



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 603 06 875 T2 2007.09.06

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 431 365 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 603 06 875.8

(96) Europäisches Aktenzeichen: 03 025 467.6

(96) Europäischer Anmeldetag: 06.11.2003

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 23.06.2004

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 19.07.2006

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 06.09.2007

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: C09J 163/10 (2006.01)

C08F 299/02 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

326300 19.12.2002 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, IT

(73) Patentinhaber:

Illinois Tool Works Inc., Glenview, Ill., US

(72) Erfinder:

Gosiewski, Donald E., Peabody, Massachusetts 01960, US; Rice, Brian, Perkiomenville, Pennsylvania 18074, US

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(54) Bezeichnung: Hitzebeständige, schlagfeste Acryl/Epoxy-Klebstoffe

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

## Beschreibung

### TECHNISCHES GEBIET DER ERFINDUNG

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft allgemein das Gebiet der Klebstoffe und insbesondere Acryl/Epoxyd-Klebstoffe, die wärmebeständig und schlagzäh sind und verbesserte Verklebungsfähigkeiten aufweisen.

### HINTERGRUND DER ERFINDUNG

**[0002]** Ohne den Schutzbereich der Erfindung einzuschränken, wird ihr Hintergrund in Verbindung mit Eigenschaften verschiedener Klebstoffe beschrieben.

**[0003]** Klebstoffe auf Acrylbasis haben bei Anwendungen, die Zusammensetzungen mit schnell härtenden und flexiblen Klebstoffqualitäten erfordern, Verwendung gefunden. Klebstoffe auf Acrylbasis eignen sich zwar im allgemeinen gut zur Verklebung von schwierigen Substraten wie Kunststoffen, jedoch lässt ihre Wärmebeständigkeit häufig zu wünschen übrig. Härtbare Epoxidharze sind ebenfalls als Klebstoffzusammensetzungen verwendet worden. Epoxidklebstoffe bilden ein enges Polymernetzwerk und weisen im allgemeinen wünschenswerte thermische Eigenschaften auf. Epoxidklebstoffe verbinden sich jedoch im allgemeinen nicht gut mit Kunststoffen und sind im allgemeinen spröde und wenig schlagzäh. Da Epoxidharze im allgemeinen langsam härteten, sind sie für zahlreiche technische Anwendungen ungeeignet.

**[0004]** Zahlreiche Klebstoffe weisen je nach Anwendung schlechte physikalische Eigenschaften auf, wie verringerte Schlagzähigkeit, schlechte Verklebungsfähigkeiten und Erstarrungszeiten. Diese physikalischen Eigenschaften können möglicherweise durch Zusatz von Schlagzähigkeitsmodifikatoren und anderen Copolymeren zu dem Klebstoff verbessert werden. Schlagzähigkeitsmodifikatoren verbessern im allgemeinen zwar einige physikalische Eigenschaften, weisen jedoch leider in der Regel eine schlechte Wärmebeständigkeit auf. Mit zunehmender Verwendung von Kunststoffen bei technischen Anwendungen, wie beispielsweise beim Autobau, besteht dauernder Bedarf an Klebstoffen, die auf Kunststoffen sowie Metallen zur Ausbildung von Verklebungen, die verschiedensten widrigen Bedingungen standhalten, verwendet werden können.

### KURZE DARSTELLUNG DER ERFINDUNG

**[0005]** Es besteht Bedarf an einem neuen, schnell erstarrenden, bei Raumtemperatur härtbaren Klebstoff, der die Raumtemperaturhärtungs- und Schnellerstarrungsmerkmale von Klebstoffen auf Acrylbasis mit den Wärmebeständigkeitsqualitäten von Klebstoffen auf Epoxidharzbasis auf sich vereinigt. Außerdem besteht Bedarf an einem Klebstoff, der wärmebeständig und schlagzäh ist und schwierige Substrate verbinden kann.

**[0006]** Eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist ein wärmebeständiger und schlagzäher Klebstoff. Der Klebstoff enthält mindestens ein Monomer auf Acrylbasis, mindestens ein Monomer/Harz auf Epoxidbasis, mindestens ein bifunktionelles Monomer, das gegenüber dem Monomer auf Acrylbasis und dem Monomer/Harz auf Epoxidbasis chemisch reaktiv ist, mindestens einen Schlagzähigkeitsmodifikator und ein Katalysatorsystem. Erfindungsgemäße Klebstoffe können außerdem mindestens ein Elastomer enthalten.

**[0007]** Eine andere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Klebstoffs. Hierbei bringt man eine Mischung mit einem Aktivator in Berührung, wobei die Mischung mindestens ein Monomer auf Acrylbasis, mindestens ein Monomer/Harz auf Epoxidbasis, mindestens ein bifunktionelles Molekül, das gegenüber dem Monomer auf Acrylbasis und dem Monomer/Harz auf Epoxidbasis reaktiv ist, mindestens einen Schlagzähigkeitsmodifikator und ein Katalysatorsystem, wobei man eine Mischung erhält; bringt die Mischung auf eine erste Oberfläche auf; bringt auf eine zweite Oberfläche einen Aktivator auf und bringt die erste Oberfläche mit der zweiten Oberfläche in Kontakt.

**[0008]** Eine andere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Verbinden von zwei Oberflächen. Hierbei vermischt man mindestens ein Monomer auf Acrylbasis, mindestens ein Monomer/Harz auf Epoxidbasis, mindestens ein bifunktionelles Molekül, das gegenüber dem Monomer auf Acrylbasis und dem Monomer/Harz auf Epoxidbasis reaktiv ist, mindestens einen Schlagzähigkeitsmodifikator und ein Katalysatorsystem, wobei man eine Mischung erhält; bringt die Mischung auf eine erste Oberfläche auf; bringt auf eine zweite Oberfläche einen Aktivator auf und bringt die erste Oberfläche mit der zweiten Oberfläche in Kontakt.

**[0009]** Eine andere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Verbinden von zwei Oberflächen. Hierbei vermischt man mindestens ein Monomer auf Acrylbasis, mindestens ein Monomer/Harz auf Epoxidbasis, mindestens ein bifunktionelles Molekül, das gegenüber dem Monomer auf Acrylbasis und

dem Monomer/Harz auf Epoxidbasis reaktiv ist, mindestens einen Schlagzähigkeitsmodifikator, ein Katalysatorschystem und einen Aktivator; bringt die Mischung auf eine erste Oberfläche oder eine zweite Oberfläche auf und bringt die erste Oberfläche mit der zweiten Oberfläche in Kontakt.

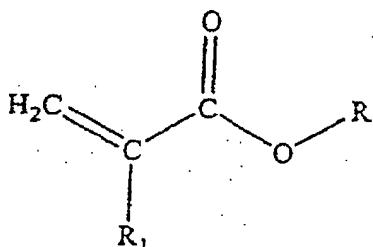
#### NÄHERE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

**[0010]** Zwar werden die Herstellung und die Verwendung verschiedener Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung nachstehend ausführlich erörtert, jedoch versteht es sich, daß die vorliegende Erfindung zahlreiche anwendbare erfiederische Konzepte bereitstellt, die in verschiedensten spezifischen Kontexten verkörpert werden können. Die hier erörterten speziellen Ausführungsformen veranschaulichen lediglich spezielle Wege zur Herstellung und Verwendung der Erfindung und sollen den Schutzbereich der Erfindung nicht einschränken.

**[0011]** Erfindungsgemäße Klebstoffe haben verbesserte Verklebungsfähigkeiten sowie verbesserte Schlagzähigkeit und Wärmebeständigkeit. Erfindungsgemäße Klebstoffe enthalten Monomere auf Acrylbasis und Monomere/Harze auf Epoxidbasis, die unter Verwendung eines Acryl/Epoxid-Polymerisationshärtungssystems polymerisiert werden. Bei eigenen Untersuchungen wurde entdeckt, daß die Verwendung eines Polymerisationssystems, bei dem sowohl ein Härtungssystem auf Acrylbasis als auch ein Härtungssystem auf Epoxidbasis verwendet werden, einen verbesserten Klebstoff ergibt. Erfindungsgemäße Klebstoffe enthalten auch Schlagzähigkeitsmodifikatoren, die die Schlagzähigkeit, die Haftung und die Handhabungseigenschaften verbessern, sowie Elastomere, die die Flexibilität und Haftung verbessern.

