiel T Yokoyama et al 1990 J. Phys. D: Appl. Phys. 23 1125).

Bestandteile des Atmosphärendruckplasmas können sein:

- Hochangeregte atomare Zustände
- Hochangeregte molekulare Zustände
- Ionen
- Elektronen
- Unveränderte Bestandteile des Prozessgases

Bevorzugt ist der Einsatz marktüblicher Systeme zur Erzeugung von Atmosphärendruckplasma. Die elektrischen Entladungen können zwischen Metallelektroden stattfinden, aber auch zwischen Metall-Dielektrikum oder aber erzeugt werden durch piezoelektrische Entladung oder weiteren Methoden. Einige beispielhafte kommerzielle Systeme sind Plasma-Jet (Plasmatreat GmbH, Deutschland), Plasma-Blaster (Tigres GmbH, Deutschland), Plasmabrush und Piezobrush (Reinhausen, Germany), Plasmaline (VITO, Belgien), oder ApJet (ApJet, Inc., USA). Die genannten Systeme operieren mit unterschiedlichen Prozessgasen wie Luft, Stickstoff oder Helium und unterschiedlichen resultierenden Gastemperaturen.

Bevorzugt ist das Verfahren der Plasmatreat GmbH (Steinhagen, Deutschland), beschrieben beispielsweise in folgendem Zitat aus der WO 2005/117507 A2:

„Aus dem Stand der Technik der EP 0 761 415 A1 und der EP 1 335 641 A1 ist eine Plasmaquelle bekannt, bei der mittels einer unter Anlegen einer hochfrequenten Hochspannung in einem Düsenrohr zwischen einer Stiftelektrode und einer Ringelektrode mittels einer nicht-thermischen Entladung aus dem Arbeitsgas ein Plasmastrahl erzeugt wird, der aus der Düsenöffnung austritt. Dieser nicht-thermische Plasmastrahl weist bei einer geeignet eingestellten Strömungsrate keine elektrischen Streamer auf, so dass nur der energiereiche, aber niedrig temperierte Plasmastrahl auf die Oberfläche eines

Bauteils gerichtet werden kann. Streamer sind dabei die Entladungskanäle, entlang derer die elektrische Entladungsenergie während der Entladung verläuft.

Zur Charakterisierung des Plasmastrahls kann auch die hohe Elektronentemperatur, die niedrige Iontemperatur und die hohe Gasgeschwindigkeit herangezogen werden.“

5

Bei einer Coronaentladung nach obiger Definition bilden sich durch die angelegte hohe Spannung filamentäre Entladungskanäle mit beschleunigten Elektronen und Ionen. Insbesondere die leichten Elektronen treffen mit hoher Geschwindigkeit auf die Oberfläche mit Energien, die ausreichen, um die meisten Molekülbindungen aufzubrechen. Die Reaktivität der außerdem entstehenden reaktiven Gasbestandteile ist meist ein untergeordneter Effekt. Die aufgebrochenen Bindungsstellen reagieren dann mit Bestandteilen der Luft oder des Prozessgases weiter. Ein entscheidender Effekt ist die Bildung kurzketziger Abbauprodukte durch Elektronenbeschuss. Bei Behandlungen höherer Intensität tritt auch ein signifikanter Materialabtrag ein.

10

15

Durch die Reaktion eines Plasmas mit der Substratoberfläche werden verstärkt die Plasmabestandteile direkt „eingebaut“. Alternativ kann auf der Oberfläche ein angeregter Zustand oder eine offene Bindungsstelle erzeugt werden, die dann sekundär weiterreagieren, zum Beispiel mit Luftsauerstoff. Bei manchen Gasen wie Edelgasen ist keine chemische Bindung der Prozessgasatome oder -moleküle an das Substrat zu erwarten. Hier findet die Aktivierung des Substrats ausschließlich über Sekundärreaktionen statt.

20

Der wesentliche Unterschied ist also, dass bei der Plasmabehandlung keine direkte Einwirkung diskreter Entladungskanäle auf die Oberfläche stattfindet. Die Wirkung findet also homogen und schonend vor allem über reaktive Gasbestandteile statt. Bei einer indirekten Plasmabehandlung sind freie Elektronen möglicherweise vorhanden, aber nicht beschleunigt da die Behandlung außerhalb des erzeugenden elektrischen Feldes stattfindet.

25

30

Die Plasmabehandlung ist also weniger zerstörend als eine Coronabehandlung, da keine diskreten Entladungskanäle auf die Oberflächen treffen. Es entstehen weniger kurzketzige Abbauprodukte, die eine Schicht mit negativem Einfluss auf der Oberfläche

bilden können. Deswegen können oft bessere Benetzbarkeiten nach Plasmabehandlung gegenüber Corona erzielt werden bei längerer Beständigkeit des Effekts.

Der geringere Kettenabbau und die homogene Behandlung durch Verwendung einer  
5 Plasmabehandlung tragen wesentlich zur Robustheit und Effektivität des gelehnten Verfahrens bei.

Die erfindungsgemäße Klebmasse ist eine Haftklebmasse, also eine Klebmasse, die  
10 bereits unter relativ schwachem Andruck eine dauerhafte Verbindung mit fast allen Haftgründen erlaubt und nach Gebrauch im Wesentlichen rückstandsfrei vom Haftgrund wieder abgelöst werden kann. Eine Haftklebmasse wirkt bei Raumtemperatur permanent haftklebrig, weist also eine hinreichend geringe Viskosität und eine hohe Anfassklebrigkeit auf, so dass sie die Oberfläche des jeweiligen Klebegrunds bereits bei  
15 geringem Andruck benetzt. Die Verklebbarkeit der Klebmasse beruht auf ihren adhäsiven Eigenschaften und die Wiederablösbarkeit auf ihren kohäsiven Eigenschaften.

Vorzugsweise basiert die Haftklebemassenschicht auf Naturkautschuk, Synthesekautschuk oder Polyurethanen, wobei vorzugsweise die  
20 Haftklebemassenschicht aus reinem Acrylat oder mehrheitlich aus Acrylat (Hotmelt oder UV) besteht, insbesondere viskoelastische, sowie Blends und Copolymere.

Die Haftklebmasse kann zur Verbesserung der Klebeeigenschaften mit Klebrigmachern abgemischt sein.

25 Als Klebrigmacher, auch als Klebharze bezeichnet, sind prinzipiell alle bekannten Stoffklassen geeignet. Klebrigmacher sind beispielsweise Kohlenwasserstoffharze (zum Beispiel Polymere auf Basis ungesättigter C<sub>5</sub>- oder C<sub>9</sub>-Monomere), Terpenphenolharze, Polyterpenharze auf Basis von Rohstoffen wie zum Beispiel  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Pinen, aromatische Harze wie Cumaron-Inden-Harze oder Harze auf Basis Styrol oder  
30  $\alpha$ -Methylstyrol wie Kolophonium und seine Folgeprodukte, zum Beispiel disproportioniertes, dimerisiertes oder verestertes Kolophonium, zum Beispiel Umsetzungsprodukte mit Glycol, Glycerin oder Pentaerythrit, um nur einige zu nennen. Bevorzugt werden Harze ohne leicht oxidierbare Doppelbindungen wie Terpenphenolharze, aromatische Harze und besonders bevorzugt Harze, die durch



Hydrierung hergestellt sind wie zum Beispiel hydrierte Aromatenharze, hydrierte Polycyclopentadienharze, hydrierte Kolophoniumderivate oder hydrierte Polyterpenharze. Bevorzugt sind Harze auf Basis von Terpenphenolen und Kolophoniumestern. Ebenfalls bevorzugt sind Klebharze mit einem Erweichungspunkt oberhalb von 80 °C gemäß ASTM E28-99 (2009). Besonders bevorzugt sind Harze auf Basis von Terpenphenolen und Kolophoniumestern mit einem Erweichungspunkt oberhalb von 90 °C gemäß ASTM E28-99 (2009). Typische Einsatzmengen sind 10 bis 100 Gewichtsteile bezogen auf Polymere der Klebmasse.

- 10 Zur weiteren Verbesserung der Kabelverträglichkeit kann die Klebmasseformulierung optional mit Lichtschutz- oder primären und/oder sekundären Alterungsschutzmitteln abgemischt sein.

Als Alterungsschutzmittel können Produkte auf Basis sterisch gehinderter Phenole, Phosphite, Thiosynergisten, sterisch gehinderter Amine oder UV-Absorber eingesetzt werden.

Bevorzugt eingesetzt werden primäre Antioxidantien wie zum Beispiel Irganox 1010 (Tetrakis-(methylene-(3,5-di-(tert)-butyl-4-hydrocinnamate))methan; CAS No. 6683-19-8 (sterisch gehindertes Phenol), BASF) oder Irganox 254, allein oder in Kombination mit sekundären Antioxidantien wie zum Beispiel Irgafos TNPP oder Irgafos 168.

- 20 Die Alterungsschutzmittel können dabei in beliebiger Kombination miteinander verwendet werden, wobei Mischungen aus primären und sekundären Antioxidantien in Kombination mit Lichtschutzmitteln wie zum Beispiel Tinuvin 213 besonders gute Alterungsschutzwirkung zeigen.

