



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **225 702 A1**

4(51) C 09 J 3/14
C 09 J 3/26

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 09 J / 264 465 4	(22)	25.06.84	(44)	07.08.85
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Kombinat Chemisch-technische Erzeugnisse Leipzig, 7033 Leipzig, Am Ritterschloßchen 20, DD
(72)	Kraeling, Günther; Anton, Elisabeth, Dr. Dipl.-Chem.; Griehl, Volker, Dipl.-Chem.; Urban, Otto, Dipl.-Chem., DD

(54) **Lösungsmittelhaltiger Haftklebstoff**

(57) Die Erfindung betrifft lösungsmittelhaltige Haftklebstoffe mit verbesserter Klebrigkeit und hoher Alterungsbeständigkeit. Erfindungsgemäß werden 5 bis 15 Gew.-% eines niedermolekularen hydroxylterminierten Poly(alpha-methylstyrens), 1 bis 5 Gew.-% eines niedermolekularen flüssigen hydroxylterminierten Polybutadiens, 3 bis 5 Gew.-% eines Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, 3 bis 6 Gew.-% des Glycerinesters von Kolophonium und 70 bis 85 Gew.-% eines Lösungsmittels, vorzugsweise Toluol, miteinander vermischt.

Erfindungsanspruch:

Lösungsmittelhaltiger Haftklebstoff auf der Basis von niedermolekularem hydroxylterminiertem Poly(alpha-methylstyren), niedermolekularem flüssigem hydroxylterminiertem Polybutadien, Ethylen-Vinylacetat-Copolymer und klebrigmachendem Harz, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Klebstoffmischung aus

- 5 bis 15 Gew.-% eines niedermolekularen hydroxylterminierten Poly(alpha-methylstyrens), das eine mittlere Molmasse $\bar{M}_n$ von 500 bis 800 aufweist und 1,5 bis 2 Hydroxylendgruppen pro Molekül enthält
- 1 bis 5 Gew.-% eines niedermolekularen flüssigen hydroxylterminierten Polybutadiens mit einer mittleren Molmasse $\bar{M}_n$ von 1000 bis 5000, einer Mikrostruktur von 10 bis 90 % 1,2- bzw. 90 bis 10 % 1,4-Butadieneinheiten und einem Hydroxylgehalt von 0,5 bis 3,4 Ma.-%
- 3 bis 5 Gew.-% eines Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, das 20 bis 45 Gew.-% Vinylacetateinheiten enthält
- 3 bis 6 Gew.-% des Glycerinesters von Kolophonium und
- 70 bis 85 Gew.-% eines Lösungsmittels besteht.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft lösungsmittelhaltige Haftklebstoffe mit verbesserter Klebrigkeit und hoher Alterungsbeständigkeit.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bekannte Haftklebstoffe basieren in der Regel auf Lösungen von hochmolekularen, kautschukartigen Polymeren (z. B. Natur- oder Synthesekautschuk) in einem Kohlenwasserstofflösungsmittel, wobei die Viskosität und auch die Scherfestigkeit bei niedriger Schergeschwindigkeit mit steigendem Molekulargewicht des Polymeren zunimmt. Hochmolekulare Polymere liefern jedoch so hochviskose Lösungen, daß sie schwierig zu handhaben sind.

Diese Polymere können zur Verbesserung der Adhäsion an verschiedene Oberflächenmaterialien, zur Erhöhung der Scher- und Kriechfestigkeit, insbesondere bei erhöhten Temperaturen, mit anderen unpolaren Polymeren oder mit Klebrigmachern compoundingiert werden.

Nach der US-PS 3753936 wird eine Klebstoffmischung mit verbesserten Eigenschaften aus

- einem verzweigten kautschukartigem Blockcopolymeren der allgemeinen Formel $(A - B)_xY$
(A = konjugiertes Dien, B = Monovinylaromat)

- einem Metalloxid oder -hydroxid und

- einem Klebrigmacher (Kolophonium-, Polyterpen-, Phenol- oder Cumaron-Inden-Harz)

in 40 bis 90 Gew.-% Lösungsmittel erhalten.