#### Monomere

**[0012]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird der Begriff Monomer auf Acrylbasis oder Klebstoffkomponente auf Acrylbasis generisch verwendet und bezieht sich allgemein auf Verbindungen mit der chemischen Struktur:



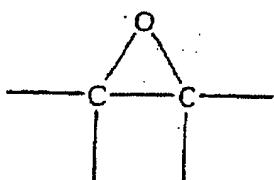
worin R<sub>1</sub> beispielsweise für Wasserstoff, eine Methylgruppe oder eine Ethylgruppe stehen kann. „Auf Acrylbasis“ umfaßt definitionsgemäß sowohl Säuren als auch Salze von Säuren. So können zu Verbindungen auf Acrylbasis beispielsweise Acrylsäure und Acrylate gehören. Zu Verbindungen auf Acrylbasis können Verbindungen auf Acrylatbasis und Methacrylatbasis gehören. Die Begriffe auf Acryl-, Acrylat- und Methacrylatbasis sind einfach eine zweckmäßige Bezeichnungsweise dafür, daß sich funktionelle Gruppen an einer Klebstoffkomponente befinden, und werden synonym verwendet. Unter Verwendung der obigen Struktur als Beispiel ist die Klebstoffkomponente auf Acrylbasis dann, wenn R und R<sub>1</sub> beide für Wasserstoff stehen, als Acrylsäure (eine organische Säure) bekannt. Wenn R für Wasserstoff steht und R<sub>1</sub> für eine Methylgruppe steht, ist die Klebstoffkomponente auf Acrylbasis als Methacrylsäure bekannt. Wenn R für eine Methylgruppe steht und R<sub>1</sub> für Wasserstoff steht, ist die Klebstoffkomponente auf Acrylbasis als Methylacrylat bekannt, und die Klebstoffkomponente auf Acrylbasis wird als Klebstoffkomponente auf Acrylatbasis bezeichnet. Komponenten auf Acrylatbasis haben im allgemeinen die chemische Struktur (H<sub>2</sub>C=CH-COO--). Wenn R und R<sub>1</sub> beide für Methylgruppen stehen, ist die Klebstoffkomponente auf Acrylbasis als Methylmethacrylat (MMA) bekannt und wird als Klebstoffkomponente auf Methacrylatbasis bezeichnet. Komponenten auf Methacrylatbasis haben im allgemeinen die chemische Struktur (H<sub>2</sub>C=CCH<sub>3</sub>COO--).

**[0013]** Zu den Monomeren auf Acrylbasis, die bei der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, gehören u.a. Monomere auf Acrylatbasis und Methacrylatbasis. Zu den Monomeren auf Acrylatbasis gehören Acrylatester, bei denen der Alkoholteil des Esters etwa eins bis etwa zwanzig Kohlenstoffatome enthält. Beispiele hierfür sind u.a. Methylacrylat, Ethylacrylat, Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und dergleichen und Mischungen davon. Zu den Monomeren auf Methacrylatbasis gehören Methacrylatestermonomere, in denen der Alkoholteil der Estergruppe etwa eins bis etwa zwanzig Kohlenstoffatome enthält. Beispiele für derartige Estermonomere sind u.a. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, ethoxyliertes Bisphenol-A-dimethacrylat und dergleichen und Mischungen davon. In Betracht kommen auch

Butylmethacrylat und Tetrahydrofurfurylmethacrylat. Andere brauchbare Monomere sind u.a. Acrylnitril, Methacrylnitril, Styrol, Vinyltoluol und dergleichen. Nach einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei dem Monomer auf Acrylbasis um MMA oder Methylmethacrylat.

**[0014]** Erfindungsgemäße Klebstoffe enthalten Monomere auf Acrylbasis, die in einer zur Bildung von Klebstoffen, die schlagzäh und wärmebeständig sind und verbesserte Verklebungsfähigkeiten aufweisen, ausreichenden Menge vorliegen. Nach einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegen Monomere auch Acrylbasis in einer Menge im Bereich von etwa 30 bis 60 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht des Klebstoffs, vor. Nach einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegen Monomere auf Acrylbasis in einer Menge im Bereich von etwa 40 bis etwa 55 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht des Klebstoffs vor. Nach einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegen Monomere auf Acrylbasis in einer Menge im Bereich von etwa 45 bis etwa 55 Gewichtsprozent, bezogen auf den Klebstoff, vor.

**[0015]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden die Begriffe „Monomer auf Epoxidbasis“ oder „Epoxid“ oder „Epoxidharz“ oder „Monomer/Harz auf Epoxidbasis“ synonym verwendet und beziehen sich auf Verbindungen mit einer dreigliedrigen „Epoxid“-Gruppe bzw. einem dreigliedrigen „Epoxid“-Ring gemäß nachstehender Darstellung als integralem Teil der chemischen Struktur.



**[0016]** Zu den Monomeren/Harzen auf Epoxidbasis, die bei der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, gehören u.a. Diglycidylether von Bisphenol A und F und aliphatische und cycloaliphatische Epoxide. Andere Beispiele sind u.a. 3,4-Epoxyhexylmethyl-3,4-epoxycyclohexylcarboxylat (ERL-4221 von Union Carbide) und Sorbitolglycidylether (Erisys GE-60 von CVC Specialty Chemicals).

**[0017]** Erfindungsgemäße Klebstoffe enthalten Monomere/Harze auf Epoxidbasis, die in einer zur Bildung von Klebstoffen, die schlagzäh und wärmebeständig sind und verbesserte Verklebungsfähigkeiten aufweisen, ausreichenden Menge vorliegen. Der Gehalt an Monomer/Harz auf Epoxidbasis kann im allgemeinen von den Bedingungen nach der Härtung (z.B. übermäßiger Wärme) abhängen. Nach einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegen Monomere/Harze auf Epoxidbasis in einer Menge von mehr als etwa 40 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht des Klebstoffs, vor. Nach einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegen Monomere/Harze auf Epoxidbasis in einer Menge von etwa 2 bis etwa 40 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht des Klebstoffs, vor. Nach einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegen Monomere/Harze auf Epoxidbasis in einer Menge von etwa 3 bis etwa 16 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht des Klebstoffs, vor.

#### Polymerisationssysteme

**[0018]** Wie in der Technik allgemein bekannt ist, verläuft die Polymerisation von Monomeren auf Acrylbasis über einen radikalischen Polymerisationsmechanismus. Brauchbare Beispiele für Härtungssysteme auf Acrylbasis sind u.a. Systeme mit Sulfonylchloridverbindungen. Diese Systeme kombinieren im allgemeinen Sulfonylchloridverbindungen mit Reduktionsmitteln, wie Dihydropyridin (das auch als ein Amin-Aldehyd-Kondensationsprodukt bekannt ist), zur Erzeugung von Radikalen, die das Monomer auf Acrylbasis polymerisieren. Härtungssysteme auf Basis von Sulfonylchloriden werden in den US-Patentschriften 3,890,407; 4,112,013; 4,182,644; 4,536,546; 4,714,730; 4,773,957 und 4,959,405, worauf hiermit in vollem Umfang ausdrücklich Bezug genommen wird, allgemein beschrieben.

**[0019]** Andere Beispiele für Härtungssysteme auf Acrylbasis sind Systeme, bei denen Peroxide und Toluidin-Reduktionsmittel verwendet werden. Diese Systeme kombinieren im allgemeinen ein Peroxid, beispielsweise Benzoylperoxid, mit einem Toluidin-Reduktionsmittel zur Erzeugung von Radikalen, die das Monomer auf Acrylbasis polymerisieren. Härtungssysteme auf Basis von Peroxid/Toluidin-Systemen werden in den US-Patentschriften 4,942,201; 5,112,691 und 5,206,288, worauf hiermit in vollem Umfang ausdrücklich Bezug genommen wird, beschrieben.

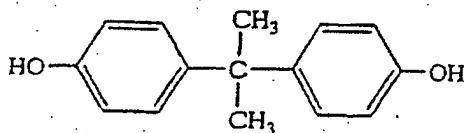
**[0020]** Die Epoxidpolymerisation ergibt sich im allgemeinen daraus, daß verschiedene Chemikalien den Epoxidring öffnen und daran gebunden werden. Typische organische Chemikalien, die mit Epoxidharzen reagieren

ren können, sind u.a. Säuren, Mercaptane, Amine und Amide. Epoxidringe sind in der Regel Teil eines viel größeren Moleküls. So kann es sich beispielsweise bei der Hauptkette um ein aliphatisches organisches Molekül, ein cyclisches organisches Molekül, ein aromatisches organisches Molekül oder eine beliebige Kombination davon handeln. Bei Vorliegen von zwei Epoxiden an einem Molekül und zwei reaktiven Gruppen an der an das Epoxid zu addierenden Verbindung nimmt das Molekulargewicht zu, wenn die Enden miteinander reagieren und ein Polymer gebildet wird.

**[0021]** Erfindungsgemäße Klebstoffe werden unter Verwendung eines Acryl/Epoxid-Polymerisationssystems, in dem sowohl ein Härtungssystem auf Acrylbasis als auch ein Härtungssystem auf Epoxidbasis verwendet werden, gebildet. Bei eigenen Untersuchungen wurde gefunden, daß ein derartiges Acryl/Epoxid-Polymerisationssystem durch Treiben der Reaktion mit einem „bifunktionellen“ Molekül, das reaktive Gruppen auf Epoxidbasis und reaktive Gruppen auf Acrylbasis im gleichen Molekül aufweist, erhalten werden kann. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezieht sich ein „bifunktionelles“ Molekül oder Monomer auf ein Molekül, das zwei verschiedene chemische reaktive funktionelle Gruppen enthält. Beispielsweise enthält Methacrylsäure eine funktionelle Gruppe auf Acrylbasis und eine reaktive Epoxidgruppe. Zur Veranschaulichung der vorliegenden Erfindung gehören zu bifunktionellen Molekülen Moleküle mit zwei funktionellen Gruppen, wobei eine funktionelle Gruppe zur Reaktion mit Epoxidgruppen befähigt ist und eine andere funktionelle Gruppe zur Reaktion mit funktionellen Gruppen auf Acrylbasis befähigt ist. Beispiele für bifunktionelle Moleküle finden sich in der US-PS 4,426,243, worauf hiermit in vollem Umfang ausdrücklich Bezug genommen wird.