- 25 Ganz besonders vorteilhaft haben sich Alterungsschutzmittel erwiesen, in denen ein primäres Antioxidans mit einem sekundären Antioxidans in einem Molekül vereint ist. Bei diesen Alterungsschutzmitteln handelt es sich um Kresolderivate, deren aromatischer Ring an zwei beliebigen unterschiedlichen Stellen, bevorzugt in ortho- und meta-Stellung zur OH-Gruppe mit Thioalkylketten substituiert ist, wobei das Schwefelatom auch über eine oder mehrere Alkylketten an dem aromatischen Ring des Kresolbausteins verbunden sein kann. Die Anzahl der Kohlenstoffatome zwischen dem Aromaten und dem Schwefelatom kann zwischen 1 und 10, bevorzugt zwischen 1 und 4 liegen. Die Anzahl der Kohlenstoffatome der Alkylseitenkette kann zwischen 1 und 25, bevorzugt zwischen 6 und 16 liegen. Besonders bevorzugt sind hierbei Verbindungen des Typs
- 35 4,6-Bis(dodecylthiomethyl)-o-cresol, 4,6-Bis(undecylthiomethyl)-o-cresol,

4,6-Bis(decylthiomethyl)-o-cresol                      4,6-Bis(nonylthiomethyl)-o-cresol                      oder  
4,6-Bis(octylthiomethyl)-o-cresol. Derartige Alterungsschutzmittel werden zum Beispiel  
von der Firm Ciba Geigy unter dem Namen Irganox 1726 oder Irganox 1520 angeboten.

- 5 Die Menge des zugesetzten Alterungsschutzmittels beziehungsweise Alterungsschutzmittelpaketes sollte in einem Bereich zwischen 0,1 und 10 Gew.-%, bevorzugt in einem Bereich zwischen 0,2 und 5 Gew.-%, besonders bevorzugt in einem Bereich zwischen 0,5 und 3 Gew.-% bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt liegen.
- 10 Zur Verbesserung der Verarbeitungseigenschaften kann die Klebmasseformulierung weiterhin mit üblichen Prozesshilfsmitteln wie Entschäumen, Entlüften, Netzmitteln oder Verlaufsmitteln abgemischt sein. Geeignete Konzentrationen liegen im Bereich von 0,1 bis zu 5 Gewichtsteilen bezogen auf die Feststoffe.
- 15 Füllstoffe (verstärkend oder nicht verstärkend) wie Siliciumdioxide (sphärisch, nadelförmig, plättchenförmig oder unregelmäßig wie die pyrogenen Silicas), Glas als Voll- oder Hohlkugeln, nicht expandierbare, organische Mikrokugeln aus insbesondere Phenolharzen, Kreide, Kalziumcarbonate, Zinkoxide, Titandioxide, Aluminiumoxide oder Aluminiumoxidhydroxide, Ruße, Fasern, Carbonnanotubes (CNTs) können sowohl der
- 20 Justierung der Verarbeitbarkeit als auch der klebtechnischen Eigenschaften dienen. Geeignete Konzentrationen liegen im Bereich von 0,1 bis zu 70 Gewichtsteilen bezogen auf die Feststoffe, insbesondere bis zu 40 Gewichtsteilen, besonders vorzugsweise zwischen 1 und 20 Gewichtsteilen.
- Als Fasern können (Chemie-)Fasern (Stapelfaser oder Endlosfilament) aus synthetischen
- 25 Polymeren, auch synthetische Fasern genannt, aus Polyester, Polyamid, Polyimid, Aramid, Polyolefin, Polyacrylnitril oder Glas, (Chemie-)Fasern aus natürlichen Polymeren wie zellulosische Fasern (Viskose, Modal, Lyocell, Cupro, Acetat, Triacetat, Cellulon), wie Gummifasern, wie Pflanzeneiweißfasern und/oder wie Tierereiweißfasern und/oder natürliche Fasern aus Baumwolle, Sisal, Flachs, Seide, Hanf, Leinen, Kokos oder Wolle
- 30 eingesetzt werden. Des Weiteren sind Garne, gefertigt aus den angegebenen Fasern, ebenfalls geeignet. Stapelfasern sind Einzelfasern, die in ihrer Länge begrenzt sind. Das Gegenteil von Stapelfasern sind Filamente (Endlosfasern).
- Bevorzugt werden stabile druckfeste Mikrohohlkugeln, deren Hülle nicht auf Polymeren basieren.

Insbesondere ist auch die Kombination einer Füllung und einer Harzzugabe besonders bevorzugt. Wie aus den in den Beispielen Datensätzen ersichtlich, kann die Zugabe von Harz und einem Füllstoff eine hohe Maximalkraft in Schälprüfungen ermöglichen, bei gleichzeitiger hoher Scherbelastbarkeit im Sinne von langer Scherstandzeit und geringer

5 Scherung unter der statischen Last

Weiterhin können schwerentflammbare Füllstoffe, wie beispielsweise Ammoniumpolyphosphat, weiterhin elektrisch leitfähige Füllstoffe, wie beispielsweise Leitruß, Kohlenstofffasern und/oder silberbeschichtete Kugeln, weiterhin  
10 ferromagnetische Additive, wie beispielsweise Eisen-(III)-oxide, Alterungsschutzmitteln, Lichtschutzmitteln, Ozonschutzmitteln vor oder nach der Aufkonzentration des Polyacrylat zugegeben oder eincompoundiert werden.

15 Besonders bevorzugt sind expandierbare Mikrobällons, weil diese eine Schäumung der Klebmasse erlauben.

Bei Mikrobällons handelt es sich um elastische Hohlkugeln, die eine thermoplastische Polymerhülle aufweisen. Diese Kugeln sind mit niedrigsiedenden Flüssigkeiten oder verflüssigtem Gas gefüllt. Als Hüllenmaterial finden insbesondere Polyacrylnitril, PVDC,  
20 PVC oder Polyacrylate Verwendung. Als niedrigsiedende Flüssigkeit sind insbesondere Kohlenwasserstoffe der niederen Alkane, beispielsweise Isobutan oder Isopentan geeignet, die als verflüssigtes Gas unter Druck in der Polymerhülle eingeschlossen sind.

Durch ein Einwirken auf die Mikrobällons, insbesondere durch eine Wärmeeinwirkung erweicht einerseits die äußere Polymerhülle. Gleichzeitig geht das in der Hülle befindliche  
25 flüssige Treibgas in seinen gasförmigen Zustand über. Dabei dehnen sich die Mikrobällons irreversibel aus und expandieren dreidimensional. Die Expansion ist beendet, wenn sich der Innen- und der Außendruck ausgleichen. Da die polymere Hülle erhalten bleibt, erzielt man so einen geschlossenzelligen Schaum.

30 Es ist eine Vielzahl an Mikrobällontypen kommerziell erhältlich wie zum Beispiel von der Firma Akzo Nobel die Expancel DU-Typen (dry unexpanded), welche sich im Wesentlichen über ihre Größe (6 bis 45 µm Durchmesser im unexpandierten Zustand) und ihre zur Expansion benötigten Starttemperatur (75 bis 220 °C) differenzieren. Wenn der Mikrobällontyp beziehungsweise die Schäumungstemperatur auf das zur  
35 Massecompoundierung benötigte Temperaturprofil und die Maschinenparameter

abgestimmt ist, können Massecompoundierung und Schäumung auch gleichzeitig in einem Schritt erfolgen.

Weiterhin sind unexpandierte Mikroballontypen auch als wässrige Dispersion mit einem Feststoff- beziehungsweise Mikroballonanteil von ca. 40 bis 45 Gew.-% erhältlich, weiterhin auch als polymergebundene Mikroballons (Masterbatche), zum Beispiel in Ethylvinylacetat mit einer Mikroballonkonzentration von ca. 65 Gew.-%. Sowohl die Mikroballon-Dispersionen als auch die Masterbatche sind wie die DU-Typen zur Schäumung von Klebmassen entsprechend des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignet.

Insbesondere für „Foam-In-Place“-Anwendungen kann es vorteilhaft sein, expandierbare Mikroballons, also vorexpanzierte (vom Hersteller expandierte, also später gegebenenfalls noch weiter expandierbare, beispielsweise die DE-Typen von Expancell), anexpandierte (also im Herstellungsprozess des Klebebands teilexpandiert) und unexpandierte, einzusetzen. Bei „Foam-In-Place“-Anwendungen wird die Schäumung des Klebebands nach Verklebung initiiert oder fortgesetzt.

Varianten zur Schäumung der Klebmasse können auch die chemische Schäumung mit Gasabspaltem oder die literaturbekannte physikalische Schäumung durch mechanische Einarbeitung von Gasen wie Luft oder Stickstoff sein.

Falls die zur Schaumbildung eingebrachten Hohlkörper (insbesondere Mikroballons) nachträglich zerstört werden, kann trotzdem ein nicht-syntaktischer Schaum hoher Qualität erhalten werden.

Zu den bevorzugten Klebmassen muss bemerkt werden, dass die Verbesserung der Adhäsion durch die Erfindung nicht unbedingt durch jede beliebig gewählte Prüfung nachgewiesen werden kann. Wenn beispielsweise das Bruchbild in einer Klebkraftprüfung ohne die gelehnte Behandlung 100%iger Kohäsionsbruch war, kann die gesteigerte Adhäsion keinen messbaren Gewinn bringen, da die Volumeneigenschaften des Klebebandes die schwächste Verbindung darstellt. Dies kann die gesteigerte Adhäsion verbergen.

In besonderen Fällen kann ein komplexer Mischbruch mit Anteilen aus Adhäsions- und Kohäsionsversagen eine hohe Kraft im Schälversuch erzeugen. Wenn durch die gelehrt  
Behandlung die Adhäsion verbessert wird, kann die gemessene Kraft im Schälversuch  
sinken, da die Bruchart sich beispielsweise in reinen Kohäsionsbruch ändert. In solchen  
5 Fällen könnte die verbesserte Adhäsion beispielsweise durch die Zunahme an  
Masserückständen auf dem Substrat nachgewiesen werden.

Grundsätzlich ist für die Steigerbarkeit der praktischen Leistungsfähigkeit des  
Klebebandes durch die gesteigerte Adhäsion das Zusammenspiel aus Haftklebemasse  
10 und Träger entscheidend.