Die US-PS 3787531 beschreibt Haftklebstoffe mit guter Scher-, Kriech- und Abschälfestigkeit, die durch Kombination eines klebrigmachenden Harzes (Kohlenwasserstoffharz mit einer Molmasse kleiner 2000, z. B. Copolymere von Kohlentee, Petroleum oder Terpen, Kondensationsprodukte von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Formaldehyd) mit einem Blockcopolymeren aus mindestens einem elastischen und einem nichtelastischen Block, wobei die Molmasse größer 500 000 ist, hergestellt werden.

Nach der US-PS 3993613 besteht eine Klebstoffmischung aus

- einem radialen Blockcopolymeren auf Basis Butadien und Styren

- einem Klebrigmacher (Polyterpen, Polyvinylaromat, chloriertes Kohlenwasserstoffharz, Phenol-, Cumaron-Inden-Harz oder Kolophoniumderivat) und

- einem Polyalkylen, insbesondere Polybuten.

Solche konventionellen Haftklebstoffe sind jedoch nicht universell einsetzbar, da sie schlechte chemische Beständigkeit, z. B. gegenüber Ölen, Kohlenwasserstoffen, oxidierenden Säuren, erhöhten Temperaturen, Sonnenlicht und Autoxidation, haben.

Zur Verbesserung der chemischen Beständigkeit wurden Klebstoffmischungen auf Basis polarer Polymerer, z. B. Polychloropren oder Copolymerer aus Butadien und Acrylnitril, entwickelt. Diese Verbesserung erfolgt jedoch auf Kosten solcher bedeutender Eigenschaften wie Klebrigkeit und Abschälfestigkeit. Die Klebrigkeit dieser polaren Haftkleber bei niedrigen Temperaturen (kleiner 323 K) ist schlecht. Sie erfordern zur Verbesserung der Klebrigkeit teure Klebrigmacher und zum Lösen teure und gefährliche Lösungsmittel, z. B. Methyl-ethyl-keton oder Tetrahydrofuran.

In der DD-PS 153382 wird eine Kombination von unpolaren und polaren Polymeren (Synthesekautschuk und Polyacrylatdispersion) unter Zusatz eines Kolophoniumesters beansprucht, die gegenüber reinen Kautschukklebern bessere Alterungsbeständigkeit besitzt und geringere Klebeschichtdicken erfordert.

Es ist auch bekannt, daß niedrigviskose Klebstofflösungen erhalten werden können, wenn niedermolekulare kautschukartige Polymere verwendet werden. Es wurde jedoch festgestellt, daß diese Polymeren als Haftkleber nicht geeignet sind, da sie beim Abschälen von einer Oberfläche ihre Kohäsion verlieren. Haftkleber, die ihre Kohäsion verlieren, hinterlassen gummiartige, klebrige Reste auf dem Substrat und sind für die meisten Anwendungen völlig ungeeignet.

Nach der DE-PS 2803944 weisen Mischungen aus einem Elastomer (Natur- oder Synthesekautschuk), einem ganz spezifischem niedermolekularem Polyisopren (cis-Gehalt größer 75 %, Viskositätsmolekulargewicht 8000–77 000, $M_w/M_n = 1$ bis 2,7) und einem Polyterpenharz eine hohe Klebrigkeit in der Kälte und hohe Fließbeständigkeit in der Wärme auf. Bekannte Systeme mit anderen niedermolekularen Polyisoprenen als Weichmacher fließen in der Wärme und dringen in Unterlagen ein.

Es sind auch lösungsmittelhaltige Klebstoffsysteme bekannt, die aus einem Butadien-Styren-Copolymeren und einem niedermolekularen Poly(alpha-methylstyren) bzw. alpha-Methylstyren-Styren-Copolymeren (DE-OS 2406618), eventuell unter Zusatz eines Polybutenz (US-PS 4042555), bestehen. Der Zusatz dieser Harze soll die Klebrigkeit der Elastomeren verbessern.