**[0022]** Im Gegensatz dazu bezieht sich ein „difunktionelles“ Molekül auf ein Molekül, das zwei identische chemisch reaktive Gruppen enthält. So enthält beispielsweise ein Molekül von ethoxyliertem Bisphenol-A-Dimethacrylat zwei Methacrylatfunktionen. Ein anderes Beispiel ist ein Bisphenol-A-Diepoxid-Molekül, das zwei Epoxidfunktionen aufweist. Im gleichen Sinne ist Trimethylolpropan-[2-ethyl-2-(hydroxymethyl)-1,3-propanediol]trimethacrylat ein Beispiel für ein „trifunktionelles“ Molekül, da es drei Methacrylatfunktionen enthält.

**[0023]** Als Hauptkette eines bifunktionellen Moleküls können verschiedene geeignete chemische Spezies verwendet werden. In Betracht kommt beispielsweise Bisphenol A, das auch unter der Bezeichnung 4,4'-Isopropylidendiphenol bekannt ist. Bisphenol A hat die nachstehende chemische Struktur:



**[0024]** Typische Moleküle auf Diepoxidbasis, die bei der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, sind u.a. Diglycidylether von Bisphenol A, und ein typisches Molekül auf Diacrylbasis ist ethoxyliertes Bisphenol-A-Dimethacrylat. Wie dem Fachmann bekannt ist, sind diese beiden Beispiele für difunktionelle Moleküle strukturell ähnlich, aber chemisch verschieden.

**[0025]** Beispiele für bifunktionelle Moleküle, die bei der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, sind u.a. MAA (Methacrylsäure), AMPS 2404 (2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, die von Lubrizol Corp erhältlich ist), P2M (2-Hydroxyethylmethacrylat-Phosphorsäurepartialester, der von Kyoeisha Chemical Co. erhältlich ist) und dergleichen und Mischungen davon. Erfindungsgemäße Klebstoffe enthalten bifunktionelle Moleküle in einer zur Herstellung von Klebstoffen, die wärmebeständig und schlagzäh sind und verbesserte Verklebungsfähigkeiten aufweisen, ausreichenden Menge. Die in erfindungsgemäßen Klebstoffen vorliegende Menge an bifunktionellem Molekül kann im allgemeinen je nach verschiedenen Bedingungen variieren. Nach einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegen bifunktionelle Moleküle in einer Menge bis zu etwa 20 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht des Klebstoffs, vor. Nach einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegen bifunktionelle Moleküle in einer Menge im Bereich von etwa 2 bis etwa 15 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht des Klebstoffs, vor. Nach einer anderen Ausführungsform liegen bifunktionelle Moleküle in einer Menge im Bereich von etwa 2 bis etwa 10 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht des Klebstoffs, vor.

**[0026]** Die in erfindungsgemäßen Klebstoffen vorliegende Menge an bifunktionellem Molekül kann die Konzentration von in dem Klebstoff vorliegenden Monomeren/Harzen auf Epoxidbasis beeinflussen. Nach einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt das bifunktionelle Monomer in einer Menge im Bereich von bis zu etwa 2 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht des Klebstoffs, vor, und der Klebstoff weist ein Molverhältnis von bifunktionellem Monomer zu Monomer/Harz auf Epoxidbasis im Bereich von etwa 1:1 oder mehr Monomer/Harz auf Epoxidbasis auf. Nach einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt

das bifunktionelle Monomer in einer Menge von mehr als etwa 2 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht des Klebstoffs, vor, und der Klebstoff weist ein Molverhältnis von bifunktionellem Monomer zu Monomer/Harz auf Epoxidbasis von etwa 1:0,3 oder mehr Epoxid auf.

**[0027]** Erfindungsgemäße bifunktionelle Moleküle können mit verschiedenen Kombinationen von Härtungssystemen zur Herstellung von erfindungsgemäßen Klebstoffen verwendet werden. So kann man beispielsweise gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ein bifunktionelles Molekül in Verbindung mit einem Acryl/Epoxid-Härtungssystem auf Basis von Sulfonylchlorid (Monomere auf Acrylbasis) und Epoxidpolymerisation (Monomere/Harze auf Epoxidbasis) verwenden. Nach einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann man ein bifunktionelles Molekül in Verbindung mit einem Acryl/Epoxid-Härtungssystem auf Basis von Peroxid/Toluidin (Monomere auf Acrylbasis) und Epoxidpolymerisation (Monomere/Harze auf Epoxidbasis) verwenden. Nach einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten erfindungsgemäße Klebstoffe mindestens ein Monomer auf Acrylbasis, mindestens ein Monomer/Harz auf Epoxidbasis, mindestens ein bifunktionelles Molekül, mindestens einen Schlagzähigkeitsmodifikator, mindestens ein Elastomer und ein Katalysatorsystem mit mindestens einem Reduktionsmittel, wie Hydroxyethyltoluol, und mindestens einem Oxidationsmittel, wie Benzoylperoxid. Darüber hinaus kann der Klebstoff gegebenenfalls mindestens ein vernetzendes Monomer und mindestens ein Additiv, wie einen Weichmacher oder ein Wachs, enthalten.

**[0028]** Nach einer anderen Ausführungsform können erfindungsgemäße Klebstoffe mindestens ein Monomer auf Acrylbasis, mindestens ein Monomer/Harz auf Epoxidbasis, mindestens ein bifunktionelles Molekül, mindestens einen Schlagzähigkeitsmodifikator, mindestens ein Elastomer und ein Katalysatorsystem mit mindestens einem Oxidationsmittel, wie Cumolhydroperoxid, mindestens einer sulfonylchloridhaltigen Verbindung und mindestens einem Reduktionsmittel, wie Dihydropyridin, enthalten. Darüber hinaus kann der Klebstoff gegebenenfalls mindestens ein vernetzendes Monomer und mindestens ein Additiv, wie einen Weichmacher oder ein Wachs, enthalten.

#### Polymerisationskatalysatoren

**[0029]** Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein Katalysator zur Initiierung der Polymerisationsreaktion verwendet. Der Begriff „Katalysator“ beschreibt im Rahmen der vorliegenden Erfindung mindestens einen der folgenden: (a) einen Radikalbildner, (b) einen Initiator, (c) einen Promotor, (d) einen Beschleuniger. Darüber hinaus umfaßt der Begriff Katalysator Oxidations- und Reduktionsmittel. Zu den Katalysatoren, die bei der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, können u.a. Polymerisationskatalysatoren mit oder ohne andere Komponenten, die die Reaktivität der Katalysatoren erhöhen, gehören. Katalysatoren, die bei der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, sind im allgemeinen Radikalbildner, die die Polymerisation der Acrylmonomere auslösen. Radikalbildner, die bei der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, sind u.a. Peroxide, Hydroperoxide, Perester, Persäuren und dergleichen und Mischungen davon. Diese Katalysatoren können mit Strahlungsenergie wie Ultraviolettlicht oder Wärme aktiviert werden. Beispiele für brauchbare Katalysatoren sind u.a. Benzoylperoxid, Cumolhydroperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Di-cumylperoxid, tert.-Butylperacetat, tert.-Butylperbenzoat, di-tert.-Butylazodiisobutylnitril und dergleichen und Mischungen davon. Weitere Beispiele für Katalysatoren sind sulfonylchloridhaltige Verbindungen. Nach einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei dem Katalysator um Benzoylchlorid. Nach einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei dem Katalysator um Sulfonylchlorid und Cumolhydroperoxid.

**[0030]** Bei einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung verwendet man radikalbildende Katalysatoren in Mengen bis zu etwa 20 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung. Nach einer anderen Ausführungsform können Katalysatoren im Bereich von etwa 0,01 bis etwa 10 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung, verwendet werden. Nach einer anderen Ausführungsform können Katalysatoren in Mengen im Bereich von etwa 0,05 bis etwa 3 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung, verwendet werden.

**[0031]** Andere Komponenten, die die Reaktivität des Katalysators erhöhen können, sind u.a. Promotoren, Initiatoren und Beschleuniger. Zu den Promotoren, die bei der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, kann im allgemeinen ein organisches Salz eines Übergangsmetalls, wie beispielsweise Kobalt-, Nickel-, Mangan- oder Eisennaphthenat, Kupferoktoat, Kupferacetylacetonat, Eisenhexoat oder Eisenpropionat, gehören. Promotoren können zur Unterstützung der wärmeinduzierten Peroxidzerersetzung zugegeben werden. Nach einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können Promotoren in Mengen bis zu etwa 0,5 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, verwendet werden. Nach einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können Promotoren in Mengen im Bereich von etwa 1 Teil

pro Million bis etwa 0,5 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, verwendet werden.

**[0032]** Initiatoren, die bei der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, sind im allgemeinen Reduktionsmittel. Brauchbare Beispiele für Initiatoren sind u.a. tertiäre Amine, wie N,N-Dimethylanielin, N,N-Dimethyltoluidin, N,N-Diethylanilin, Hydroxyethyltoluidin, N,N-Diethyltoluidin und dergleichen und Mischungen davon. Andere brauchbare tertiäre Amine sind u.a. diejenigen gemäß der US-Patentschrift 4,112,013, worauf hiermit in vollem Umfang ausdrücklich Bezug genommen wird. Nach einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können Initiatoren in einer Menge im Bereich von etwa 0,1 bis etwa 3, bezogen auf das Gewicht des Klebstoffs, verwendet werden. Nach einer anderen Ausführungsform können Initiatoren in einer Menge im Bereich von etwa 0,25 bis etwa 2, bezogen auf das Gewicht des Klebstoffs, verwendet werden. Nach einer anderen Ausführungsform können Initiatoren in einer Menge im Bereich von etwa 0,5 bis etwa 1,5, bezogen auf das Gewicht des Klebstoffs, verwendet werden.