Die unten genannten bevorzugten Eigenschaften führen zu einer besonders starken  
Verbesserung der Adhäsion (überprüft zum Beispiel durch eine Klebkraftmessung) durch  
das gelehrt Verfahren, da die Volumeneigenschaften des Klebebands dies dann  
15 zulassen. Diese besondere Steigerung ist aber überraschend, da die guten  
Volumeneigenschaften bei schwacher Adhäsion nicht so klar erkennbar sind.

Eine geeignete Füllung, zum Beispiel mit Glashohlkugeln, kann die Druck- und  
Scherbelastbarkeit einer Haftklebemasse deutlich erhöhen. Diese positive  
20 Volumeneigenschaft kann aber erst bei hinreichend hoher Adhäsion zum Tragen  
kommen. Sehr viele unterschiedliche Konzepte zur Füllung von Haftklebemassen sind  
bekannt und beschrieben. Die meisten verbessern Aspekte der Kohäsion, aber nicht der  
Adhäsion. Die maximale Leistungsfähigkeit der Produkte ist oft nicht ausgeschöpft (oder  
überhaupt bekannt) aufgrund der mangelnden Adhäsion. Die Erfindung ist also  
25 besonders geeignet für solche gefüllten Haftklebemassen, insbesondere hochgefüllte  
Haftklebemassen, insbesondere syntaktische Schäume.

Die erfindungsgemäß behandelte Klebemasse kann auf einem Trägermaterial  
30 aufgebracht sein, insbesondere ein Folien- (aus PE, PP, PS oder Polyester wie PET),  
Schaum, Gewebe-, Vlies- oder Papierträger oder ein Compositeträger.  
Der Träger kann ein oder mehrere Schichten aus Folien oder Schaumträgern enthalten.

Des Weiteren kann das aus Träger und Klebmasse gebildete Klebeband ein oder mehrere funktionelle Schichten wie Sperrschichten, Schichten aus heißschmelzfähigem Material, oder anderen funktionellen Schichten enthalten.

Vorzugsweise hat der Träger viskoelastische Eigenschaften.

5

Weiterhin kann auf der dem Untergrund abgewandten Seite des Trägers eine zweite Klebmasse vorhanden sein, die nicht mit der ersten identisch sein muss und die nicht mit dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelt sein muss, aber behandelt sein kann. Die freiliegende Seite der zweiten Klebmasseschicht kann mit  
10 Atmosphärendruckplasma behandelt sein. Ebenso gilt dies für den „zweiten“ Untergrund, auf dem die zweite Klebmasse verklebt wird.

Bevorzugt sind beidseitig klebende Selbstklebebänder, bevorzugt auf einem Folien- oder Schaumträger.

15

Vorteilhafte ausführungsformen der Erfindung umfassen die Klebebänder K1 bis K8, wie sie in den Beispielen beschrieben sind.

Bevorzugt sind weiterhin beidseitig klebende trägerlose Transferklebebänder.

20

Besonders bevorzugt beträgt die Dicke der Haftklebmassenschicht oder des damit gebildeten Klebebands  $\geq 20 \mu\text{m}$ , bevorzugt  $\geq 100 \mu\text{m}$ , ganz besonders bevorzugt  $\geq 300 \mu\text{m}$  und/oder maximal  $\leq 1500 \mu\text{m}$ , bevorzugt  $\leq 1000 \mu\text{m}$ .

25 Insbesondere ein einschichtiger Aufbau aus einer viskoelastischen Schicht ist bevorzugt. Hier können keine Schwächen an den inneren Grenzflächen auftreten, und es ist ein einfaches kostengünstiges Produkt. Hier werden typischerweise die größten Kompromisse im Produktdesign eingegangen zwischen Adhäsion und Kohäsion, da keine speziellen Außenschichten zum Sicherstellen der Adhäsion eingesetzt werden.  
30 Diese Produkte profitieren also besonders von einer nachträglich gesteigerten Adhäsion.

Insbesondere ist ein einschichtiger Aufbau eines gefüllten und mit Harz abgemischten viskoelastischen Haftklebebandes bevorzugt, wobei insbesondere ein syntaktischer Schaum bevorzugt ist.

35

Ein mehrschichtiger Aufbau viskoelastischer Schichten ist ebenfalls bevorzugt.

Gemäß einer vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung bevorzugt sind alle Substrate, deren Oberfläche einen polaren Anteil  $>0$  mN/m hat nach dem OWKR-Modell.

- 5 Insbesondere kann dieser Anteil auch durch eine chemische oder physikalische Vorbehandlung des Substrats erzeugt worden sein.

Besonders bevorzugt sind die genannten Substrate in den Beispielen.

- Besonders bevorzugt sind Stahl, Alu, polare Kunststoffe/Polymere wie PET, PVC, PC,  
10 PMMA, sowie Glas, Keramik, Lacke und Lackierungen wie eine kathodische Tauchlackierung, Kompositmaterialien wie Carbonfaserkomposite oder Holz-Polymer-Komposite, beschichtete Kartonagen, Folien, Flaschen, Plastikbehälter, Verpackungen, Gehäuseteile, Beschichtungen, Bedampfungen, Lacke und Haftvermittler, ohne dass diese Aufzählung als abschließend zu verstehen ist.

15

Speziell bei empfindlichen eingebetteten Fasern wie in CFK muss eine Überbehandlung und Schädigung des Untergrunds vermieden werden, so dass die Plasmabehandlung des Klebebands einen besonderen Vorteil bietet.

- 20 Eine Behandlung mit Atmosphärendruckplasma unterscheidet sich also – wie bereits erwähnt - wesentlich von einer Coronabehandlung. Die indirekte Behandlung mit Atmosphärendruckplasma mittels Düsen ist dabei besonders für das gelehrt Verfahren geeignet.

- 25 Eine Plasmadüse mit einem stabilen Plasmastrahl kann noch aus einigen cm Abstand eine homogene Wirkung erzielen. Hingegen hat ein typischer klassischer Coronaspalt hat eine maximale Öffnung von 2 bis 3 mm, bei größeren Abständen ist entweder keine Entladung mehr möglich oder die Entladungen werden sehr inhomogen. Dicke unregelmäßig geformte Substrate oder Bauteile können also nur mit einer Plasmadüse  
30 gut behandelt werden.

Eine Plasmadüse ist besonders geeignet für schmale Behandlungen in der Breite eines Klebebands.

Plasmadüsen gibt es in verschiedenen Geometrien: rund, linear, etc. Die Bauform einer Rund-Düse ist im Allgemeinen geeignet für Behandlung von schmalen Klebebändern.

- 35 Linear-Düsen sind aber auch geeignet.

Das Plasma ist potentialarm und kann durch geeignete Maßnahme praktisch potentialfrei ausgeführt werden. Damit können auch empfindliche elektronische Bauteile nach dem gelehrten Verfahren behandelt werden.

5 Eine Plasmabehandlung in Luft kann ozonfrei sein ((TÜV Nord, Berichts Nr. 34 268 8, für einen Plasmaerzeuger der Firma Plasmatreat GmbH). Wenn kein Ozonvernichter gebraucht wird, ist dies ein weiterer Preisvorteil.

10 Eine indirekte Plasmabehandlung mittels Düsen erzeugt durch das Wegfallen einer rückwärtigen Gegenelektrode keine Rückseitenschädigung des Substrats oder Klebebands. Typischerweise besitzen Selbstklebeblätter einen Trennliner oder Trennbeschichtung (zum Beispiel silikonisiert), welcher durch unbeabsichtigte Coronaentladungen auf der Rückseite geschädigt würde. Eine potenzialfreie Plasmadüsenbehandlung ist ganz besonders geeignet um Rückseitenentladungen zu verhindern.

15

Das erfindungsgemäße Verfahren bietet eine Vielzahl von Vorteilen.

Das Verfahren kann über einen weiten Bereich von Haftklebemassen und Untergründen eine Steigerung der Adhäsion (also zum Beispiel sowohl von Klebkraft als auch von Scherfestigkeit) erzielen.

20

Die gemessene Verbesserung der Adhäsion kann je nach Polarität des Untergrunds unterschiedlich ausgeprägt sein. Nur bei vollständig unpolaren Substraten im Sinne des OWKR-Modells der Oberflächenenergie ist keine Steigerung zu erwarten.

25 Das Verfahren ist insbesondere aufgrund der Eigenschaften des Atmosphärendruckplasmas robust und nicht abhängig von einer optimierten Behandlung für jede Masse.

30 Das Verfahren ist so robust und einfach, dass mit einem einzigen Parametersatz (zum Beispiel Verfahren PV1, siehe unten) eine Steigerung der Adhäsion für unterschiedlichsten Haftklebemassen erzielt werden konnte. Das gelehrte Verfahren kann also als „Universalbehandlung“ durchgeführt werden. Dies ist ein besonderes Merkmal der Erfindung.



Die Oberfläche der Haftklebmasse wird durch das gelehnte Verfahren mit zusätzlichen polaren Gruppen (also Molekülen oder Molekülbestandteilen) ausgestattet, vor allem sauerstoff- und stickstoffhaltigen Gruppen. Die Erhöhung der Anzahl beziehungsweise Flächendichte an polaren Gruppen erhöht die Wechselwirkung mit polaren Molekülen des Verklebungssubstrats.

Auf den vollständig unpolaren Untergründen PE und PP ist keine Steigerung durch das gelehnte Verfahren zu beobachten, die Änderungen (Zu- und Abnahme) sind bei diesen Substraten auf die Messungenauigkeit zurückzuführen. Die Steigerungen auf den Substraten mit polaren Anteilen der Oberflächenenergie sind hingegen signifikant.

Besonders bemerkenswert ist dabei, dass die sonst oft in Frage kommende physikalische Vorbehandlung des Untergrunds entfallen kann, dieser also bei empfindlichen Untergründen auch nicht geschädigt werden kann. Auch eine Behandlung des Untergrunds mit Haftvermittlern kann entfallen.