Andererseits ist aus der DE-OS 2534269 bekannt, daß Poly(alpha-methylstyren)-Harze schlechte Verträglichkeit mit Kautschuken und thermoplastischen Harzen besitzen. Nach dieser DE-OS sind nur Copolymere aus alpha-Methylstyren und Cyclopenten, eventuell in Kombination mit 1,3-Butadien, als Klebrigmacher geeignet.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, lösungsmittelhaltige Haftklebstoffe mit verbesserter Klebrigkeit und hoher Alterungsbeständigkeit herzustellen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Lösungsmittelhaltige Haftklebstoffe durch Entwicklung von Klebstoffmischungen herzustellen, die den obigen Anforderungen genügen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß

- a) 5 bis 15 Gew.-% eines niedermolekularen hydroxylterminierten Poly(alpha-methylstyrens)
- b) 1 bis 5 Gew.-% eines niedermolekularen flüssigen hydroxylterminierten Polybutadiens
- c) 3 bis 5 Gew.-% eines Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, das 20 bis 45 Gew.-% Vinylacetateinheiten enthält
- d) 3 bis 6 Gew.-% des Glycerinesters von Kolophonium und
- e) 70 bis 85 Gew.-% eines Lösungsmittels, vorzugsweise Toluol, miteinander vermischt werden.

Die niedermolekularen hydroxylterminierten Poly(alpha-methylstyrene) weisen eine mittlere Molmasse $\bar{M}_n$ von 500 bis 800 auf und enthalten 1,5 bis 2 Hydroxylendgruppen pro Molekül.

Die flüssigen hydroxylterminierten Polybutadiene haben eine mittlere Molmasse $\bar{M}_n$ von 1000 bis 5000, eine Mikrostruktur von 10 bis 90% 1,2- bzw. 90 bis 10% 1,4-Butadieneinheiten und einen Hydroxylgehalt von 0,5 bis 3,4 Ma.-%.

Die Reihenfolge der Zugabe der Einsatzstoffe in das Lösungsmittel ist für die erfindungsgemäße Klebstoffmischung nicht entscheidend.

Die Klebstoffzusammensetzung wird üblicherweise in einem Mischbehälter mit Rührereinrichtung bei 293 bis 303 K hergestellt.

Der Ansatz wird gemischt, bis sich eine klare homogene Zusammensetzung gebildet hat.

Durch den Zusatz des niedermolekularen hydroxylterminierten Poly(alpha-methylstyrens) sowie des flüssigen hydroxylterminierten Polybutadiens werden die Klebrigkeit und die Oxidationsbeständigkeit gegenüber bekannten Klebstoffmischungen aus Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, Kolophonium und bekannten Weichmachern verbessert.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

81 Masseteile Toluol werden in einem Mischbehälter mit Rührereinrichtung vorgelegt. Unter ständigem Rühren werden 4 Masseteile Ethylen-Vinylacetat-Copolymer zugefügt. Nachdem dieses völlig gelöst ist, werden 8 Masseteile niedermolekulares hydroxylterminiertes Poly(alpha-methylstyren), 2 Masseteile flüssiges hydroxylterminiertes Polybutadien und 5 Masseteile des Glycerinesters von Kolophonium nach und nach zugegeben. Es wird gerührt, bis alle Bestandteile gelöst sind.

Beispiel 2

Die Arbeitsweise von Beispiel 1 wird wiederholt, wobei 80 Masseteile Toluol, 4 Masseteile Ethylen-Vinylacetat-Copolymer, 10 Masseteile niedermolekulares hydroxylterminiertes Poly(alpha-methylstyren), 2 Masseteile flüssiges hydroxylterminiertes Polybutadien und 4 Masseteile des Glycerinesters von Kolophonium zum Einsatz kommen.