**[0033]** Zu anderen Reduktionsmitteln, die bei der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, können auch Aldehyd-Amin-Kondensationprodukte gehören. Ein Beispiel für ein Aldehyd-Amin-Kondensationsprodukt ist ein aus Butylaldehyd und einem primären Amin, wie beispielsweise Anilin oder Butylamin, hergestelltes Kondensationsprodukt. Kondensationsprodukte von aliphatischen Aldehyden mit aliphatischen oder aromatischen Aminen können ebenfalls verwendet werden. Eine organische Substanz mit einer oder mehreren Sulfonylchlorideinheiten kann zur Reaktion mit diesen Reduktionsmitteln verwendet werden. Nach einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei der sulfonylchloridhaltigen Verbindung um Hypalon 30. Nach einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann die sulfonylchloridhaltige Verbindung in einer Menge bis zu etwa 50 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, verwendet werden. Nach einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann die sulfonylchloridhaltige Verbindung in einer Menge im Bereich von etwa 10 bis etwa 40 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, verwendet werden. Nach einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann die sulfonylchloridhaltige Verbindung in einer Menge bis zu etwa 25 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, verwendet werden.

**[0034]** Nach einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält das Katalysatorsystem ein Oxidationsmittel und ein Reduktionsmittel, wobei das Oxidationsmittel aus der Gruppe bestehend aus Peroxiden, Hydroperoxiden, Perestern und Persäuren und dergleichen und Mischungen davon ausgewählt ist und das Reduktionsmittel aus der Gruppe bestehend aus Aminen und Aldehyd-Amin-Kondensationsprodukten ausgewählt ist. Nach einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält das Katalysatorsystem ein Oxidationsmittel und ein Reduktionsmittel, wobei es sich bei dem Oxidationsmittel um Benzoylperoxid und bei dem Reduktionsmittel um Hydroxytoluidin handelt. Nach einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält das Katalysatorsystem eine sulfonylchloridhaltige Verbindung, ein Oxidationsmittel und ein Reduktionsmittel, wobei das Oxidationsmittel aus der Gruppe bestehend aus Peroxiden, Hydroperoxiden, Perestern und Persäuren und dergleichen und Mischungen davon ausgewählt ist und das Reduktionsmittel aus der Gruppe bestehend aus Aminen und Aldehyd-Amin-Kondensationsprodukten ausgewählt ist. Nach einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält das Katalysatorsystem eine sulfonylchloridhaltige Verbindung, ein Oxidationsmittel und ein Reduktionsmittel, wobei es sich bei dem Oxidationsmittel um Cumolhydroperoxid und bei dem Reduktionsmittel um Dihydropyridin handelt.

**[0035]** Sulfonylchloridhaltige Verbindungen, wie organische Sulfonylchloridderivate, können als Beschleuniger des Katalysatorsystems verwendet werden. Beispiele für sulfonylchloridhaltige Verbindungen sind u.a. Propansulfonylchlorid und Para-Toluolsulfonylchlorid. Ein chlorsulfonierte Polyethylenpolymer, das bei der vorliegenden Erfindung verwendet werden kann, wird in den US-Patentschriften 3,890,407; 4,112,013 und 4,182,644, worauf hiermit in vollem Umfang ausdrücklich Bezug genommen wird, beschrieben. Das erfindungsgemäße chlorsulfonierte Polyethylenpolymer kann im Bereich von etwa 25 bis etwa 70 Gewichtsprozent Chlor und von etwa 3 bis etwa 160 Millimol Sulfonylchlorideinheit pro 100 Gramm enthalten.

**[0036]** Nach einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein chlorsulfonierte Polyethylenpolymer aus Markenpolyethylen, das unter dem Markenzeichen „HYPALON 30“ vertrieben wird und im Handel von DuPont erhältlich ist, hergestellt. Die verwendete HYPALON-30-Marke von chlorsulfonierte Polyethylenpolymerharz enthält etwa 43 Gew.-% Chlor und etwa 34 Millimol Sulfonylchlorideinheit pro 100 Gramm Polymerharz und wird aus verzweigtem Polyethylen mit einem Schmelzindex von etwa 100 hergestellt. Andere brauchbare Beispiele für chlorsulfonierte Polyethylenpolymerharze zur Verwendung in verschiedenen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung werden in der US-PS 4,536,546, worauf hiermit in vollem Umfang ausdrücklich Bezug genommen wird, beschrieben.

## Schlagzähigkeitsmodifikatoren

**[0037]** Nach einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält der Klebstoff mindestens einen Schlagzähigkeitsmodifikator. Nach einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält der Schlagzähigkeitsmodifikator ein Kern-Schale-Pfropfcopolymer. Kern-Schale-Pfropfcopolymerharze, die bei der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, haben im allgemeinen einen kautschukartigen Kern und eine harte äußere Schale und quellen in der Klebstoffmischung auf, lösen sich aber darin nicht. Die so formulierten Klebstoffe weisen verbesserte Spreiz- und Fließeigenschaften auf, die bei zahlreichen Klebstoffanwendungen höchst wünschenswert sind. So ziehen beispielsweise beim Aufbringen eines Klebstoffs auf einen Gegenstand mittels Spritzenapplikation zahlreiche Klebstoffe zwischen dem Ansatzpunkt des Applikators und der nächsten Position des Applikators Fäden. Mit der vorliegenden Erfindung kann ein kleiner Klebstofftropfen ohne Fadenbildung auf den zu verbindenden Gegenstand aufgebracht werden. Das Kern- oder Hauptkettenpolymer des Pfropfcopolymers hat eine wesentlich unter Umgebungstemperatur liegende Glasübergangstemperatur. Das auf das Hauptkettenpolymer aufgepfropfte Schalenpolymer hat eine wesentlich über Umgebungstemperatur liegende Glasübergangstemperatur.

**[0038]** Beispiele für brauchbare Kern-Schale-Pfropfcopolymer sind diejenigen, bei denen harte enthaltende Verbindungen, wie Styrol, Acrylnitril oder Methylmethacrylat, auf einen kautschukartigen Kern aus Polymeren von weichen oder elastomerhaltigen Verbindungen, wie Butadien oder Ethylacrylat, aufgepfropft sind. In der US-Patentschrift 3,985,703, worauf hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird, werden brauchbare Kern-Schale-Polymere beschrieben, deren Kerne aus Butylacrylat bestehen, aber auf Ethylisobutyl-, 2-Ethylhexyl- oder anderen Alkylacrylaten oder Mischungen davon basieren können. Das Kernpolymer kann gegebenenfalls bis zu 20 Gewichtsprozent anderer copolymerisierbarer enthaltende Verbindungen, wie Styrol, Vinylacetat, Methylmethacrylat, Butadien, Isopren und dergleichen enthalten. Das Kernpolymer kann gegebenenfalls bis zu 5 Gewichtsprozent eines vernetzenden Monomers mit zwei oder mehr nichtkonjugierten Doppelbindungen ungefähr gleicher Reaktivität, wie Ethylenglykoldiacrylat, Butylenglykoldimethacrylat und dergleichen, enthalten. Es kann außerdem gegebenenfalls bis zu 5 Gewichtsprozent eines pfropfvernetzenden Monomers mit zwei oder mehr nichtkonjugierten Doppelbindungen ungleicher Reaktivität, wie beispielsweise Di-allylmaleat und Allylmethacrylat, enthalten.

**[0039]** Der Schalenteil kann aus Methylmethacrylat und gegebenenfalls anderen niederen Alkylmethacrylaten, wie Ethyl, Butyl oder Mischungen davon, polymerisiert sein. Bei bis zu 40 Gewichtsprozent der Schalenmonomere kann es sich um Styrol, Vinylacetat, Vinylchlorid und dergleichen handeln. Weitere Kern-Schale-Pfropfcopolymere, die in Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, werden in den US-Patentschriften 3,984,497; 4,096,202; 4,034,013; 3,944,631; 4,306,040; 4,495,324; 4,304,709 und 4,536,436, worauf hiermit in vollem Umfang ausdrücklich Bezug genommen wird, beschrieben. Beispiele für Kern-Schale-Pfropfcopolymere sind „MBS“-Polymere (Methacrylat-Butadien-Styrol-Polymer), die durch Polymerisation von Methylmethacrylat in Gegenwart von Polybutadien oder einem Polybutadien-Copolymer-Kautschuk hergestellt werden. Das MBS-Pfropfcopolymerharz weist im allgemeinen einen Styrol-Butadien-Kautschukkern und eine Schale aus Acrylpolymer oder -copolymer auf. Beispiele für andere brauchbare Kern-Schale-Pfropfcopolymerharze sind ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol), MABS (Methacrylat-Acrylnitril-Butadien-Styrol), ASA (Acrylat-Styrol-Acrylnitril), Vollacrylate, SA-EPDM (auf elastomere Hauptketten aus Ethylen-Propylen-Dien-Monomer aufgepfropftes Styrol-Acrylnitril), MAS (Methacryl-Acrylkautschuk-Styrol) und dergleichen und Mischungen davon.