## Prüfmethoden

### Klebkraft Stahl 90°

Die Klebkraftprüfungen erfolgten in Anlehnung an PSTC-101 durch Abziehen der aufgeklebten Klebebänder von den Substraten bei 300 mm/min bei einem Winkel von 90° zwischen Abzugsrichtung und Substrat. Für die Messung wurden die Substrate in eine spezielle Halterung geschoben, die es ermöglicht das Muster in einem Winkel von 90° senkrecht nach oben abzuziehen. Die Klebkraftmessung erfolgte mit einer Zwick-Zugprüfmaschine. Die Messergebnisse sind gemittelt über eine Abzugsstrecke von mindestens 75 mm, sind normiert auf die Breite des Klebebands in N/cm angegeben und sind gemittelt aus drei Messungen.

Die beidseitig klebenden trägerlosen Klebebänder wurden mit einer 36 µm geätzten PET-Folie kaschiert, welche einen sehr guten Verbund zur Klebmasseoberfläche herstellt. Die anderen Klebebänder besitzen einen zugfesten Träger.

Die Prüfmuster wurden kurz nach der Verklebung mit einer 2 kg Rolle 5 mal mit einer Aufrollgeschwindigkeit von 10 m/min angepresst. Wenn nicht anders angegeben, erfolgte

danach eine Lagerung von drei Tagen bei 23 °C und 50 % +/- 5 % rel. Luftfeuchte vor der Messung. Die Bestimmung der Klebkraft erfolgt bei einem Prüfklima von 23 °C +/- 1 °C Temperatur und 50 % +/- 5 % rel. Luftfeuchte. In der Klebkraftprüfung wurde entweder an der aufkaschierten PET-Folie gezogen oder am Träger des Klebebandes.

5

Der Begriff „Klebkraft“ wird in dieser Erfindung für die hier genannten Parameter verwendet, insbesondere 90°-Abzugswinkel und 300 mm/min Abzugsgeschwindigkeit, sofern nicht anders vermerkt. Insbesondere ist dabei auch die Lagerzeit von drei Tagen bei 23°C und 50 % +/- 5 % rel. Luftfeuchte nach Verklebung und vor der Messung

10

#### Scherstandzeit

Die Scherstandzeit gibt die Verklebungsfestigkeit für eine parallel zum verklebten Band angreifende Belastungskraft an. Sie ist die Zeit, die bis zum völligen Abscheren eines belasteten Klebebandes von einer Stahlplatte gemessen wird.

15

Die Scherstandzeiten werden ermittelt durch Verkleben eines beidseitig klebenden Klebebandes zwischen zwei polierten Stahlplatten mit einer Verklebungsfläche von 25 mm x 20 mm. Die Stahlplatten besitzen geeignete Bohrungen zum Aufhängen des Prüfkörpers und zum Anhängen eines Gewichts. Nach Verklebung werden die Prüfkörper mit 600 N für eine Minute angepresst. Soweit nicht anders angegeben, werden die Prüfkörper nach Verklebung und vor Messung 14 Tage bei 23 °C und 50 % +/- 5 % rel. Luftfeuchte gelagert. Soweit nicht anders angegeben, werden die Prüfkörper in einer temperierten Kammer bei konstant 70 °C und bei einer statischen Belastung mit einem Gewicht von 1 kg vermessen. Als Ergebnis angegeben ist die Zeit bis zum Versagen in Minuten [min].

20

25

#### 30 Statische Glasübergangstemperatur

Die Bestimmung der statischen Glasübergangstemperatur erfolgt über Dynamische Differenzkalorimetrie nach DIN 53765. Die Angaben zur Glasübergangstemperatur  $T_g$  beziehen sich auf den Glasumwandlungstemperatur-Wert  $T_g$  nach DIN 53765:1994-03, sofern im Einzelfall nichts anderes angegeben ist.

35

Molekulargewichte

Die Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes  $M_w$  und der Polydispersität  $D$  erfolgte mittels Gelpermeationschromatographie (GPC). Als Eluent wurde THF mit 0,1 Vol.-% Trifluoressigsäure eingesetzt. Die Messung erfolgte bei 25 °C. Als Vorsäule wurde PSS-SDV, 5  $\mu$ m, 103 Å (10-7 m), ID 8,0 mm x 50 mm verwendet. Zur Auftrennung wurden die Säulen PSS-SDV, 5  $\mu$ m, 103 Å (10-7 m), 105 Å (10-5 m) und 106 Å (10-4 m) mit jeweils ID 8,0 mm x 300 mm eingesetzt. Die Probenkonzentration betrug 4 g/l, die Durchflussmenge 1,0 ml pro Minute. Es wurde gegen PMMA-Standards gemessen.

Feststoffgehalt

Der Feststoffgehalt ist ein Maß für den Anteil an nicht verdampfbaren Bestandteilen in einer Polymerlösung. Er wird gravimetrisch bestimmt, indem man die Lösung einwiegt, dann für 2 Stunden bei 120 °C im Trockenschrank die verdampfbaren Anteile abdampft und den Rückstand zurückwiegt.

K-Wert (nach FIKENTSCHER):

Der K-Wert ist ein Maß für die durchschnittliche Molekülgröße hochpolymerer Stoffe. Zur Messung wurden einprozentige (1g/100 ml) toluolische Polymerlösungen hergestellt und mit Hilfe eines VOGEL-OSSAG-Viskosimeters deren kinematische Viskositäten bestimmt.

Nach Normierung auf die Viskosität des Toluols wird die relative Viskosität erhalten, aus der sich nach FIKENTSCHER der K-Wert errechnen lässt (Polymer 8/1967, 381 ff.)

Dichtebestimmung mittels Pyknometer:

Das Messprinzip beruht auf der Verdrängung der im Pyknometer befindlichen Flüssigkeit.

Dabei wird erst das leere beziehungsweise das mit Flüssigkeit gefüllte Pyknometer gewogen und dann der zu vermessende Körper in das Gefäß gegeben.

Aus den Gewichtsunterschieden berechnet sich die Dichte des Körpers:

Es sei

- $m_0$  die Masse des leeren Pyknometers,
- $m_1$  die Masse des mit Wasser gefüllten Pyknometers,
- $m_2$  die Masse des Pyknometers mit dem Festkörper,
- $m_3$  die Masse des Pyknometers mit dem Festkörper, aufgefüllt mit Wasser,
- $\rho_w$  die Dichte des Wassers bei der entsprechenden Temperatur,
- $\rho_F$  die Dichte des Festkörpers.

Dann ergibt sich die Dichte des Festkörpers zu:

$$\rho_F = \frac{(m_2 - m_0)}{(m_1 - m_0) - (m_3 - m_2)} \cdot \rho_w$$

Es wird pro Muster jeweils eine Dreifachbestimmung durchgeführt. Es ist zu beachten,  
 5 dass bei diesem Verfahren die Rohdichte (bei porösen Festkörpern, vorliegend einem  
 Schaum, die Dichte basierend auf dem Volumen einschließlich der Porenräume) erhalten  
 wird.

10

Im Folgenden soll die Erfindung anhand mehrerer Beispiele näher erläutert werden, ohne  
 damit eine wie auch immer geartete Einschränkung hervorrufen zu wollen.

#### 15 **Plasmaverfahren PV1**

Im Plasmaverfahren PV1 wurde der Plasmaerzeuger RD1004 mit Plasma-Generator  
 FG5001 der Firma Plasmatrete GmbH (Steinhagen, Deutschland) verwendet. Der  
 erzeugte Plasmastrahl wurde über eine mit 2800/min rotierende Düsenspitze unter leicht  
 schrägem Winkel herausgeführt, so dass die Behandlung eine Kreisbahn überstreicht.

20 Dabei war die Düse feststehend senkrecht im 90°-Winkel zum Substrat angebracht und  
 es wurde ein bewegter Tisch mit den aufliegenden Proben (Substraten) unter der Düse  
 durchgeführt.

Bei der gleichförmigen Bewegung der Düse relativ zum Substrat bei konstantem Abstand  
 25 zum Substrat wird die Behandlung in einer Breite durchgeführt die dem Durchmesser des  
 Plasmakegels bei dem gegebenen Abstand entspricht. Insbesondere ist dieser  
 Durchmesser größer als der Durchmesser des Plasmastrahls selbst. Bei dem hier  
 gewählten Abstand zwischen Düse und Substrat entspricht dies einer Behandlungsbreite  
 von etwa 25 mm.

30

Im Verfahren PV1 wurde (soweit nicht anders angegeben):

- die Oberfläche der Klebmasse behandelt
- mit einer Geschwindigkeit von 5 m/min behandelt
- mit Druckluft als Prozessgas behandelt
- 35 - mit einem Abstand von 12 mm zum fahrenden Tisch behandelt

Aus dem Abstand von 12 mm zum fahrenden Tisch ergibt sich ein unterschiedlicher Abstand zwischen Düse und behandelter Oberfläche je nach Substratdicke. Der Abstand Düse zur Oberfläche kann aus den angegebenen Daten der Substrate errechnet werden.

- 5 Wenn der Abstand zwischen Düse und Oberfläche auf einen bestimmten Wert eingestellt wurde, ist dies explizit vermerkt.

Die Fähigkeit, mit variierenden Abständen bei gleichem Effekt zu behandeln, ist einer der Hauptmerkmale der Erfindung.

