DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

(12) **Wirtschaftspatent**

(19) **DD** (11) **230 012 A1**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

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

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 09 J / 264 467 0 (22) 25.06.84 (44) 20.11.85

(71) VEB Kombinat Chemisch-technische Erzeugnisse Leipzig, 7033 Leipzig, Am Ritterschlößchen 20, DD
(72) Kraeling, Günther; Anton, Elisabeth, Dr. Dipl.-Chem.; Griehl, Volker, Dipl.-Chem.; Schulz, Hans-Peter, DD

(54) Lösungsmittelhaltiger Haftklebstoff

(57) Die Erfindung betrifft lösungsmittelhaltige Haftklebstoffe mit verbesserter Klebrigkeit und hoher Alterungsbeständigkeit. Erfindungsgemäß werden 10 bis 25 Gew.-% eines niedermolekularen hydroxylterminierten Butadien-Styren-Copolymeren, 0 bis 10 Gew.-% eines Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, 2 bis 7 Gew.-% Dibutylphthalat und 70 bis 85 Gew.-% eines Lösungsmittels, vorzugsweise Toluen, miteinander vermischt.

ISSN 0433-6461

7 Seiten

Titel der Erfindung

Lösungsmittelhaltiger Haftklebstoff

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 compoundiert werden.
Nach der US-PS 3 753 936 wird eine Klebstoffmischung mit verbesserten Eigenschaften aus

a) einem verzweigten kautschukartigem Blockcopolymeren der allgemeinen Formel $(A - B)_x Y$

25 JUN 1984 *180430

(A = konjugiertes Dien, B = Monovinylaromat)

b) einem Metalloxid oder -hydroxid und

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

in 40 bis 90 Gew.-% Lösungsmittel erhalten.

Die US-PS 3 787 531 beschreibt Haftklebstoffe mit guter Scher-, Kriech- und Abschälfestigkeit, die durch Kombination eines klebrigmachenden Harzes (Kohlenwasserstoffharz mit einer Molmasse kleiner 2000, z.B. Copolymere von Kohlenteer, 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 3 993 613 besteht eine Klebstoffmischung aus

a) einem radialen Blockcopolymeren auf Basis Butadien und Styren

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

c) 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 153 382 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 28 03 944 weisen Mischungen aus einem Elastomer (Natur- oder Synthesekautschuk), einem ganz spezifischem niedermolekularem Polyisopren (cis-Gehalt größer 75 %, Viskositätsmolekulargewicht 8000 - 77000, $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ = 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 24 06 618), eventuell unter Zusatz eines Polybutens (US-PS 4 042 555), bestehen. Der Zusatz dieser Harze soll die Klebrigkeit der Elastomeren verbessern.

Andererseits ist aus der DE-OS 25 34 269 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) 10 bis 25 Gew.-% eines niedermolekularen hydroxylterminierten Butadien-Styren-Copolymeren

b) 0 bis 10 Gew.-% eines Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, das 20 bis 45 Gew.-% Vinylacetateinheiten enthält

c) 2 bis 7 Gew.-% Dibutylphthalat
und

d) 70 bis 85 Gew.-% eines Lösungsmittels, vorzugsweise Toluen,

miteinander vermischt werden.

Die niedermolekularen hydroxylterminierten Butadien-Styren-Copolymeren weisen eine mittlere Molmasse $\overline{M}n$ von 1000 bis 5000 und einen Dienanteil von 5 bis 95 % auf und enthalten 1,5 bis 2 Hydroxylendgruppen pro Molekül.

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

Die Klebstoffzusammensetzung wird üblicherweise in einem Mischbehälter mit Rühreinrichtung bei 293 bis 303 K hergestellt. Der Ansatz wird gerührt, bis sich eine klare homogene Zusammensetzung gebildet hat.
Durch den Zusatz des niedermolekularen hydroxylterminierten

Butadien-Styren-Copolymeren werden die Klebrigkeit und die Oxidationsbeständigkeit gegenüber bekannten Klebstoffmischungen verbessert.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

76 Masseteile Toluen werden in einem Mischbehälter mit Rühreinrichtung vorgelegt. Unter ständigem Rühren werden 4 Masseteile Ethylen-Vinylacetat-Copolymer zugefügt. Nachdem dieses völlig gelöst ist, werden 15 Masseteile niedermolekulares hydroxylterminiertes Butadien-Styren-Copolymer und 5 Masseteile Dibutylphthalat zugegeben. Es wird gerührt, bis alle Bestandteile gelöst sind.

Beispiel 2

Die Arbeitsweise von Beispiel 1 wird wiederholt, wobei 70 Masseteile Toluen, 25 Masseteile niedermolekulares hydroxylterminiertes Butadien-Styren-Copolymeres und 5 Masseteile Dibutylphthalat zum Einsatz kommen.

Erfindungsanspruch

Lösungsmittelhaltiger Haftklebstoff auf der Basis von niedermolekularem hydroxylterminiertem Butadien-Styren-Copolymer, Ethylen-Vinylacetat-Copolymer und Dibutylphthalat, gekennzeichnet dadurch, daß die Klebstoffmischung aus

a) 10 bis 25 Gew.-% eines niedermolekularen hydroxylterminierten Butadien-Styren-Copolymeren, das eine mittlere Molmasse $\bar{M}n$ von 1000 bis 5000 und einen Dienanteil von 5 bis 95 % aufweist und 1,5 bis 2 Hydroxylendgruppen pro Molekül enthält

b) 0 bis 10 Gew.-% eines Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, das 20 bis 45 Gew.-% Vinylacetateinheiten enthält

c) 2 bis 7 Gew.-% Dibutylphthalat
und

d) 70 bis 85 Gew.-% eines Lösungsmittels

besteht.