**[0040]** Beispiele für brauchbare Schlagzähigkeitsmodifikatoren sind u.a. Paraloid BTA 753, das im Handel von Rohm & Haas Co. erhältlich ist, und Blendex B983, das im Handel von GE Specialty Chemicals erhältlich ist. Erfindungsgemäße Klebstoffe enthalten Schlagzähigkeitsmodifikatoren, die in einer zur Bildung von Klebstoffen, die schlagzäh und wärmebeständig sind und verbesserte Verklebungsfähigkeiten aufweisen, ausreichenden Menge vorliegen. Nach einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegen Schlagzähigkeitsmodifikatoren in einer Menge im Bereich von etwa 5 bis etwa 35 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht des Klebstoffs, vor. Nach einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegen Schlagzähigkeitsmodifikatoren in einer Menge im Bereich von etwa 10 bis etwa 30 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht des Klebstoffs, vor. Nach einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegen Schlagzähigkeitsmodifikatoren in einer Menge im Bereich von etwa 15 bis etwa 25 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht des Klebstoffs, vor.

## Elastomere

**[0041]** Nach einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält der Klebstoff mindestens ein Elasto-

mer. Elastomere, die bei der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, werden im „Handbook of Plastics and Elastomers“ Seiten 1-106-119, (1975) McGraw-Hill, Inc., worauf hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird, ausführlich beschrieben. Elastomere, die bei der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, haben eine Glasübergangstemperatur (Tg) von weniger als -25°C und sind in Monomeren, die bei der vorliegenden Erfindung verwendet werden, löslich. Brauchbare Elastomere sind u.a. synthetische Hochpolymere, die plastischen Fluß aufweisen, und umfassen im allgemeinen diejenigen, die im Handel als Klebstoff- oder Zementqualitäten geliefert werden.

**[0042]** Beispiele für Elastomere, die bei Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, sind Polychloropren und Copolymere von Butadien oder Isopren mit Styrol, Acrylnitril, Acrylatestern, Methacrylatestern und dergleichen. Weitere Beispiele für brauchbare Elastomere sind Copolymere von Ethylen und Acrylatestern, Homopolymere von Epichlorhydrin und Copolymere von Epichlorhydrin und Ethylen.

**[0043]** Beispiele für elastomere Polymere, die bei der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, können mittels ihrer Buchstabenbezeichnung gemäß ASTM D1418, ihrem Handels- oder Trivialnamen und ihrer chemischen Beschreibung beschrieben werden. Derartige Beispiele sind CR – Neopren-Polychloropren; NBR – Nitrilkautschuk-Butadien-Acrylnitril-Copolymer mit etwa 25 bis 45 Gewichtsprozent Acrylnitril; COX-Hycar 1072 – mit Carboxylgruppen modifiziertes Butadien-Acrylnitril-Copolymer; SBR-GR-S – Styrol-Butadien-Copolymer mit etwa 10 bis etwa 30 Gewichtsprozent Styrol; ABR – Acrylkautschuk-Acrylat-Butadien-Copolymer; und CO, ECO-hydrin 100 und 200 – Homopolymer oder Copolymer von Epichlorhydrin und Ethylenoxid. Weitere Beispiele sind D1116 (kraton D1116, ein Styrol-Butadien-Styrol-Blockcopolymer) und AD-10- und AD-5 (Neopren AD-10 und AD-5 sind Polychloroprene). weitere brauchbare Elastomere sind u.a. Elastomere, die im Handel unter dem Warenzeichen Vamac von DuPont vertrieben werden. Zu diesen Elastomeren gehören Copolymeren von Ethylen und Acrylatestern, wie Methylacrylat und Ethylacrylat, wobei das Copolymer mindestens 30 Gewichtsprozent Acrylatester enthält.

**[0044]** Nach einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind Elastomere in den in den erfindungsgemäßen Klebstoffen verwendeten Monomeren löslich. Beispielsweise können die Elastomere Lösungen von etwa 10 bis etwa 50 Gewichtsprozent Elastomer in dem Monomer auf Acrylbasis, wie beispielsweise Methylmethacrylat, bilden. Nach einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt das Elastomer in einer Menge im Bereich von etwa 15 bis etwa 40 Gewichtsprozent Elastomer in dem Monomer auf Acrylbasis vor. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung soll der Begriff „Lösung“ eine kolloidale Dispersion, die normale oder weitgehend newtonsche Rheologieeigenschaften aufweist, mit umfassen.

**[0045]** Erfindungsgemäße Klebstoffe können in zwei Teilen hergestellt werden, wobei ein Teil den Radikalkatalysator bzw. die Radikalkatalysatoren und der andere Teil einen Initiator (und einen Promotor, sofern einer verwendet wird) enthalten. Die beiden Teile können unmittelbar vor der Verwendung zusammengemischt und auf mindestens eine der zu verbindenden Oberflächen aufgebracht werden. Alternativ dazu kann man den Katalysator enthaltenden Teil auf eine Oberfläche und den Aktivator enthaltenden Teil auf die andere Oberfläche aufbringen. Bei Kontaktierung vermischen sich die beiden Teile miteinander, und es findet Polymerisation mit resultierender Verklebung statt.

**[0046]** Die folgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung näher erläutern und sind nicht als Einschränkung zu verstehen.

#### BEISPIEL 1 – TABELLE I

**[0047]** Erfindungsgemäße Klebstoffe wurden mittels dem Fachmann bekannten Techniken, wie beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 4,959,288 und 5,206,288, worauf hiermit in vollem Umfang ausdrücklich Bezug genommen wird, formuliert. Wie in Tabelle I gezeigt, wurden erfindungsgemäße Klebstoffe unter Verwendung eines Peroxid/Toluidin-Polymerisationssystems gebildet. Die Klebstoffseite des Klebstoffs wurde durch Zusammenmischen eines Elastomers, eines bifunktionellen Moleküls, eines Monomers, eines Monomervernetzers, eines Reduktionsmittels, eines Additivs (Wachs) und eines Schlagzähigkeitsmodifikators hergestellt. Bei dem im vorliegenden Beispiel verwendeten Elastomer handelte es sich um eine 52,65 gewichtsprozentige Probe von entweder 25% Kraton D1116/MMA (SBS-Blockcopolymer) oder 25% Neopren AD-10/MMA (Polychloropren). Das verwendete bifunktionelle Molekül P2M (2-Hydroxyethylmethacrylat-Phosphorsäurepartiaester) enthielt Methacrylat- und Phosphorsäurefunktionalität am Molekül. Bei dem verwendeten Monomer handelte es sich um MMA (Methylmethacrylat). 10 Gewichtsprozent eines Monomervernetzers, EGDMA (Ethylen-glycoldimethacrylat), wurden mit den anderen Komponenten vermischt. Außerdem wurden 1,35 Gewichtsprozent des Reduktionsmittels HET (Hydroxyethyltoluol), 3 Gewichtsprozent Wachs IGI 1230 Wachs/MMA und 18

Gewichtsprozent IM B564 (Schlagzähigkeitsmodifikator) zu der Mischung gegeben.

**[0048]** Die Aktivatorseite des Klebstoffs wurde durch Vereinigen eines Monomers/Harzes auf Epoxidbasis mit einem Oxidationsmittel (Benzoylperoxid), einem Schlagzähigkeitsmodifikator und einem Weichmacher hergestellt. Der Aktivatoranteil wurde dann zu dem Klebstoffteil gegeben und härteten gelassen. Neun Klebstoffe (Proben A-I) wurden hergestellt und sind in Tabelle I aufgeführt. Jede Probe wurde zu Erläuterungszwecken mit zwei Zahlen markiert (Ziffer + Strich (')) für die Klebstoffseite und Ziffer + Doppelstrich ("") für die Aktivatorseite). Dieses Markierungssystem diente zur Erleichterung von Vergleichen der Reaktandenkonzentrationen in der Klebstoff- und Aktivatorseite des Klebstoffs. Beispielsweise entsprechen die Proben A-D und I alle dem Klebstoff 1' und weisen somit die gleichen Reaktandenkonzentrationen in der Klebstoffseite der Mischung auf.

#### BEISPIEL 1 – TABELLE II

**[0049]** Beispiel 1 illustriert auch Eigenschaften von erfindungsgemäßen Klebstoffen einschließlich u.a. von Raumtemperaturhärtung, verbesserter Schlagzähigkeit, Wärmebeständigkeit und Verklebungsfähigkeiten. Die Proben A-I wurden auf verschiedene physikalische Eigenschaften hin analysiert, wobei die Ergebnisse in Tabelle II enthalten sind. Es wurden vier verschiedene Tests durchgeführt. Bei dem ersten durchgeführten Test handelte es sich um einen Scherhaftungstest auf der Basis von ASTM-Methode D1002. Zur Herstellung der Verbindungsprüfkörper wurden der Klebstoff und der Aktivator vermischt, wonach die Mischung zusammen mit ein paar Perlen mit einem Durchmesser von 0,030 Zoll zur Regulierung der Verbindungsdicke auf gesandstrahlte, mit Lösungsmittel gereinigte Stahlbänder aufgebracht wurde. Es wurde eine Überlappung von 1 Zoll verwendet. Die Prüfkörper wurden über Nacht bei Raumtemperatur gehärtet. Die Ergebnisse sind in Tabelle II aufgeführt.