10

### Verwendete Klebmassen und Selbstklebebänder

Tabelle 1: Verwendete Klebebänder

Klebeband	Haftklebmasse	Aufbau	Dicke des Klebebands
K1	Acrylat (Hotmelt), syntaktischer Schaum mit Mikrobällons	Viskoelastisches Einschichtprodukt	905 µm
K2	Acrylat (Hotmelt), Reinacrylat	Viskoelastisches Einschichtprodukt	900 µm
K3	Acrylat (Hotmelt), syntaktischer Schaum mit Mikrobällons und mit Harzzugabe	Viskoelastisches Einschichtprodukt	1105 µm
K4	Acrylat (Hotmelt), syntaktischer Schaum mit Mikro-Glashohlkugeln und mit Harzzugabe	Viskoelastisches Einschichtprodukt	990 µm
K5	Acrylat (UV-Technologie), syntaktischer Schaum mit Mikro-Glashohlkugeln	Viskoelastisches Einschichtprodukt	800 µm
K6	Naturkautschuk	Klebmasse auf Gewebeträger	280 µm
K7	Synthesekautschuk	Klebmasse auf Folienträger	100 µm
K8	Polyurethan, syntaktischer Schaum mit Mikrobällons	Viskoelastisches Einschichtprodukt	1000 µm

- 15 Für Details und genaue Angaben dienen folgende Beschreibungen.

Tabelle 2: Verwendete Rohstoffe

<u>Chemische Verbindung</u>	<u>Handelsname</u>	<u>Hersteller</u>	<u>CAS-Nr.</u>
Bis-(4-tert-butylcyclohexyl)peroxydicarbonat	Perkadox 16	Akzo Nobel	15520-11-3
2,2'-Azobis(2-methylpropionitril), AIBN	Vazo 64	DuPont	78-67-1
2,2'-Azobis(2-methylbutyronitrile)	Vazo 67	DuPont	13472-08-7
Pentaerythritetraglycidether	Polypox R16	UPPC AG	3126-63-4
	Denacol EX-411	Nagase Chemtex Corp.	
3,4-Epoxy cyclohexylmethyl-3,4-epoxy cyclohexancarboxylat	Uvacure 1500	Cytec Industries Inc.	2386-87-0
N'-(3-(Dimethylamino)propyl)-N,N-dimethyl-1,3-propandiamin	Jeffcat® Z-130	Huntsman	6711-48-4
Triethylentetramin	Epikure 925	Hexion Speciality Chemicals	112-24-3
Mikroballons (MB) (trocken-unexpandierte Mikrosphären, Durchmesser 9 – 15 µm, Expansions-Starttemperatur 106 – 111 °C, TMA-Dichte ≤ 25 kg/m <sup>3</sup> )	Expancel 051 DU 40	Expancel Nobel Industries	
Mikroglashohlkugeln (GHK) (Borsilikatglas, effektive Dichte 0,7 g/cm <sup>3</sup> , Größenverteilung 10 bis 100 µm mit D <sub>50</sub> =35 µm, Druckfestigkeit 24,1 MPa)	Q-CEL 5070S	OMEGA MINERALS	
Terpenphenolharz (Erweichungspunkt 110 °C; M <sub>w</sub> = 500 bis 800 g/mol; D = 1,50)	Dertophene T110	DRT resins	25359-84-6
Resorcinol bis(diphenyl Phosphat)	Reofos RDP	Chemtura	57583-54-7
Wässrige Rußdispersion (wässrige, lösemittelfreie, organische Pigmentpräparation)	Levanyl Schwarz N-LF (Levanyl Black N-LF)	Lanxess	
Acrylsäure-n-Butylester	n-Butylacrylat	Rohm & Haas	141-32-2
Acrylsäure	Acrylsäure rein	BASF	79-10-7
2-Ethylhexylacrylat		Brenntag	103-11-7
Methylacrylat		BASF	96-33-3
SIS/SI Block-Copolymer	Vector 4113	Dexco Polymers	
Kohlenwasserstoff-Harz	Escorez 1310LC	Exxon	
Technisches mineralisches Weissöl	Tufflo 6056	Citco	8042-47-5
Antioxidans	Irganox 1010	BASF	

Die Expansionsfähigkeit der Mikrobällons kann durch die Bestimmung der TMA-Dichte [ $\text{kg/m}^3$ ] beschrieben werden (Stare Thermal Analysis System der Firma Mettler Toledo; Heizrate  $20\text{ }^\circ\text{C/min}$ ). Die TMA-Dichte ist hierbei die minimal erreichbare Dichte bei einer bestimmten Temperatur  $T_{\text{max}}$  unter Normaldruck, bevor die Mikrobällons kollabieren.

5

### Klebmasse M1 und Klebeband K1

#### Herstellung Basispolymer M1

- 10 Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 30,0 kg 2-Ethylhexylacrylat, 67,0 kg Butylacrylat, 3,0 kg Acrylsäure und 66,7 kg Aceton/ Isopropanol (96:4) befüllt. Nach 45minütiger Durchleitung von Stickstoffgas unter Rühren wurde der Reaktor auf  $58\text{ }^\circ\text{C}$  hochgeheizt und 50 g Vazo<sup>®</sup> 67, gelöst in 500 g Aceton, hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf  $70\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt und die
- 15 Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 1 h wurden erneut 50 g Vazo<sup>®</sup> 67, gelöst in 500 g Aceton, zugegeben und nach 2 h mit 10 kg Aceton/Isopropanol-Gemisch (96:4) verdünnt. Nach 5,5 h wurden 150 g Bis-(4-*tert*-butylcyclohexyl)peroxydicarbonat, gelöst in 500 g Aceton, zugegeben; nach 6 h 30 min wurde erneut mit 10 kg Aceton/Isopropanol-Gemisch (96:4) verdünnt. Nach 7 h wurden
- 20 weitere 150 g Bis-(4-*tert*-butylcyclohexyl)peroxydicarbonat, gelöst in 500 g Aceton, zugegeben und das Heizbad auf eine Temperatur von  $60\text{ }^\circ\text{C}$  eingeregelt.
- Nach 22 h Reaktionszeit wurde die Polymerisation abgebrochen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Produkt hatte einen Feststoffgehalt von 50,2 % und wurde getrocknet. Das resultierende Polyacrylat hatte einen K-Wert von 75,2, ein
- 25 mittleres Molekulargewicht von  $M_w = 1\,370\,000\text{ g/mol}$ , eine Polydispersität von  $D$  ( $M_w/M_n$ ) = 17,13 und eine statische Glasübergangstemperatur von  $T_g = -38,0\text{ }^\circ\text{C}$ .

#### Verfahren 1: Aufkonzentration / Herstellung der Polyacrylathotmelts

- Die Acrylatcopolymere (Basispolymere M1 und M2) werden mittels Einschneckenextruder (Aufkonzentrationsextruder, BERSTORFF GmbH, Deutschland) weitestgehend
- 30 vom Lösemittel befreit (Restlösemittelgehalt  $\leq 0,3\text{ Gew.}\%$ ; vgl. bei den einzelnen Beispielen). Exemplarisch sind hier die Parameter der Aufkonzentration des Basispolymeren M1 dargestellt. Die Drehzahl der Schnecke betrug  $150\text{ U/min}$ , der Motorstrom  $15\text{ A}$ , es wurde ein Durchsatz von  $60,0\text{ kg flüssig/h}$  realisiert. Zur Aufkonzentration wurde an drei verschiedenen Domen ein Vakuum angelegt. Die Unterdrücke
- 35

betragen jeweils zwischen 20 mbar und 300 mbar. Die Austrittstemperatur des aufkonzentrierten Hotmelts liegt bei ca. 115 °C. Der Feststoffgehalt betrug nach diesem Aufkonzentrationsschritt 99,8%.

5

### **Verfahren 2: Herstellung geschäumte Masse**

Die Schäumung findet in einer Versuchsanlage statt, die der Darstellung in Figur 2 entspricht.

Das entsprechende Basispolymer K (M1 bis M5) wird in einem Fütterextruder 1 (Einschneckenförderextruder der Firma TROESTER GmbH & Co KG, Deutschland) aufgeschmolzen und mit diesem als Polymerschmelze über einen beheizbaren Schlauch 11 in einen Planetwalzenextruder 2 (PWE) der Firma ENTEX (Bochum) gefördert (es wurde insbesondere ein PWE mit vier unabhängig voneinander heizbaren Modulen T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>, T<sub>3</sub>, T<sub>4</sub> eingesetzt). Über die Dosieröffnung 22 wird nun das geschmolzene Harz 15 zugegeben. Weiterhin besteht die Möglichkeit, zusätzliche Additive oder Füllstoffe, wie zum Beispiel Farbpasten, über weitere vorhandene Dosierstellen zuzuführen. An Punkt 23 wird der Vernetzer hinzugefügt. Alle Komponenten werden zu einer homogenen Polymerschmelze gemischt.

20 Mittels einer Schmelzepumpe 24a und eines beheizbaren Schlauches 24b wird die Polymerschmelze in einen Doppelschneckenextruder 3 (Firma BERSTORFF) überführt (Eingabeposition 33). An Position 34 wird die Beschleunigerkomponente hinzugefügt. Anschließend wird die gesamte Mischung in einem Vakuumdom V bei einem Druck von 175 mbar von allen Gaseinschlüssen befreit (Kriterium für Gasfreiheit siehe oben). Im 25 Anschluss an die Vakuumzone befindet sich auf der Schnecke ein Blister B, welcher einen Druckaufbau in dem darauf folgenden Segment S ermöglicht. Durch geeignete Steuerung der Extruderdrehzahl und der Schmelzepumpe 37a wird in dem Segment S zwischen Blister B und Schmelzepumpe 37a ein Druck von größer 8 bar aufgebaut, an der Dosierstelle 35 die Mikroballonmischung (Mikroballeons eingebettet in das 30 Dispergierhilfsmittel gemäß der Angaben bei den Versuchsreihen) hinzugefügt und mittels eines Mischelements homogen in die Vormischung eingearbeitet. Die entstandene Schmelzmischung wird in eine Düse 5 überführt.

Nach Verlassen der Düse 5, also nach Druckabfall, expandieren die eingearbeiteten 35 Mikroballeons, wobei durch den Druckabfall eine scherungsarme, insbesondere



5 scherungsfreie, Abkühlung der Polymermasse erfolgt. Es entsteht eine geschäumte Selbstklebmasse S, welche anschließend zwischen zwei Trennmaterialien, insbesondere zwischen einem Trennmaterial, welches erneut nach dem Entfernen wiederverwendet werden kann (Prozessliner) beschichtet und mittels eines Walzenkalanders 4 bahnförmig ausgeformt wird.

Ein alternatives Verfahren lässt sich der DE 10 2009 015 233 A1 entnehmen.

## 10 Herstellung K1

Tabelle 3: Komponenten für K1

Komponenten	Basispolymer M1			94,85
	Expancel 051 DU 40			1,93
	Levanyl N-LF			2,15
	Polypox R16		[w.-%]	0,22
	Jeffcat Z-130			0,19
	Reofos RDP			0,66
Aufbau	Dicke		[µm]	905
	Dichte		[kg/m³]	650

15 Die genannten Komponenten wurden nach Verfahren 2 abgemischt und extrudiert, um das geschäumte Klebeband K1 herzustellen.

## Klebmasse M2 und Klebeband K2

### 20 Herstellung Basispolymer M2:

Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 54,4 kg 2-Ethylhexylacrylat, 20,0 kg Methylacrylat, 5,6 kg Acrylsäure und 53,3 kg Aceton/ Isopropanol (94:6) befüllt. Nach 45minütiger Durchleitung von Stickstoffgas unter Rühren wurde der Reaktor auf 58 °C hochgeheizt und 40 g Vazo<sup>®</sup> 67), gelöst in 400 g Aceton, hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 75 °C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 1 h wurden erneut 40 g Vazo<sup>®</sup> 67, gelöst in 400 g Aceton, zugegeben und nach 4 h wurde mit 10 kg Aceton/Isopropanol-Gemisch (94:6) verdünnt.

Nach 5 h sowie nach 7 h wurde jeweils mit 120 g Bis-(4-*tert*-butylcyclohexyl)-peroxydicarbonat, jeweils gelöst in 400 g Aceton, nachinitiiert. Nach 22 h Reaktionszeit wurde die Polymerisation abgebrochen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Produkt hatte einen Feststoffgehalt von 55,9 % und wurde getrocknet. Das resultierende

5 Polyacrylat hatte einen K-Wert von 58,8, ein mittleres Molekulargewicht von  $M_w = 746.000 \text{ g/mol}$ , eine Polydispersität von  $D (M_w/M_n) = 8,9$  und eine statische Glasübergangstemperatur von  $T_g = -35,6 \text{ °C}$ .

Aufkonzentration / Herstellung des Polyacrylathotmelts nach Verfahren 1 (siehe oben)

10

### Herstellung K2

Tabelle 4: Komponenten für K2

Komponenten	Basispolymer M2			99,45
	Polypox R16		[w.-%]	0,4
	Jeffcat Z-130			0,15
Aufbau	Dicke		[µm]	900
	Dichte		[kg/m³]	1015

Die genannten Komponenten wurden nach Verfahren 2 abgemischt und extrudiert, um

15 das Klebeband K2 herzustellen.

### Klebeband K3

### 20 Herstellung K3

Tabelle 5: Komponenten für K3

Komponenten	Basispolymer M2			69,6
	Dertophene T110			28,3
	Expancel 051 DU 40			0,7
	Levanyl N-LF		[w.-%]	0,5
	Polypox R16			0,14
	Epikure 925			0,14
Aufbau	Dicke		[µm]	1105
	Dichte		[kg/m³]	780

Die genannten Komponenten wurden nach Verfahren 2 abgemischt und extrudiert, um das geschäumte Klebeband K3 herzustellen.

## 5 Klebeband K4

### Herstellung K4

Tabelle 6: Komponenten für K4

Komponenten	Basispolymer M2			48,7
	Dertophene T110			19,8
	Q-Cel 5070S			31,0
	Polypox R16		[w.-%]	0,21
	Jeffcat Z-130			0,28
Aufbau	Dicke		[ $\mu\text{m}$ ]	990
	Dichte		[ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]	1010

- 10 Die genannten Komponenten wurden nach Verfahren 2 abgemischt und extrudiert, um das gefüllte Klebeband K4 herzustellen.

### Klebeband K5

- 15 Das Klebeband K5 ist ein gefüllter einschichtiger Acrylatschaum ohne Harzzugabe der Firma 3M mit der Bezeichnung GT6008 mit einer Dichte von  $700 \text{ kg}/\text{m}^3$  und einer Dicke von  $800 \mu\text{m}$ . Es ist gefüllt mit Mikro-Glashohlkugeln (GHK) um einen syntaktischen Schaum zu ergeben. Das Klebeband wird mit UV-Polymerisation hergestellt, wobei das Verfahren in Anlehnung beispielsweise an DE 40 02 834 A1 stattfindet.

**Klebmasse M6 und Klebeband K6**

Die Klebmasse M6 ist eine Naturkautschukmasse:

	<b>Zusammensetzung</b>
	Festeinwaage [Gew.-%]
Rohstoff	
Kautschuk Natur V145	41,90
RES HIKO	41,40
Fill Kreide MS 40	12,70
NR-Powder Premix 3	4,00

- 5 Der Powder Premix 3 besteht zu 50 Gew.-% aus Kreide, zu 25 Gew.-% aus  $\text{TiO}_2$  und zu 25 Gew.-% aus Alterungsschutzmitteln.

Bei RES HIKO handelt es sich um ein  $\text{C}_5$ -basiertes Kohlenwasserstoffharz.

- 10 Diese Naturkautschukmasse wird mit 50 g/m<sup>2</sup> auf einen Gewebeträger aufgebracht, der mit einem Rückseitenrelease ausgerüstet ist.

**Klebmasse M7 und Klebeband K7**

15

**Anteile der Klebmasse M7**

Tabelle 7: Komponenten für M7

Menge	Komponente
100 g	Vector 4113
125 g	Escorez 1310LC
10 g	Tufflo 6056
1,5 g	Irganox 1010

- 20 Die Klebmasse M7 nach dieser Rezeptur wurde in einer Schichtdicke von 50 g/m<sup>2</sup> auf einer MOPP-Folie (Dicke 85 µm) aufgebracht (Klebeband K7).

### Klebmasse M8 und Klebeband K8

Das polyurethan-basierte Polymer M8 und das Klebeband K8 wurden nach der WO 2009/138402 A1 hergestellt, und zwar nach dem dortigen Beispiel 4. Des Weiteren sei im Zusammenhang mit der Herstellung noch auf die EP 2 325 220 A1 verwiesen. Es ist ein mit vorexpanidierten Mikrobällons gefüllter viskoelastischer syntaktischer Schaum. Das Produkt wurde in einer Dicke von 1000 µm hergestellt.

#### 10 Verwendete Substrate

Für Klebkraftprüfung:

Tabelle 8: In Klebkraftprüfungen verwendete Substrate

Substrat	Beschreibung	Dicke
EPDM	Lyondell Basell (HX TRC 135X/4 Black), glatt	3,5 mm
PE, PP, PET	Standard Kunststoffplatten aus Polyethylen, Polypropylen, Polyethylenterephthalat	3 mm
ASTM-Stahl	Standardprüfplatten Stahl nach ASTM-Norm	1 mm
CFK	Carbonfaserkomposit	2,3 mm
KTL	Kathodische Tauchlackierung auf Blech	0,8 mm

#### 15

### Daten, Beispiele

#### Nachweis der verbesserten Adhäsion für eine Acrylatklebmasse auf polaren Untergründen

20 (Plasmabehandlung nach Verfahren PV1 Verklebung sofort nach Behandlung)

Tabelle 9

Klebeband	Verklebungs- untergrund	Klebkraft [N/cm]		Veränderung der Klebkraft durch PV1
		ohne Behandlung	Klebmasse nach PV1 behandelt	
K1	PE	0,62	0,71	115%
	PP	3,95	2,98	75%
	EPDM	1,93	1,10	57%
	PET	9,61	25,85	269%
	ASTM-Stahl	5,38	43,22	803%

	<b>CFK</b>	7,16	37,16	519%
	<b>KTL</b>	3,97	36,98	933%

Auf den unpolaren Untergründen (PE, PP und EPDM) ist keine Steigerung durch das gelehnte Verfahren zu beobachten, die Änderungen (Zu- und Abnahme) sind bei diesen Substraten auf die Messungenauigkeit zurückzuführen. Die Steigerungen auf den Substraten mit polaren Anteilen der Oberflächenenergie sind signifikant.

In Einzelfällen könnte auf einem Substrat mit hoher Oberflächenenergie wie Stahl die Klebkraft einer gegebenen Klebmasse auch ohne die gelehnte Erfindung schon nahe am Maximum für die diese Klebmasse liegen. Dies würde unserer Erfindung nicht entgegen stehen.

#### **Nachweis der verbesserten Adhäsion für weitere Acrylatklebmassen auf Stahl**

(Plasmabehandlung nach Verfahren PV1, Verklebung sofort nach Behandlung)

Tabelle 10

Klebeband	Verklebungs- untergrund	Klebkraft [N/cm]		Veränderung der Klebkraft durch PV1
		ohne Behandlung	Klebmasse nach PV1 behandelt	
<b>K2</b>	PE	1,78	1,93	108%
	ASTM-Stahl	12,39	19,54	158%
<b>K3</b>	PE	2,38	2,80	118%
	ASTM-Stahl	49,67	83,01	167%
<b>K4</b>	PE	2,07	2,02	98%
	ASTM-Stahl	25,74	69,17	269%
<b>K5</b>	PE	0,63	0,56	89%
	ASTM-Stahl	28,25	38,74	137%

Hier wird für weitere acrylatbasierte Klebmassen eine Steigerung der Adhäsion auf einem polaren Untergrund (hier:ASTM-Stahl) durch das gelehnte Verfahren nachgewiesen.

#### **Nachweis der verbesserten Adhäsion weiterer Klebmassen auf Stahl**

(Plasmabehandlung nach Verfahren PV1, Verklebung sofort nach Behandlung)

Tabelle 11

Klebeband	Basischemie der Haftklebemasse	Verklebungsuntergrund	Klebkraft [N/cm]		Veränderung der Klebkraft durch PV1
			ohne Behandlung	PV1	
K6	Naturkautschuk	PE	5,56	5,76	104%
		ASTM-Stahl	8,22	8,67	105%
K7	Synthesekautschuk	PE	4,04	3,89	96%
		ASTM-Stahl	6,72	7,91	118%
K8	Polyurethan	PE	3,51	3,67	105%
		ASTM-Stahl	3,61	16,99	471%

Hier wird für Klebmassen auf Basis anderer Chemie der Effekt nachgewiesen.

- 5 Grundsätzlich ist die Verbesserung der Adhäsion nachweisbar, aufgrund der beschränkten Maximalklebkraft dieser Klebmassen ist aber keine so signifikante Steigerung der Klebkraft vorhanden. Dies demonstriert die beschränkte Leistungsfähigkeit dieser Selbstklebebänder, trotz gesteigerter Adhäsion durch das Verfahren entsprechend dieser Lehre.

10

### Nachweis der verbesserten Scherfestigkeit auf polaren Untergründen

(Plasmabehandlung nach Verfahren PV1, Verklebung sofort nach Behandlung)

15 Tabelle 12

Klebeband	SSZ bei 70°C, 1kg [min]		Max. Scherung [mm]
	ohne Behandlung	PV1	PV1
K2	100	>5.000	1 mm
K3	200	>5.000	10 mm
K4	150	>5.000	1 mm

Hier wird die Klebebänder auf Basis des Polymers M2 die Verbesserung der Adhäsion durch die Verlängerung der Scherstandzeit (SSZ) bei 70 °C demonstriert. Die verwendeten Klebebänder K2 bis K4 basieren auf dem Basispolymer M2 und unterscheiden sich durch Zugabe von Harz und Füllstoffen. Ohne die gelehrt

20

Plasmabehandlung sind die SSZ bei 70 °C unbefriedigend, nach Behandlung jedoch voll zufriedenstellend. Insbesondere die Kombination aus Füllung mit Mikrohohlkugeln und Harzzugabe (Klebeband K4) zeigt eine hohe Scherstandzeit bei geringer Scherung unter Last sowie hoher Klebkraft (siehe Tabelle zuvor).



### Patentansprüche

1. Verfahren zur Erhöhung der Adhäsion einer Haftklebemassenschicht, die eine einem Substrat abgewandte und eine dem Substrat zugewandte Oberfläche aufweist, auf  
5 einer polaren Oberfläche eines Substrats, wobei die dem Substrat zugewandte Oberfläche der Haftklebemassenschicht mit Atmosphärendruckplasma behandelt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1,  
10 dadurch gekennzeichnet, dass  
folgende reine oder Mischungen von Prozessgasen eine Behandlungsatmosphäre bilden: N<sub>2</sub>, Druckluft, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, Ar, He, Ammoniak, Ethylen, wobei zudem Wasserdampf oder andere flüchtige Bestandteile zugesetzt sein können, vorzugsweise N<sub>2</sub> und Druckluft.  
15
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
die Behandlungen bei oder nahe bei Normaldruck stattfinden.
- 20 4. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 3,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
reaktive Aerosole in der Behandlungsatmosphäre enthalten sind oder zugesetzt werden.
- 25 5. Verfahren nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
das Plasma mittels einer oder mehrerer Düsen aufgebracht wird.
6. Verfahren nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche,  
30 dadurch gekennzeichnet, dass  
das Plasma mittels einer Rotationsdüse aufgebracht wird, besonders bevorzugt bei Betrieb mit Druckluft.
7. Verfahren nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche,  
35 dadurch gekennzeichnet, dass

die Behandlung unmittelbar vor der Verklebung der Klebemasseschicht auf das Substrat erfolgt.

8. Verfahren nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche,  
5 dadurch gekennzeichnet, dass  
bei einer Behandlung direkt vor der Verklebung der zeitliche Abstand zur Verklebung  $<1$  s ist, bei einer Inline-Behandlung vor dem Verkleben im Bereich von Sekunden bis Minuten, bei einer Offline-Behandlung im Bereich von Stunden bis Tagen, und bei einer Behandlung im Herstellungsprozess des Klebebands im Bereich von Tagen bis  
10 vielen Monaten.
9. Verfahren nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
die Behandlung aus mehreren einzelnen Behandlungsschritten besteht.  
15
10. Verfahren nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
der zeitliche Abstand zwischen Mehrfachbehandlungen von ca. 0,1 s (während der Rotation der Düse) bis hin zu 1 Jahr (wenn ein Produkt behandelt ausgeliefert wird,  
20 mit einer Auffrischbehandlung vor der Anwendung) reicht.
11. Verfahren nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
die Vorbehandlung einer der relevanten Oberfläche mit einem bestimmten  
25 Plasmaerzeuger erfolgt, wobei zu einem späteren Zeitpunkt mit einem sich unterscheidenden Plasmaerzeuger die Behandlung ergänzt oder aufgefrischt wird
12. Verfahren nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
30 Haftklebemassenschicht gefüllt oder geschäumt ist, bevorzugt ein syntaktischer Schaum ist, bevorzugt gefüllt mit Mikrohohlkugeln oder expandierten Mikrobällons, besonders bevorzugt geschäumt mit expandierbaren Mikrobällons.
13. Verfahren nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche,  
35 dadurch gekennzeichnet, dass

die Haftklebemassenschicht basiert auf Naturkautschuk, Synthetikautschuk oder Polyurethanen, wobei vorzugsweise die Haftklebemassenschicht aus reinem Acrylat oder mehrheitlich aus Acrylat (Hotmelt und/oder UV-vernetzbarem und/oder UV-polymerisierbarem) besteht, wobei die Haftklebemasse vorzugsweise mit Harzen abgemischt ist.

5

14. Verfahren nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Haftklebemassenschicht ohne Trägerschicht in einer einzigen viskoelastischen Schicht vorliegt.

10

15. Verfahren nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Haftklebemassenschicht auf einem Träger aufgebracht ist, vorzugsweise auf einer Folie, einem Schaum, einem Vlies und/oder einem Gewebe, ganz besonders vorteilhaft auf einem viskoelastischen Träger.

15

16. Verfahren nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der Haftklebemassenschicht oder des damit gebildeten Klebebands  $\geq 20 \mu\text{m}$ , bevorzugt  $\geq 100 \mu\text{m}$ , ganz besonders bevorzugt  $\geq 300 \mu\text{m}$  ist und/oder maximal  $\leq 1500 \mu\text{m}$ , bevorzugt  $\leq 1000 \mu\text{m}$  ist.

20

17. Verfahren nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Substrate Verwendung finden, deren Oberfläche einen polaren Anteil  $>0 \text{ mN/m}$  hat nach dem OWKR-Modell.

25

18. Verfahren nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Substrate polare Substrate Verwendung finden, insbesondere Stahl, Alu, polare Kunststoffe/Polymere wie PET, PVC, PC, PMMA, sowie Glas, Keramik, Lacke und Lackierungen wie eine kathodische Tauchlackierung, Kompositmaterialien wie Carbonfaserkomposite oder Holz-Polymer-Komposite, beschichtete Kartonagen,

30

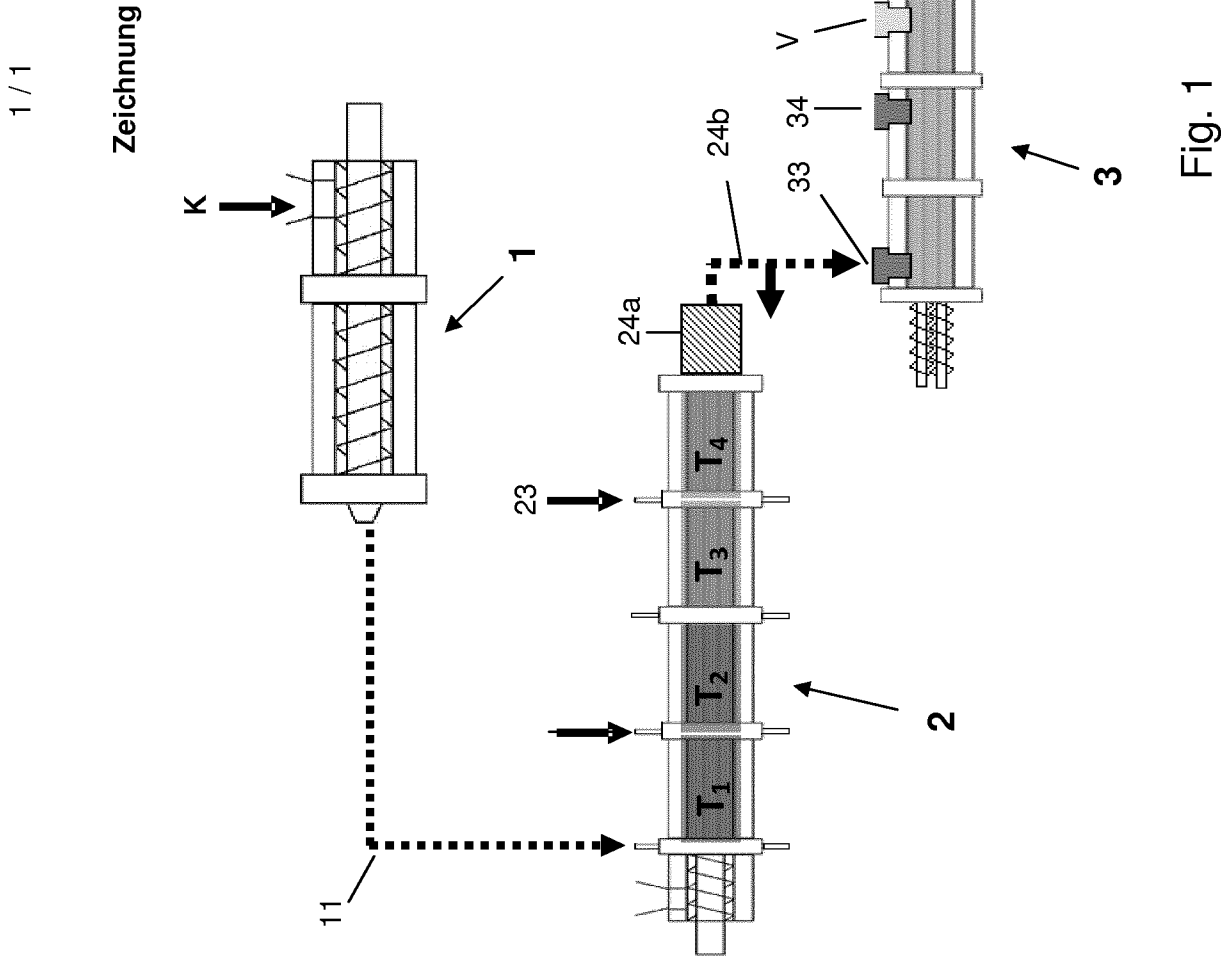
Folien, Flaschen, Plastikbehälter, Verpackungen, Gehäuseteile, Beschichtungen, Bedampfungen und Haftvermittler.

19. Verfahren nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche,

- 5       dadurch gekennzeichnet, dass  
die polaren Anteile der Oberfläche des Substrats durch eine chemische oder physikalische Oberflächenbehandlung erzeugt oder aufgebracht sind.

20. Verklebung zwischen einer Haftklebemassenschicht und einem Substrat, erhalten

- 10       nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2012/058287

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C09J5/02 C09J7/00 C08J7/12 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09J C08J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2010/151236 A1 (HOLUBKA JOSEPH WALTER [US] ET AL) 17 June 2010 (2010-06-17) paragraph [0004] paragraph [0036] paragraph [0041] - paragraph [0044] paragraph [0047] paragraph [0052] paragraph [0057] paragraph [0065]; example 1 paragraph [0077]; example 2 claims 1, 2, 4, 15, 18, 20 ----- <div style="text-align: center;">-/-</div>	1-20
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <span><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.</span> <span><input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.</span> </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Special categories of cited documents :</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search  <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">26 July 2012</div>		Date of mailing of the international search report  <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">02/08/2012</div>
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Siemens, Beatrice</div>

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2012/058287

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>WO 03/020517 A1 (TORAY PLASTICS AMERICA INC [US]) 13 March 2003 (2003-03-13)  page 1, line 9 - line 11  page 3, line 18 - line 21  page 3, line 33 - page 4, line 12  page 5, line 14 - line 21  page 5, line 24 - line 27  claims 1, 10, 11</p> <p>-----</p>	1-10, 12, 14-20
X	<p>WO 2005/021671 A2 (TESA AG [DE]; BARGMANN RENKE [DE]; HUSEMANN MARC [DE])  10 March 2005 (2005-03-10)  page 24, line 31 - page 25, line 6  claims 1, 2</p> <p>-----</p>	1-20
X	<p>WO 2006/027389 A1 (TESA AG [DE]; ZOELLNER STEPHAN [DE]; HANSEN SVEN [DE]; BRANDES KAY [DE]) 16 March 2006 (2006-03-16)  cited in the application  page 1, line 10 - line 12  page 6, line 8 - line 13  page 8, line 4 - line 6  page 14, line 9 - line 21  page 14, line 27 - line 30  page 15, line 4 - line 6  page 15, line 10 - line 12  claims 1, 2, 4, 5, 7</p> <p>-----</p>	1-20

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/058287

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2010151236	A1	17-06-2010	NONE
WO 03020517	A1	13-03-2003	EP 1423276 A1 02-06-2004 US 2003049475 A1 13-03-2003 WO 03020517 A1 13-03-2003
WO 2005021671	A2	10-03-2005	CN 1839188 A 27-09-2006 CN 1863884 A 15-11-2006 EP 1658345 A2 24-05-2006 EP 1658346 A2 24-05-2006 ES 2324218 T3 03-08-2009 JP 2007503478 A 22-02-2007 JP 2007514006 A 31-05-2007 KR 20060118408 A 23-11-2006 KR 20060118409 A 23-11-2006 US 2007137775 A1 21-06-2007 US 2007138296 A1 21-06-2007 WO 2005021670 A2 10-03-2005 WO 2005021671 A2 10-03-2005
WO 2006027389	A1	16-03-2006	CN 101014674 A 08-08-2007 CN 101014675 A 08-08-2007 CN 101023146 A 22-08-2007 CN 101914352 A 15-12-2010 DE 102004044086 A1 16-03-2006 DE 112005001766 A5 05-07-2007 DE 112005001767 A5 28-06-2007 DE 112005001768 A5 28-06-2007 EP 1791921 A1 06-06-2007 EP 1791922 A1 06-06-2007 EP 1802722 A1 04-07-2007 EP 2062951 A1 27-05-2009 EP 2067834 A1 10-06-2009 ES 2318532 T3 01-05-2009 ES 2320573 T3 25-05-2009 ES 2323013 T3 03-07-2009 US 2008118751 A1 22-05-2008 US 2009048398 A1 19-02-2009 US 2009053447 A1 26-02-2009 US 2011165402 A1 07-07-2011 WO 2006027387 A1 16-03-2006 WO 2006027388 A1 16-03-2006 WO 2006027389 A1 16-03-2006



## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C09J5/02 C09J7/00 C08J7/12  
ADD.

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

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
C09J C08J

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

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

EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>US 2010/151236 A1 (HOLUBKA JOSEPH WALTER [US] ET AL) 17. Juni 2010 (2010-06-17)</p> <p>Absatz [0004] Absatz [0036] Absatz [0041] - Absatz [0044] Absatz [0047] Absatz [0052] Absatz [0057] Absatz [0065]; Beispiel 1 Absatz [0077]; Beispiel 2 Ansprüche 1, 2, 4, 15, 18, 20 ----- -/-</p>	1-20



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. Juli 2012

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

02/08/2012

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Siemens, Beatrice

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 03/020517 A1 (TORAY PLASTICS AMERICA INC [US]) 13. März 2003 (2003-03-13) Seite 1, Zeile 9 - Zeile 11 Seite 3, Zeile 18 - Zeile 21 Seite 3, Zeile 33 - Seite 4, Zeile 12 Seite 5, Zeile 14 - Zeile 21 Seite 5, Zeile 24 - Zeile 27 Ansprüche 1, 10, 11 -----	1-10, 12, 14-20
X	WO 2005/021671 A2 (TESA AG [DE]; BARGMANN RENKE [DE]; HUSEMANN MARC [DE]) 10. März 2005 (2005-03-10) Seite 24, Zeile 31 - Seite 25, Zeile 6 Ansprüche 1, 2 -----	1-20
X	WO 2006/027389 A1 (TESA AG [DE]; ZOELLNER STEPHAN [DE]; HANSEN SVEN [DE]; BRANDES KAY [DE]) 16. März 2006 (2006-03-16) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Zeile 10 - Zeile 12 Seite 6, Zeile 8 - Zeile 13 Seite 8, Zeile 4 - Zeile 6 Seite 14, Zeile 9 - Zeile 21 Seite 14, Zeile 27 - Zeile 30 Seite 15, Zeile 4 - Zeile 6 Seite 15, Zeile 10 - Zeile 12 Ansprüche 1, 2, 4, 5, 7 -----	1-20

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/058287

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2010151236	A1	17-06-2010	KEINE
WO 03020517	A1	13-03-2003	EP 1423276 A1 02-06-2004 US 2003049475 A1 13-03-2003 WO 03020517 A1 13-03-2003
WO 2005021671	A2	10-03-2005	CN 1839188 A 27-09-2006 CN 1863884 A 15-11-2006 EP 1658345 A2 24-05-2006 EP 1658346 A2 24-05-2006 ES 2324218 T3 03-08-2009 JP 2007503478 A 22-02-2007 JP 2007514006 A 31-05-2007 KR 20060118408 A 23-11-2006 KR 20060118409 A 23-11-2006 US 2007137775 A1 21-06-2007 US 2007138296 A1 21-06-2007 WO 2005021670 A2 10-03-2005 WO 2005021671 A2 10-03-2005
WO 2006027389	A1	16-03-2006	CN 101014674 A 08-08-2007 CN 101014675 A 08-08-2007 CN 101023146 A 22-08-2007 CN 101914352 A 15-12-2010 DE 102004044086 A1 16-03-2006 DE 112005001766 A5 05-07-2007 DE 112005001767 A5 28-06-2007 DE 112005001768 A5 28-06-2007 EP 1791921 A1 06-06-2007 EP 1791922 A1 06-06-2007 EP 1802722 A1 04-07-2007 EP 2062951 A1 27-05-2009 EP 2067834 A1 10-06-2009 ES 2318532 T3 01-05-2009 ES 2320573 T3 25-05-2009 ES 2323013 T3 03-07-2009 US 2008118751 A1 22-05-2008 US 2009048398 A1 19-02-2009 US 2009053447 A1 26-02-2009 US 2011165402 A1 07-07-2011 WO 2006027387 A1 16-03-2006 WO 2006027388 A1 16-03-2006 WO 2006027389 A1 16-03-2006