**[0050]** Nach der Prüfung der Verbindungsfestigkeiten wurde jede Probe gemäß ihrem „Versagensmodus“ identifiziert. Kohäsives Versagen (KF) gab an, daß eine dünne Klebstoffschicht auf einer Oberfläche der Probe verblieb und die andere Oberfläche der Probe den Rest des gehärteten Klebstoffs aufwies. Adhäsives Versagen (AF) gab an, daß der gehärtete Klebstoff sich bei der Prüfung der Verbindungsfestigkeit von der Oberfläche löste. Wie in Tabelle II gezeigt, wies Probe H (kein bifunktionelles Molekül) adhäsives Versagen und eine viel geringere Verbindungsfestigkeit als Probe B, die abgesehen von dem bifunktionellen Monomer gleich ist, auf. Die Proben A-G und I wiesen dünnenschichtiges kohäsives Versagen auf.

**[0051]** Bei dem zweiten durchgeführten Test handelt es sich um einen Härtungsexothermietest an einer Klebstoffmasse von 10 g und im angegebenen Verhältnis beigemischtem Aktivator. Der Klebstoff wurde härteten gelassen, und die Härtung wurde zeitlich verfolgt, um die Zeit zu bestimmen, die die Mischung bis zum Erreichen der maximalen exothermen Temperatur benötigte.

**[0052]** Bei dem dritten durchgeführten Test handelte es sich um einen Seitenschlagtest (GM9751P). Die Proben A-G und I wiesen Schlagzähigkeiten im Bereich von etwa 30 bis 60 in-lbs auf. Die Kombination H ohne bifunktionelles Molekül wies eine geringe Schlagzähigkeit von ungefähr 4 in-lbs auf.

**[0053]** Bei dem vierten durchgeführten Test handelte es sich um einen Spaltungstest (ASTM3807). Bei diesem Test wurden schwierig zu verbindende Substrate verwendet, nämlich SMC Nr.971N5 von Budd und SMC252 von Cambridge. Erfindungsgemäße Klebstoffe wiesen bei Auftragung auf diese Substrate starke Verklebungen auf. Bei dem Test wurden die folgenden Begriffe verwendet: maximale Belastung (lbf) repräsentiert die zur Verursachung des Versagensbeginns der Verklebung benötigte Kraft. Zähigkeit (psi) ist ein Maß dafür, wieviel Energie zum Bruch der gesamten Verbindung benötigt wird und ist im allgemeinen die integrierte Fläche unter der Verbindungsfestigkeitskurve. Propagation (pli) ist der zum weiteren Auseinanderziehen der Verbindung nach Beginn des Auseinanderbrechens der Verbindung benötigte Kraftbetrag. Versagensmodus kann adhäsives Versagen (AF), kohäsives Versagen (KF) oder tiefer Faserriß (DFT), ein Zustand, in dem der Klebstoff stärker ist als das Substrat, auf dem der Klebstoff aufgebracht wurde, sein.

**[0054]** Wie in Tabelle II gezeigt, wies die Klebstoffprobe H ohne das bifunktionelle Molekül im Vergleich zu den Klebstoffen mit dem bifunktionellen Molekül (Proben A-G und I) schlechte Ergebnisse auf.

#### BEISPIEL 2 – TABELLE III

**[0055]** Wie in Tabelle III gezeigt, wurden erfindungsgemäße Klebstoffe unter Verwendung eines Sulfonylchlorid-Polymerisationssystems gebildet. Die Klebstoffseite des Klebstoffs wurde durch Zusammenmischen einer sulfonylchloridhaltigen Verbindung, eines Elastomers, eines bifunktionellen Moleküls, eines Monomers, eines

Monomervernetzers, eines Oxidationsmittels, Additiven (wie Wachs und Stabilisator) und eines Schlagzähigkeitsmodifikators hergestellt. Bei dem im vorliegenden Beispiel verwendeten Elastomer handelte es sich um eine 20 gewichtsprozentige Probe von Neopren AD-10, einem Polychloropren (25% AD-10/MMA). Als sulfonylchloridhaltige Verbindung diente HYPALON 30 (H30) (das im Handel von DuPont erhältlich ist). Bei dem verwendeten bifunktionellen Molekül handelte es sich um AMPS 2404 (2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure). Als Stabilisator wurde BHT (2,6-di-t-Butyl-p-cresol) verwendet. Als Monomer wurde MMA (Methylmethacrylat) verwendet. 10 Gewichtsprozent eines Monomervernetzers, EGDMA (Ethylenglycoldimethacrylat), wurde mit den anderen Komponenten vermischt. Außerdem wurden 1 Gewichtsprozent Oxidationsmittel CHP (Cumolhydroperoxid), 3 Gewichtsprozent Paraffinwachs Boler 1977 (30% 1977/MMA) und 15–20 Gewichtsprozent Paraloid BTA753 (Schlagzähigkeitsmodifikator) zu der Mischung gegeben.

**[0056]** Die Aktivatorseite des Klebstoffs wurde durch Vereinigen eines Harzes auf Epoxidbasis (ERL 4221 von Union Carbide Corp.) mit einem Reduktionsmittel (Reillicat™ ASY-2), bei dem es sich um Aldehyd-Amin-Kondensationsprodukt handelt, hergestellt. Außerdem enthielt die Aktivatorseite ein Monomer, einen Schlagzähigkeitsmodifikator und ein Additiv (Wachs). Der Aktivatorteil wurde dann mit dem Klebstoffteil vermischt und aushärteten gelassen. Es wurden zwei Proben (Kontrolle J und Probe K) hergestellt, wie in Tabelle III illustriert.

#### BEISPIEL 2 – TABELLE IV

**[0057]** Die Proben aus Tabelle III wurden auf verschiedene physikalische Eigenschaften hin analysiert, wobei die Ergebnisse in Tabelle IV enthalten sind. Kontrolle J enthielt kein bifunktionelles Molekül, und Probe K enthielt das bifunktionelle Molekül AMPS 2404. Es wurden ähnliche Tests durchgeführt wie in Beispiel 1. Probe K wies einen im Vergleich zu Probe J verbesserten Klebstoff und einen verbesserten Versagensmodus auf gesandstrahltem Stahl auf. Wie in Tabelle IV gezeigt, wies die Probe K (mit dem bifunktionellen Molekül AMPS 2404) bei Prüfung eine höhere Schlagzähigkeit als Probe J ohne bifunktionelles Molekül auf.

#### BEISPIEL 3 – TABELLE V

**[0058]** Dieses Beispiel illustriert die Effektivität von erfindungsgemäßen Klebstoffen bei variierenden Konzentrationen an bifunktionellem Molekül und Monomeren/Harzen auf Epoxidbasis. Wie in Tabelle V gezeigt, wiesen die Klebstoffproben L-T eine gute Wärmebeständigkeit auf und waren bei variierenden Konzentrationen an bifunktionellem Molekül und Monomeren/Harzen auf Epoxidbasis effektiv. An diesen Proben wurde ein GBS-Verbindungstest durchgeführt (16 Stunden bei RT, 2 Stunden bei 150°C, 1" × 1" 0,3"), und die Ergebnisse sind in Tabelle V enthalten.

#### BEISPIEL 4 – TABELLE VI

**[0059]** Dieses Beispiel illustriert die Verwendung von Schlagzähigkeitsmodifikatoren in erfindungsgemäßen Klebstoffen. Einen Schlagzähigkeitsmodifikator und ein Elastomer enthaltende Klebstoffe (Proben U-W) wurden in Analogie zu den Klebstoffproben aus Beispiel 1 hergestellt. Die Kontrollprobe X basierte auf vorbekannter Technologie (US-PS 4,426,243) ohne Schlagzähigkeitsmodifikator oder Elastomer. Wie in Tabelle VI gezeigt, wiesen die Proben U-W gegenüber Kontrolle X verbesserte Wärmebeständigkeit und Schlagzähigkeit auf.

Beispiel 1 Tabelle I – Klebstoffe auf Basis eines Peroxid/Toluuidin-Polymerisationssystems

DE 603 06 875 T2 2007.09.06

KLEBSTOFF		A	B	C	D	E	F	G	H	I
KLEBSTOFFSEITE	Chemische Klasse									
	Probenvergleichsnummer →	1'	1'	1'	2'	3'	4'	5'	1'	
25% Kraton D1116/MMA	Elastomer	52,65	52,65	52,65	52,65	52,65	52,65	0	52,65	52,65
25% Neopene AD-10/MMA	Elastomer	0	0	0	0	0	0	52,65	0	0
2-Hydroxyethylmethacrylat-Phosphorsäurepartialester	Bifunktionelles Molekül	5	5	5	5	10	15	5	0	5
Methylmethacrylat	Monomer	10	10	10	10	5	0	10	15	10
Ethylenenglycoldimethacrylat	Monomervernetzer	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Hydroxyethyltoluidin HET	Reduktionsmittel	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35
30% Paraffinwachs/MMA	Wachs	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Kane Ace B-564	Schlagzähligkeitsmodifikator	18	18	18	18	18	18	18	18	18
AKTIVATORSEITE		Chemische Klasse								
	Probenvergleichsnummer →	1"	2"	3"	5"	4"	6"	2"	2"	6"
Diisobutylphthalat	Weichmacher	39,8	32,54	27,52	21,03	23,84	18,81	32,54	32,54	18,81
Kane Ace B-564	Schlagzähligkeitsmodifikator	24,92	20,37	17,22	13,16	14,92	11,77	20,37	20,37	11,77
ERL 4221	Epoxidharz	22,33	36,51	46,31	58,97	53,48	63,3	36,51	36,51	63,3
BTW55	Benzoylperoxidpaste	12,94	10,58	8,95	6,84	7,75	6,12	10,58	10,58	6,12
Molverhältnis Säure: Epoxidgruppe		1:1	1:2	1:3	1:5	1:2	1:2	1:2	0:2	1:6
Mischungsverhältnis, bezogen auf das Gewicht										
Klebstoff		100	100	100	100	100	100	100	100	100
Aktivator		15,46	18,90	22,37	29,24	25,77	32,68	18,90	18,90	32,68

Beispiel 1 Tabelle II - Eigenschaften der Proben A-I (Tabelle I)

KLEBSTOFF	A	B	C	D	E	F	G	H	I
VERBINDUNGEN MIT GESANDSTRÄHLEN TEM STAHL (PSI) N/m <sup>2</sup> HÄRTUNG ÜBER NACHT BEI 22, 2°C (72°F)	(1, 845) 12, 72 · 10 <sup>6</sup>	(1, 808) 12, 43 · 10 <sup>6</sup>	(1, 695) 11, 69 · 10 <sup>6</sup>	(1, 324) 9, 1 · 10 <sup>6</sup>	(1, 731) 11, 93 · 10 <sup>6</sup>	(1, 792) 12, 35 · 10 <sup>6</sup>	(1, 797) 12, 35 · 10 <sup>6</sup>	(1, 396) 9, 62 · 10 <sup>6</sup>	N . R.
VERSAGENSMODUS	DÜNNES CF <sup>1</sup>	DÜNNES CF <sup>1</sup>	DÜNNES CF <sup>1</sup>	DÜNNES CF <sup>1</sup>	S. DÜNNES CF <sup>1</sup>	S. DÜNNES CF <sup>1</sup>	DÜNNES CF <sup>1</sup>	AF <sup>1</sup>	
ZEIT BIS MAX. EXO. TEMP. VON MAX. EXO.	90 Min (24,6 °F)	68 Min (23,2 °F)	63 Min (21,7 °F)	58 Min (20,5 °F)	31 Min (23,6 °F)	13 Min (25,5 °F)	54 Min (23,5 °F)	17 Min (24,2 °F)	59 Min (24,2 °F)
SCHLAGZÄHIGKEIT <sup>3</sup>	6, 894 Nm (61, 020 in.-1bs)	5, 336 Nm (47, 234 in.-1bs)	5, 899 Nm (52, 216 in.-1bs)	5, 312 Nm (47, 018 in.-1bs)	4, 494 Nm (39, 776 in.-1bs)	3, 421 Nm (30, 284 in.-1bs)	6, 077 Nm (53, 788 in.-1bs)	0, 460 Nm (4, 068 in.-1bs)	4, 928 Nm (43, 618 in.-1bs)
VERSAGENSMODUS	CF <sup>1</sup> / ROT/BRÄUN	CF <sup>1</sup> /WEISS	CF <sup>1</sup> /WEISS	CF <sup>1</sup> /WEISS	CF <sup>1</sup> /WEISS	CF <sup>1</sup> /WEISS	CF <sup>1</sup> /WEISS	CF <sup>1</sup> /WEISS	CF <sup>1</sup> /WEISS
BUDD NR. 971N5									
MAX. BELASTUNG (1bf) N	85, 74 (19, 276)							7, 88 (1, 772)	
ZÄHIGKEIT (psi) N/m <sup>2</sup>	41, 66 · 10 <sup>3</sup> (6, 043)							1, 06 · 10 <sup>3</sup> (0, 154)	
PROPAGATION (pli)	5-8							0, 6-1, 4	
VERSAGENSMODUS	100% DFT <sup>4</sup>							100% AF <sup>2</sup>	
CAMBRIDGE 252									
MAX. BELASTUNG (1bf) N	101, 4 (22, 8)							43, 87 (9, 862)	
ZÄHIGKEIT (psi) N/m <sup>2</sup>	8, 8 · 10 <sup>3</sup> (1, 277)							2, 43 · 10 <sup>3</sup> (0, 353)	
PROPAGATION	5-12							0	
VERSAGENSMODUS	100% AF <sup>2</sup>							100% AF <sup>2</sup>	

<sup>1</sup>KOHÄSIVES VERSAGEN<sup>2</sup>ADHÄSIVES VERSAGEN<sup>3</sup>ÜBER NACHT BEI 22, 2°C, 4 STUNDEN BEI 148, 9°C, ÜBER NACHT BEI 22, 2°C (BEI 72°F, 4 STUDDEN BEI 300°F, ÜBER NACHT BEI 72°F)<sup>4</sup>TIEFER FASERRISS

## Beispiel 2 Tabelle III – Klebstoffe auf Basis eines 1:1-Sulfonylchlorid-Härtungssystems

KLEBSTOFF		KONTROLLE J	K - 15,96% 2404
KLEBSTOFFSEITE	CHEMISCHE KLASSE		
25% Neopene AD-10/MMA	Elastomer	20	20
40% Hapalon H30/MMA	Sulfonylchlorid	25	25
AMPS 2404 2-Acrylamido-2-methyl-propansulfonsäure	Bifunktionelles Molekül	0	15.96
BHT 2,6-di-t-Butyl-p-cresolstabilisierer		1	1
CHP Cumolhydroperoxid	Oxidationsmittel	1	1
Paraloid BTA 753	Schlagzähigkeits-modifikator	20	20
MMA (Methylmethacrylat)	Monomer	20	9.04
30% Boler 1977/MMA	Wachs	3	3
EGDMA Ethylenglycoldimethacrylat	Monomervernetzer	10	10
AKTIVATORSEITE			
25% Neopene AD-10/MMA	Elastomer	20	20
Paraloid BTA 753	Schlagzähigkeits-modifikator	22	22
Reillcat Asy2	Dihydropyridin	2	2
ERL 4221	Epoxidharz	16.03	16.03
MMA (Methylmethacrylat)	Monomer	36.97	36.97
30% 1977/MMA	Wachs	3	3
Molverhältnis Säure:Epoxidgruppe			1:2

Beispiel 2 Tabelle IV – Eigenschaften von Kontrolle J, und Probe K aus Tabelle III

KLEBSTOFF	KONTROLLE J	PROBE K
<b>HÄRTUNGSEXOTHERM</b>		
ZEIT BIS MAX. EXO.	50,15 Min	63,00 Min
TEMP. DER MAX. EXO.	127,2°C (261°F)	115°C (239°F)
GBS-VERBINDUNGEN	11,6 $10^6$ N/m <sup>2</sup> (1684 psi)	14,0 $10^6$ N/m <sup>2</sup> (2030 psi)
	100% AF <sup>3</sup>	55% AF / 45% CF
SEITENSCHLÄGE	3,72Nm (32,91 in.-lbs.) 100 AF <sup>3</sup>	*2@10,40Nm (92,095 in-lbs) 100%AF <sup>3</sup> <sup>2</sup> @>12,77 Nm (113 in-lbs) Substrat Verformung, Verbindung brach nicht.

<sup>1</sup>KOHÄSIVES VERSAGEN<sup>2</sup>ÜBER NACHT BEI 22,2°C, 4 STUNDEN BEI 148,9°C, ÜBER NACHT WIEDER BEI 22,2°C (ÜBER NACHT  
BEI 72°F, 4 STUNDEN BEI 300°F, ÜBER NACHT WIEDER BEI 72°F)<sup>3</sup>ADHÄSIVES VERSAGEN

Beispiel 3 Tabelle V – Klebstoffe unter Verwendung eines Toluidin/Peroxid-Polymerisationssystems bei variierenden Konzentrationen an bifunktionellen Molekülen und variiertem Epoxidharzkonzentration.

KLEBSTOFF	L	M	N	O	P	Q	R	S	T
KLEBSTOFFSEITE	Chemische Klasse								
Kraton D1116	Elastomer	13,34	13,34	13,34	13,34	13,34	13,34	13,34	13,34
Paraloid BTA 753	Schlagzähligkeitsmodifikator	18	18	18	18	18	18	18	18
AMPS 2404	Bifunktionelles Monomer	5	5	5	10	10	10	15	15
Methylmethacrylat	Monomer	52,16	52,16	52,16	47,16	47,16	47,16	42,16	42,16
EGDMA	Monomer-vernetzer	10	10	10	10	10	10	10	10
Ethylen glykoldimethacrylat	Reduktionsmittel	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
HET (Hydroxyethyltoluidin)	Wachs	1	1	1	1	1	1	1	1
Paraffinwachs	Gesamt	100	100	100	100	100	100	100	100
<u>AKTIVATORSEITE</u>									
ERL 4221	Epoxidharz	2	2,5	3	4	5	6	7,5	9
61,5% Dilisobutylphthalat/38,5% Paraloid BTA 753	Weichmacher/Schlagzähigkeitsmodifikator	10	10	10	10	10	10	10	10
BTW55	Benzoylperoxidpaste	2	2	2	2	2	2	2	2
<u>Mischungsverhältnis bezogen auf das Gewicht</u>									
Klebstoff		100	100	100	100	100	100	100	100
Aktivator		14	14,5	15	16	17	18	19,5	21
<u>GBS-Scherhaftungsprüfung</u>									
16h bei RT, 2h bei 150°C, 1" x 1" x 0,3"									
GBS (Verbindungen mit gesandstrahitem Stahl)		1086psi	1065psi	1104psi	1178psi	1077psi	1272psi	1117psi	1102psi
Molverhältnis von Säure: Epoxidgruppe		1:0,8	1:1,0	1:1,2	1:0,8	1:1,0	1:1,2	1:0,8	1:1,0

Beispiel 4, Tabelle VI – Klebstoffe W-Y im Vergleich zu Klebstoffen ohne Schlagzähigkeitsmodifikator

KLEBSTOFF		U	V	W	X
KLEBSTOFFSEITE	Chemische Klasse				
Kraton D1116	Elastomer	11,97	11,97	11,97	
MMA (Methylmethacrylat)	Monomer	46,71	46,71	46,71	
EGDMA (Ethylenglykoldimethacrylat)	Monomervernetzer	8,95	8,95	8,95	
HET (Hydroxyethyltoluidin)	Reduktionsmittel	0,45	0,45	0,45	
Wachs Boler 1977	Wachs	0,81	0,81	0,81	
Paraloid BTA 753	Schlagzähigkeitsmodifikator	16,11	16,11	16,11	
2-Hydroxyethylmethacrylat-Phosphorsäurepartialester	Bifunktionelles Monomer	15	15	15	
Ethoxyliertes Bisphenol-A-Dimethacrylat	Monomervernetzer				34,55
Epon 828	Epoxidharz				34,55
Glycidymethacrylat	Bifunktionelles Monoer				9,87
MAA (Methacrylsäure)	Bifunktionelles Monomer				14,18
SR350 (Trimethylolpropantrimethacrylat)	Monomervernetzer				4,94
CHP (Cumolhydroperoxid)	Oxidationsmittel				0,99
Diphenyletherdisulfonylchlorid	Katalysator				0,3
AKTIVATORSEITE					
61,5% Diisobutylphthalat/38,5% Paraloid BTA 753	Weichmacher/Schlagzähigkeitssmodifikator	10		1100	
BTW55	Benzoylperoxidpaste	2	2	2	
Erisys GE-60	Epoxidharz	12,75	25,5	38,25	
Reillcat Asy2	Reduktionsmittel				100%
<u>Mischungsverhältnis bezogen auf das Gewicht</u>					
Klebstoff/ Aktivator		100/24,75	100/37,5	100/50,25	Aktivator auf Metalloberfläche aufgebracht
Seitenschlag (in. ib/in <sup>2</sup> ) <sup>3</sup>		>113 <sup>1</sup>	>113 <sup>1</sup>	>113 <sup>1</sup>	14 .1 <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Verbindungen A, B, C mit gesandstrahltem Stahl 1" × 1" wiesen Perlen mit einem Durchmesser von 0,03 Zoll für die Verbindungsdicke auf. Alle ergaben Substratverformung; keine Bindungen versagten.

<sup>2</sup> Viskosität von D war zu gering, so daß keine Perlen verwendet wurden.

<sup>3</sup> Alle Verbindungen wurden 16h bei Raumtemperatur und 24h bei 300°F gehärtet.

**[0060]** Als Erfindung wird jedes einzelne Merkmal und jegliche Merkmalskombination beansprucht.

### Patentansprüche

1. Wärmebeständiger und schlagzäher Klebstoff, enthaltend:  
mindestens ein Monomer auf Acrylbasis,

mindestens ein Monomer/Harz auf Epoxidbasis,  
mindestens ein bifunktionelles Monomer, das gegenüber dem Monomer auf Acrylbasis und dem Monomer/Harz auf Epoxidbasis chemisch reaktiv ist,  
mindestens einen Schlagzähigkeitsmodifikator und ein Katalysatorsystem.

2. Klebstoff nach Anspruch 1, der ferner ein oder mehrere Elastomere enthält.

3. Klebstoff nach Anspruch 1, bei dem das Katalysatorsystem ein Oxidationsmittel und ein Reduktionsmittel enthält, wobei das Oxidationsmittel aus der Gruppe bestehend aus Peroxiden, Hydroperoxiden, Perestern und Persäuren und Mischungen davon ausgewählt ist und das Reduktionsmittel aus der Gruppe bestehend aus Aminen, Aldehyd-Amin-Kondensationsprodukten, Anilinen, Toluidinen und Mischungen davon ausgewählt ist.

4. Klebstoff nach Anspruch 1, bei dem das Katalysatorsystem ein Oxidationsmittel und ein Reduktionsmittel enthält, wobei es sich bei dem Oxidationsmittel um Benzoylperoxid und bei dem Reduktionsmittel um Hydroxyethyltoluidin handelt.

5. Klebstoff nach Anspruch 1, bei dem es sich bei dem Katalysatorsystem um einen wärmeaktivierbaren Katalysator handelt.

6. Klebstoff nach Anspruch 1, bei dem das System eine sulfonylchloridhaltige Verbindung, ein Oxidationsmittel und ein Reduktionsmittel enthält, wobei das Oxidationsmittel aus der Gruppe bestehend aus Peroxiden, Hydroperoxiden, Perestern und Persäuren und Mischungen davon ausgewählt ist und das Reduktionsmittel aus der Gruppe bestehend aus Aminen, Aldehyd-Amin-Kondensationsprodukten, Anilinen, Toluidinen und Mischungen davon ausgewählt ist.

7. Klebstoff nach Anspruch 1, bei dem das System eine sulfonylchloridhaltige Verbindung, ein Oxidationsmittel und ein Reduktionsmittel enthält, wobei es sich bei dem Oxidationsmittel um Cumolhydroperoxid und bei dem Reduktionsmittel um ein Dihydropyridin handelt.

8. Klebstoff nach Anspruch 1, bei dem es sich bei dem Monomer auf Acrylbasis um Methylmethacrylat handelt.

9. Klebstoff nach Anspruch 1, bei dem es sich bei dem Monomer/Harz auf Epoxidbasis um einen Diglycidylether von Bisphenol handelt.

10. Klebstoff nach Anspruch 1, bei dem das bifunktionelle Monomer aus der Gruppe bestehend aus Glycidylmethacrylat, Methacrylsäure, 2-Hydroxyethylmethacrylat-phosphorsäurepartialester und 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure und dergleichen und Mischungen davon ausgewählt ist.

11. Klebstoff nach Anspruch 1, bei dem es sich bei dem bifunktionellen Monomer um Methacrylsäure handelt.

12. Klebstoff nach Anspruch 1, bei dem es sich bei dem bifunktionellen Molekül um 2-Hydroxyethylmethacrylat-phosphorsäurepartialester handelt.

13. Klebstoff nach Anspruch 1, bei dem es sich bei dem Schlagzähigkeitsmodifikator um ein Kern-Schale-Pfropfcopolymer aus der Gruppe bestehend aus ABS, MBS, MABS, ASA, Reinacrylat, SA EPDM und MAS handelt.

14. Klebstoff nach Anspruch 1, bei dem es sich bei dem Schlagzähigkeitsmodifikator um ein Butadien-Styrol-Acrylat-Polymer (Paraloid BTA 753) handelt.

15. Klebstoff nach Anspruch 1, bei dem das Elastomer eine Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) von weniger als -25°C aufweist und in Monomeren auf Acrylbasis löslich ist.

16. Klebstoff nach Anspruch 1, der nach der Härtung eine Klebstoff-Seitenschlagzähigkeit im Bereich von 0,90 Nm bis 12,77 Nm (8 in.-lbs bis 113 in.-lbs) aufweist.

17. Klebstoff nach Anspruch 1, der nach der Härtung eine Klebstoff-Seitenschlagzähigkeit von mehr als

12,77 Nm (113 in.-lbs) aufweist.

18. Klebstoff nach Anspruch 1, bei dem das bifunktionelle Monomer im Bereich bis zu etwa 2 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht des Klebstoffs, vorliegt und der Klebstoff ein Molverhältnis von bifunktionellem Monomer zu Epoxid-Monomer/Harz von 1 Teil bifunktionellem Monomer zu mindestens 1 Teil Epoxid-Monomer/Harz aufweist.

19. Klebstoff nach Anspruch 1, bei dem das bifunktionelle Monomer im Bereich von mehr als 2 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht des Klebstoffs, vorliegt und der Klebstoff ein Molverhältnis von bifunktionellem Monomer zu Epoxid-Monomer/Harz von 1 Teil bifunktionellem Monomer zu mindestens 0,3 Teilen Epoxid-Monomer/Harz aufweist.

20. Verfahren zum Verbinden von zwei Oberflächen, bei dem man:  
mindestens ein Monomer auf Acrylbasis, mindestens ein Monomer/Harz auf Epoxidbasis, mindestens ein bifunktionelles Molekül, das gegenüber dem Monomer auf Acrylbasis und dem Monomer/Harz auf Epoxidbasis reaktiv ist, mindestens einen Schlagzähigkeitsmodifikator, ein Katalysatorsystem und einen Aktivator vermischt,  
die Mischung auf eine erste Oberfläche oder eine zweite Oberfläche aufbringt  
und die erste Oberfläche mit der zweiten Oberfläche in Kontakt bringt.

21. Verfahren zum Verbinden von zwei Oberflächen, bei dem man:  
(a) mindestens ein Monomer auf Acrylbasis, mindestens ein Monomer/Harz auf Epoxidbasis, mindestens ein bifunktionelles Molekül, das gegenüber dem Monomer auf Acrylbasis und dem Monomer/Harz auf Epoxidbasis reaktiv ist, mindestens einen Schlagzähigkeitsmodifikator und ein Katalysatorsystem vermischt, wobei man eine Mischung erhält;  
(b) die Mischung auf eine erste Oberfläche aufbringt;  
(c) auf die zweite Oberfläche einen Aktivator aufbringt und  
(d) die erste Oberfläche mit der zweiten Oberfläche in Kontakt bringt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen