

(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  
9. Dezember 2004 (09.12.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/106423 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C08K 3/22**,  
C09J 111/00, 11/02

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/005798

(22) Internationales Anmeldedatum:  
28. Mai 2004 (28.05.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10324305.4 30. Mai 2003 (30.05.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **BAYER AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];  
51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MUSCH, Rüdiger**  
[DE/DE]; Altenberger Dom Str. 169, 51467 Bergisch  
Gladbach (DE). **PANSKUS, Knut** [DE/DE]; Grüner Weg  
28A, 51375 Leverkusen (DE). **GRABOWSKI, Stefan**  
[DE/DE]; Bahnhofstr. 9, 41539 Dormagen (DE). **NEN-**  
**NEMANN, Arno** [DE/DE]; Handstr. 18, 51469 Bergisch  
Gladbach (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER AKTIENGE-**  
**SELLSCHAFT**; 51368 Leverkusen (DE).

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

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,  
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-  
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: SOLVENT-CONTAINING COMPOSITIONS BASED ON POLYCHLOROPRENE

(54) Bezeichnung: LÖSEMITTELHALTIGE ZUSAMMENSETZUNGEN AUF BASIS VON POLYCHLOROPREN

(57) Abstract: The invention relates to solvent-containing compositions based on polychloroprene, solvent-containing zinc oxide dispersions that have a long shelf life, a method for the production thereof, the use thereof in solvent-containing polychloroprene formulations, and the use thereof as an additive in contact adhesives for inorganic or organic substrates.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft lösemittelhaltige Zusammensetzungen auf Basis von Polychloropren, lagerstabile lösemittelhaltige Zinkoxid-Dispersionen, ein Verfahren zu deren Herstellung, deren Einsatz in lösemittelhaltigen Polychloropren-Formulierungen und deren Verwendung als Additiv in Kontaktklebstoffen für anorganische oder organische Substrate.



WO 2004/106423 A2

### Lösemittelhaltige Zusammensetzungen auf Basis von Polychloropren

Die Erfindung betrifft lösemittelhaltige Zusammensetzungen auf Basis von Polychloropren, lagerstabile lösemittelhaltige Zinkoxid-Dispersionen, ein Verfahren zu deren  
5 Herstellung, deren Einsatz in lösemittelhaltigen Polychloropren-Formulierungen und deren Verwendung als Additiv in Kontaktklebstoffen für anorganische oder organische Substrate.

Polychloropren nimmt heute vor allem eine so bedeutende Stellung als Rohstoff für  
10 Kautschuk-Klebstoffe ein, weil sich aus ihm Kontaktklebstoffe herstellen lassen.

Diese Kontaktklebstoffe sind mit einfachem Gerät, z.B. einem Pinsel, einem Rakel oder einer Walze verarbeitbar, zeigen eine ausgezeichnete Haftung an vielen Werkstoffen und verankern sich leicht in der Rauigkeit ihrer Oberflächen. Noch entscheidender für die breite Anwendung von Kontaktklebstoffen ist jedoch ihre Fähigkeit,  
15 Klebschichten zu bilden, die nach kurzem Antrocknen - beim Berühren offenbar trocken - während ihrer "Kontaktklebezzeit" oder "offenen Zeit" bei Zusammenfügen unter geringem Druck Klebungen sofort messbarer Festigkeit liefern. Die sofort einsetzende Kristallisation des Polychloroprens lässt diese Klebungen schnell "abbinden",  
20 d.h. die Festigkeit der Klebungen schnell ansteigen, bis sie ihren Endwert erreichen.

Ein großer Nachteil dieser lösemittelhaltigen Kontaktklebstoffe besteht in der ungenügenden Lagerstabilität der Formulierungen. Sie wird sichtbar durch Phasentrennung, hervorgerufen durch:

- 25
1. Dispergierte Stabilisatoren wie Magnesiumdioxid und Zinkoxid, die dispergiert in der Klebstoffformulierung vorliegen, neigen während der Lagerung des Klebstoffes zum sedimentieren.
  2. Weiterhin besteht die Möglichkeit einer Phasentrennung, sog. „Phasing“, wobei während der Lagerung ein Harz-Metalloxid-Gemisch ausflocken kann.  
30

Aus dem Stand der Technik ist der Zusatz von Magnesiumoxid und Zinkoxid zu Klebstoffen auf Basis von Polychloropren bekannt. Die Gegenwart der Metalloxide

wirkt sich günstig auf die Lagerstabilität der Klebstoffe sowie auch auf die Stabilität der Klebungen aus. Diese Wirkung beruht darauf, dass das Polychloropren dazu neigt, während der Lagerung geringe Mengen an Chlorwasserstoff abzuspalten und die Metalloxide als Akzeptoren hierfür dienen.

5

Bewährt hat sich ein Zusatz von je etwa 4 % Magnesiumoxid und Zinkoxid, bezogen auf den Kautschukanteil.

10

Anstelle der Oxide benutzt man gelegentlich auch die Carbonate dieser Metalle; Zinkcarbonat wirkt im Klebstoff transparenter als Zinkoxid.

15

Früher wurde Polychloropren vor der Herstellung des Klebstoffes z. B. mastiziert, wobei die Oxide auf der Walze oder im Innenmischer eingearbeitet wurden. Wurde neben mastiziertem Polychloropren auch unmastiziertes verwendet, so setzte man die Oxide dem zu mastizierenden Teil zu. Es war auch möglich, Polychloropren / Metalloxid - Mischungen mit hohem Metalloxyd Gehalt herzustellen (Masterbatch) und dieses dann in der gewünschten Menge den Klebstoffansätzen zuzufügen. Diese Arbeitsweise wird jedoch aus Kostengründen kaum noch verwendet.

20

Derzeit benutzt man ausschließlich nicht mastiziertes Polychloropren, wobei die Oxide und Carbonate meist vorher angerieben werden. Das Anreiben wird mit den in der Lackindustrie üblichen Apparaten vorgenommen.

25

Die Herstellung lagerfähiger sedimentations- und phasingstabiler Polychloropren-Klebstoffe wird durch die oben beschriebenen Maßnahmen nicht erreicht, besonders wenn es sich um niedrigviskose Klebstoff-Formulierungen handelt. Grundsätzlich ist es möglich, dass Sedimentationsverhalten durch eine Erhöhung der Viskosität zu verbessern. Dies hat jedoch den Nachteil, dass die Zusammensetzungen schlechter verarbeitbar sind.

30

Auch lässt die Stabilität gegenüber der Abspaltung von HCl in den Polychloropren-Klebstoffen aus dem Stand der Technik noch Raum für Verbesserungen.

Weiterhin ist der Zusatz von Harzen zu Polychloropren-Klebstoffen bekannt. Durch den Einsatz von hitzereaktiven Phenol- bzw. Alkylphenol-Harzen bei der Herstellung von Polychloropren-Klebstoffen lässt sich die Wärmebeständigkeit der Klebungen erhöhen, da diese Harze mit Magnesiumoxid eine hochschmelzende Komplexverbindung liefern, die in organischen Lösungsmitteln gut löslich ist.

Diese Komplexbildung zwischen Metalloxid und Alkylphenolharz läuft besonders schnell mit MgO in Toluol als Lösungsmittel ab, wobei eine geringe Menge Wasser (ca. 1 % bezogen auf Harz) die Reaktion wesentlich beschleunigt. Auf diese Weise entstehen in organischen Lösungsmitteln lösliche Komplexe und an der Oberfläche modifiziertes MgO, sodass das MgO nicht mehr sedimentieren kann. Eine Beschreibung dieser Komplexbildung findet man in: R. Garrett, R.D. Lawrence, Adhäsion Jg. 12, 1966, S. 296.

Diese MgO-Harz-Reaktion ist jedoch nur zu einem geringen Anteil auf ZnO übertragbar. ZnO soll gegenüber dieser Komplexbildungsreaktion mit Alkylphenolharz weitgehend inaktiv sein, vgl: R. Jordan und R. Hinterwaldner, Klebharze S 124, (Hinterwaldner Verlag München 1994).

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand somit in der Bereitstellung von Polychloropren-Klebstoffzusammensetzungen mit verbesserter Stabilität, insbesondere verbesserter Sedimentationsstabilität, verbesserter Phasingstabilität sowie verbesserter Stabilität gegenüber der Abspaltung von HCl. Eine weitere Aufgabe der Erfindung bestand darin, das als sogenanntes Alterungsschutzmittel verwendete ZnO ebenfalls der Komplexbildung mit Phenol- bzw. Alkylphenolharzen zugänglich zu machen und somit auch unter Verwendung von ZnO zu hochwärmebeständigen Klebstoffformulierungen zu kommen.

Den Erfindern der vorliegenden Patentanmeldung gelang es überraschend, die vorstehend beschriebene Aufgabenstellung durch die Verwendung einer besonders feinteiligen Zinkoxid-Dispersion in einem unpolaren Lösungsmittel zu lösen. Durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Nano-Zinkoxid-Dispersionen können bei Lagerung stabile Klebstoff-Formulierungen erhalten werden. In Gegenwart von reaktiven Phenol- bzw. Alkylphenol-Harzen bilden sich Komplexe.

Es wurde gefunden, dass durch eine Kombination von lösemittelhaltigen Polychloropren-Klebstoff Formulierungen und den erfindungsgemäßen Nano-ZnO-Disper-  
sionen Klebstoffe hergestellt werden können, die kein Absetzverhalten zeigen und  
5 die in Kombination mit reaktiven Phenol- bzw. Alkyl-Phenolharzen Klebstoffe er-  
zeugen, die nach dem Verkleben eine hohe Wärmestandfestigkeit besitzen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit eine Zusammensetzung, die ent-  
hält:

10

- a) Polychloropren,
- b) ein oder mehrere organische Lösungsmittel,
- c) Zinkoxid-Partikel, deren mittlere Teilchengröße weniger als 150 nm beträgt.

15 Unter Polychloropren (PCP) soll erfindungsgemäß nicht nur (Poly(2-chlor-1,3-  
butadien)) verstanden werden sondern auch Chloropren-enthaltende Copolymere, die  
unter Verwendung von ethylenisch ungesättigten Co-Monomeren hergestellt werden.  
Die Polychloroprenherstellung ist seit langem bekannt, und sie erfolgt im allgemei-  
nen durch Emulsionspolymerisation im alkalischen wäßrigen Medium, vgl. "Ull-  
manns Encyclopädie der technischen Chemie", Band 9, S. 366, Verlag Urban und  
20 Schwarzenberg, München-Berlin 1957; "Encyclopedia of Polymer Science and  
Technology", Vol. 3, S. 705-730, John Wiley, New York 1965; "Methoden der Or-  
ganischen Chemie" (Houben-Weyl) XIV/1, 738 f. Georg Thieme Verlag Stuttgart  
1961.

25

Als Emulgatoren bei der Herstellung des PCPs kommen prinzipiell alle Verbindun-  
gen und deren Mischungen in Betracht, die die Emulsion hinreichend stabilisieren,  
wie z.B. die wasserlöslichen Salze, insbesondere die Natrium-, Kalium und Ammo-  
niumsalze von langkettigen Fettsäuren, Kolophonium und Kolophoniumderivate,  
30 höhermolekulare Alkoholsulfate, Arylsulfonsäuren, Formaldehyd-Kondensate von  
Arylsulfonsäuren, nichtionische Emulgatoren auf Polyethylenoxid- und Polypropyle-  
noxidbasis sowie emulgierend wirkende Polymere wie Polyvinylalkohol (DE-A 2  
307 811, DE-A 2 426 012, DE-A 2 514 666, DE-A 2 527 320, DE-A 2 755 074, DE-  
A 3 246 748, DE-A 1 271 405, DE-A 1 301 502, US-A 2 234 215, JP-A 60-31 510).

Polychloropren wird entweder nach entsprechender Compoundierung und Vulkanisation zur Herstellung von technischen Gummiartikeln verwendet, oder es wird als Kontaktklebstoffrohstoff eingesetzt. (Handbook of Adhesives; Kapitel 21, Verlag  
5 Van Nostrand Reinhold, New York 2 Auflage 1977.)

Für die Klebstoffherstellung werden weitgehend stark kristallisierende Polychloropren-Typen verwendet, die durch Emulsionspolymerisation bei niedrigen Temperaturen (weniger als 15 °C) erhalten werden können. Die aus ihnen hergestellten Klebstoffe liefern Klebungen mit hoher Anfangsfestigkeit und schneller Abbindung. Diese Eigenschaften sind überall dort von besonderem Wert, wo hohe Materialspannungen auf die Klebung wirken, z.B. beim Kleben stark gewölbter Sohlen in der Schuhindustrie oder gebogener Flächen in der Möbelindustrie, vor allem dann, wenn die geklebten Gegenstände, z.B. am Fließband, schnell einer Weiterverarbeitung unterworfen werden müssen.  
15

Bevorzugte, erfindungsgemäß verwendete Polychloropren-Typen weisen eine Lösungsviskosität (10 Gew.-% in Toluol) von 50 – 7000 mPas bei 23°C auf.

20 Die erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält weiterhin ein oder mehrere organische Lösungsmittel. Organische Lösungsmittel sind kohlenstoffhaltige Lösungsmittel. Die Polychloropren-Klebstofftypen sind in vielen organischen Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen löslich. In den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen liegt das Polychloropren somit in gelöster Form vor. Die Auswahl des für die  
25 Klebstoffherstellung zu verwendenden Lösungsmittels bzw. Lösungsmittelgemisches erfolgt nach wirtschaftlichen und technischen Gegebenheiten, wobei u. a. zu berücksichtigen ist, dass das Lösungsmittel einen erheblichen Einfluß hat auf

- die Viskosität der Klebstoffe,
- 30 - die Verträglichkeit der Klebstoffe mit einem zugesetzten Vernetzer,
- das Verhalten der Klebstoffe beim Lagern bei tiefen Temperaturen,
- das Entstehen von Phasentrennungen beim Lagern harzhaltiger Klebstoffe,
- die Benetzung der Klebflächen,
- das Trocknen der Klebfilme,

- die Kontaktklebezeit der Klebfilme,
- die Abbindegeschwindigkeit der Klebungen.

5 Außer diesen Einflüssen auf die technischen Eigenschaften der Klebstoffe ist die physiologische Wirkung der Lösungsmittel sowie deren Brennbarkeit zu berücksichtigen.

10 Geeignete Lösungsmittel schließen polare und unpolare Lösungsmittel ein. Polare Lösungsmittel sind erfindungsgemäß solche, deren Löslichkeit in Wasser bei 20°C mehr als 0,1 Gew.-% bezogen auf die Menge des Wassers beträgt. Derartige Lösungsmittel schließen beispielsweise halogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, aliphatische Ester, wie Ethylacetat etc. und aliphatische Ketone, wie Aceton, Methyl-  
15 ethylketon etc. sowie Alkohole, wie n-Butanol ein. Bevorzugt handelt es sich um solche polare Lösungsmittel, die mit aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen bei Raumtemperatur ohne Phasentrennung bevorzugt in jedem beliebigen Mischungsverhältnis mischbar sind.

20 Da für die Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen bevorzugt die erfindungsgemäßen ZnO-Dispersionen verwendet werden, enthalten die erfindungsgemäßen Polychloropren-Klebstoffzusammensetzungen bevorzugt mindestens ein unpolares Lösemittel, wie es zur Herstellung der ZnO-Dispersionen, wie unten beschrieben, verwendet wird. Unter „unpolaren Lösungsmitteln“ sollen erfindungsgemäß solche Lösungsmittel verstanden werden, die mit Wasser im wesentlichen nicht mischbar sind, d.h. deren Löslichkeit in Wasser bei 20°C weniger als 0,1 % Gew.-%, bezogen auf die Menge des Wassers beträgt. Umgekehrt lösen sich in solchen Lösungsmitteln bei 20°C beispielsweise weniger als 0,1 Gew.-% Wasser. Bevorzugt sind weiterhin solche Lösemittel / Medien, deren Dielektrizitätskonstante (DK) < 5 ist, insbesondere solche deren DK < 3 ist. Z.B. können eingesetzt werden: aliphatische Kohlenwasserstoffe und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe von variabler  
25 Kettenlänge, Verzweigungsgrad und Molekulargewicht, paraffinische, naphthenische und aromatische Öle und Wachse sowie auch langkettige Ester, Alkohole, Ketone, Ether, halogenierte aliphatische und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe sowie deren Kombinationen / Gemische. Bevorzugt sind aliphatische, verzweigte, geradketti-

30

ge cyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Pentan, Hexan, Cyclohexan, Heptan, Octan, Benzol, Toluol, Xylol etc. sowie Mischungen wie Benzin,

5      Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäß Mischungen der genannten polaren und unpolaren Lösungsmittel. Eine bevorzugte Lösungsmittelmischung besteht aus aliphatischen Estern oder Alkoholen sowie aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen.

10      Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind lösemittel-basierende Zusammensetzungen. Sie enthalten daher im wesentlichen kein Wasser. Sie können jedoch in einem Anteil von maximal etwa 1 Gew.-%, bevorzugt maximal etwa 0,5 Gew.-% Wasser enthalten.

15      Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten weiterhin Zinkoxidpartikel, deren mittlere Partikelgröße weniger als 150 nm, bevorzugt weniger als 100 nm noch bevorzugter weniger als 50 nm beträgt. Da die Zinkoxidpartikel nicht kugelförmig sind, spricht man von der mittleren Partikelgröße im Unterschied zum mittleren Partikeldurchmesser.

20      Die Zinkoxidpartikel können in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sowohl als sogenannte Primärpartikel als auch in der Form von Agglomeraten vorliegen. Der Ausdruck „mittlere Partikelgröße der ZnO-Partikel“ bedeutet erfindungsgemäß die mittels Ultrazentrifugation bestimmte mittlere Partikelgröße und schließt die Größe von Primärpartikeln und gegebenenfalls vorhandenen Agglomeraten daraus ein (vgl.: H.G. Müller, Progr. Colloid Polym. Sci. 107, 180-188 (1997)). Es wird  
25      das Massennittel angegeben).

30      Die mittels Ultrazentrifugation gemessene, massengemittelte mittlere Partikelgröße der ZnO-Partikel beträgt maximal 150 nm, vorzugsweise maximal 100 nm und besonders bevorzugt maximal 50 nm, wobei bevorzugt mindestens 90 Gew % aller Partikel kleiner 200 nm, vorzugsweise kleiner 150 nm und besonders bevorzugt kleiner 100 nm sind.

Eine mittlere Partikelgröße von mehr als 150 nm ist nachteilig, weil die Gefahr einer Sedimentation besteht und das ZnO weniger aktiv und praktisch nicht reaktiv gegenüber den Phenolharzen ist.

5 Mittels TEM Aufnahmen (Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen) lässt sich durch Auszählen und statistische Auswertung analog zu WO00/50503 auch die zahlenmittlere Partikelgröße der ZnO-Primärpartikel bestimmen. Wie oben bereits erwähnt, bezeichnet der Begriff „Primärpartikel bzw. Primärteilchen“ analog zu  
10 DIN 53206; 1992-08 durch geeignete physikalische Verfahren als Individuen erkennbare Teilchen. Die mittlere Partikelgröße der Primärpartikel beträgt bevorzugt maximal 100 nm, vorzugsweise maximal 50 nm, bevorzugter maximal 30 nm noch bevorzugter maximal 15 nm.

15 Den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen werden die Zinkoxid-Partikel bevorzugt in der Form von ZnO-Dispersionen in mindestens einem unpolaren organischen Lösungsmittel, deren Zinkoxid-Partikel eine mittlere Partikelgröße von weniger als 150 nm aufweisen, zugeführt. Die Grund hierfür besteht in Folgendem: Um das Polychloropren in Lösung zu bringen, ist ein unpolares organisches Lösungsmittel in der Praxis unerlässlich. Das Zumischen einer ZnO-Dispersion in einem polaren organischen Lösungsmittel, wie sie im Stand der Technik beschrieben ist, zu einer Polychloropren-Lösung in einem unpolaren Lösungsmittel führt im allgemeinen zu einer Entmischung bzw. Phasentrennung.

25 Aus dem Stand der Technik ist der Einsatz von Nano-Zinkoxid Dispersionen für unterschiedliche Anwendungen bekannt( s. z. B. WO02/083797).

Die Herstellung wässriger Dispersionen von Zinkoxid mit einer mittleren Teilchengröße < 100 nm ist in verschiedenen Publikationen beschrieben:

30 I) Eine wässrige Dispersion enthaltend Zinkoxid-Agglomerate mit einem mittleren Teilchendurchmesser < 100 nm, bevorzugt 20 – 60 nm, ist z.B. in WO95/24359 beschrieben. Soche Dispersionen können z.B. durch das dort beschriebene Verfahren durch Mahlung in Gegenwart eines Dispergiermittels, wie z.B. Polyacrylsäure, hergestellt werden.

II) Ein Zinkoxid-Sol wird z.B. in WO00/50503 beschrieben, hergestellt durch Redispersieren von Zinkoxid-Gelen mit einem mittleren Primärteilchendurchmesser von  $\leq 15$  nm. Als Lösemittel kommen Wasser oder Wasser-Ethylenglykol-Gemische in Frage, gegebenenfalls unter Zusatz oberflächenmodifizierender Verbindungen.

III) Zinkoxid-Sole mit mittleren Primärteilchendurchmessern von  $< 30$  nm und mittleren Agglomeratdurchmessern von  $< 200$  nm sind z.B. in WO02/083797 beschrieben.

IV) Zinkoxid-Dispersionen erhältlich durch Oberflächenmodifikation mit einer Oligo- oder Polyethylenglykolsäure sind z.B. in DE-A 10 163 256 beschrieben.

Desweiteren ist die Herstellung von Zinkoxid-Dispersionen in polaren organischen Lösemitteln mit einer mittleren Teilchengröße  $< 100$  nm in der Literatur beschrieben:

I) In WO00/50503 wird u.a. die Herstellung von Zinkoxid-Solen in bevorzugt dipolar-aprotischen Lösemitteln wie z.B. Dichlormethan und/oder Chloroform durch Redispersierung nanopartikulärer Zinkoxid-Gele beschrieben.

II) In DE-A 10 163 256 wird die Dispersion von durch Oberflächenmodifikation mit einer Oligo- oder Polyethylenglykolsäure erhältlicher Zinkoxide in polaren Lösemitteln wie Alkoholen oder Aceton beschrieben.

Die Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Zinkoxid-Dispersionen in unpolaren organischen Lösemitteln ist bisher nicht beschrieben worden.

Die oben genannten Verfahren eignen sich nicht, um langzeitstabile, nanopartikuläre Zinkoxid-Dispersionen in unpolaren organischen Lösungsmitteln oder anderen unpolaren Medien (wie zum Beispiel Kohlenwasserstoffharze) herzustellen. Auf Grund des polaren Charakters der Zinkoxid-Partikeloberfläche ist es erforderlich, die Herstellung der Partikel in einem polaren Medium durchzuführen und die Partikel in diesem Medium zu stabilisieren, um irreversible Agglomeration zu vermeiden und die Dispergierbarkeit zu erhalten.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand also darin, die in polarem Medium (Lösemittel und/oder Wasser) hergestellten Zinkoxidpartikel in einem unpolaren Medium (Lösemittel oder andere unpolare Matrix) zu überführen und zu dispergieren ohne dass dabei irreversible Agglomeration oder Instabilität der Dispersion auftritt.

5

Dabei liegt die Schwierigkeit insbesondere darin, dass die erfindungsgemäßen unpolaren Medien und die erwähnten polaren Medium sich nicht mischen lassen und zwei Phasen bilden. Deshalb ist ein Phasenübergang erforderlich, um die Partikel aus der polaren Phase in die unpolare Phase zu überführen. Dies ist z.B. möglich durch einen flüssig/flüssig-Phasenübergang oder einen fest/flüssig-Phasenübergang.

10

Deshalb war es überraschend, dass die Zinkoxidpartikel im erfindungsgemäßen Verfahren beim Austritt aus der Stabilisierung der polaren Phase nicht irreversibel agglomerieren, sondern beim Eintritt in die unpolare Phase wieder dispergiert werden können.

15

Unpolare Lösemittel bzw. unpolare Medien im Sinne der Erfindung sind, wie vorstehend bereits erläutert, solche, die mit Wasser nicht mischbar sind, d.h. deren Löslichkeit in Wasser  $< 0.1\%$  bei  $20^{\circ}\text{C}$  beträgt und in denen sich  $< 0.1\%$  Wasser bei  $20^{\circ}\text{C}$  lösen. Bevorzugt sind solche Lösemittel / Medien, deren Dielektrizitätskonstante  $< 5$  ist, insbesondere solche deren  $\text{DK} < 3$  ist. Z.B. können eingesetzt werden: aliphatische Kohlenwasserstoffe und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe von variabler Kettenlänge, Verzweigungsgrad und Molekulargewicht, paraffinische, naphthenische und aromatische Öle und Wachse sowie langkettige Ester, Alkohole, Ketone, halogenierte aliphatische und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe sowie deren Kombinationen / Gemische.

20

25

Die Zinkoxid-Dispersionen in unpolaren Lösemitteln / Medien werden erfindungsgemäß hergestellt durch Redispergierung von Zinkoxid-Gelen, hergestellt z.B. wie beschrieben in WO00/50503 gegebenenfalls unter Verwendung von Dispergiermitteln und / oder Stabilisatoren wobei lagerstabile sedimentationsfreie ZnO Dispersionen in unpolaren organischen Lösungsmitteln entstehen.

30

In WO00/50503 wird ausgeführt, dass Voraussetzung für eine gute Dispergierbarkeit der Zinkoxid-Gele eine besonders hoher Verdichtungsgrad ist. Dies wird mit einer möglichst vollständigen Abtrennung der Komponenten der umgebenden, abzutrennenden Matrix erklärt. Allerdings werden nur solche Gele beschrieben, deren Masse-  
5 anteil Zinkoxid  $< 80\%$  liegt. Die Dichte von Zinkoxid ist  $5,6 \text{ g/cm}^3$ , die Dichte von Methanol beträgt  $0,8 \text{ g/cm}^3$ . Daraus ergibt sich ein Volumenfüllgrad von  $< 36\%$ . Es ist also zu erwarten, dass die Partikel im Wesentlichen einzeln voneinander getrennt in der Matrix vorliegen oder zumindest von einer Matrixhülle umgeben sind.

10 Im Unterschied zu den in WO00/50503 beschriebenen Zinkoxid-Gelen haben die in den Beispielen der Erfindung verwendeten Gele einen Feststoffanteil von  $> 80\%$ , bevorzugt  $>90\%$  bis  $>95\%$  bezogen auf die Masse der Gele. Dieser hohe Feststoffanteil ist für den Phasenübergang in unpolare Lösemittel erforderlich, da die polare (methanolische) Matrix nicht mit der unpolaren Matrix mischbar ist. Daraus ergibt  
15 sich für die hier beschriebenen Gele ein Volumenfüllgrad von  $> 36\%$ , bevorzugt  $>56\%$  bis  $>73\%$ . Bei so hohen Füllgraden erwartet man, dass die Partikel nicht mehr durch die Matrix vollständig voneinander getrennt sind, sondern zumindest teilweise direkte Partikel-Partikel-Kontakte gebildet werden. Dies führt u.U. dazu, dass solche Gele nicht mehr ohne beträchtlichen Aufwand redispergierbar sind. Es war insofern  
20 überraschend, dass erfindungsgemäß diese Gele wieder ohne Schwierigkeiten vollständig mit unpolaren organischen Lösungsmitteln dispergierbar sind.

Neben dem Einsatz von Zinkoxid Gelen in wässrigen Dispersionen ist es ebenso Gegenstand der vorliegenden Erfindung nanopartikuläre Zinkoxid-Gele mit einem Feststoffgehalt von  $< 80\%$ , z.B. herstellbar nach WO00/50503, in der Weise weiter zu  
25 verdichten, dass ein Feststoffgehalt von  $> 80\%$ , bevorzugt  $> 90$  bis  $>95\%$  resultiert, wobei dadurch einfache, spontane Redispergierbarkeit in unpolaren Medien ermöglicht wird und gleichzeitig die einfache, spontane Redispergierbarkeit in polaren Lösemitteln und Wasser bei niedrigerem Verdichtungsgrad, wie in WO00/50503 beschrieben, erhalten bleibt.  
30

Die erfindungsgemäßen nanopartikulären Zinkoxid-Dispersionen werden erfindungsgemäß hergestellt, indem man entsprechende Gele in polaren organischen Lösungsmitteln mit einem Feststoffgehalt  $< 80\%$ , z.B. hergestellt gemäß WO 00/50503,

weiter verdichtet durch Zentrifugation, Flockung, Extraktion oder Destillation oder einem beliebigen anderen Verfahren zur Entfernung der Matrix, die die Partikel umgibt, wobei die Bildung irreversibler Partikel-Partikel-Kontakte vermieden wird. Dies geschieht zweckmäßig durch folgende Maßnahmen:

5

1. Destabilisierende, reaktive Begleitstoffe, insbesondere in der Matrix gelöste Salze werden bereits zweckmäßig vor der Verdichtung weitgehend abgetrennt, (Die Abtrennung kann durch Abtrennen der die genannten unerwünschten Bestandteile enthaltenden Phasen erfolgen).
- 10 2. Die Reaktivität der Partikel wird durch Begrenzung der Temperatur während der Herstellung und Aufarbeitung der ZnO-Partikel zweckmäßig auf  $< 100^{\circ}\text{C}$ , bevorzugt  $< 80^{\circ}\text{C}$  besonders bevorzugt  $< 60^{\circ}\text{C}$  herabgesetzt.

Der erfindungsgemäß erhaltenen ZnO-Dispersion können Dispergiermittel zugesetzt werden. Als Dispergiermittel kommen im unpolaren Medium zumindest teilweise lösliche, langkettige (C5-C20) Carbonsäuren und Sulfonsäuren beispielsweise in  
15 Mengen von 0,01 bis 1 mmol/g ZnO in Frage. Bevorzugt sind langkettige (C5-C20) Carbonsäuren, wie z.B. Ölsäure. Weiterhin können den erfindungsgemäß verwendeten ZnO-Dispersionen Stabilisatoren wie z. B. einwertige oder mehrwertige Alkohole oder Polyether zugesetzt werden.

20 Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen ZnO-Dispersion, ist diejenige, die aus der Umsetzung mit mindestens einem Phenolharz resultiert. Phenolharze sind Kunstharze, die durch Kondensation von Phenolen mit Aldehyden, insbesondere Formaldehyd, durch Derivatisierung der dabei resultierenden Kondensate oder durch Addition von Phenolen an ungesättigte Verbindungen,  
25 wie natürliche Harze gewonnen werden. Bevorzugt werden erfindungsgemäß die Kondensationsprodukte von Phenolen mit Aldehyden verwendet. Bevorzugt werden als Phenolkomponente neben Phenol die Alkylphenole (Kresole, Xylenole, Nonyl-, Octylphenol) und Aryl-Derivate und zweiwertige Phenole verwendet. Besonders bevorzugt sind die Alkylphenol-Harze. Diese werden in einer bevorzugten Ausführungsform mit den erfindungsgemäßen ZnO-Dispersionen versetzt und bei Raumtemperatur oder erhöhten Temperaturen reagieren gelassen. Bei den erfindungsgemäßen ZnO-Dispersionen kommt es überraschend, ähnlich wie beim MgO, zur Bil-

30

dung löslicher ZnO-Komplexe und zur Oberflächenmodifizierung, die der Sedimentation der ZnO-Nanopartikel entgegenwirkt.

- 5 Die erfindungsgemäße Polychloropren-Zusammensetzung kann weiterhin d) für Klebstoffe übliche Hilfs- und/oder Zusatzmittel enthalten. Derartige Hilfs- und/oder Zusatzmittel schließen beispielsweise ein:

### Füllstoffe

- 10 Polychloropren-Klebstoffen lassen sich Füllstoffe verschiedenster Art in beliebiger Menge zusetzen. Hochgefüllte Mischungen stellen Klebkitt dar, die hauptsächlich fügenfüllend sein müssen. Geeignete Füllstoffe sind z.B. Kaolin, Kreide, Schwerspat, Quarzmehl, Asbestmehl, Ruß und Kieselsäure.

- 15 Zusätze von etwa 50 bis 100 %, bezogen auf Polymergehalt, sind üblich. Solchen Klebstoffen werden z. B. Kaolin oder Kreide zugesetzt. Sie finden bei der Verklebung von Fußbodenbelägen Verwendung.

- 20 Ruß und Kieselsäurefüllstoffe erhöhen die Kohäsionsfestigkeit des Klebfilms, wobei Ruß aufgrund seiner Farbe nur in seltenen Fällen benutzt werden kann.

- In zu hoher Dosierung beeinträchtigen Silikat-Füllstoffe die Kontaktbindung, so dass keine vollflächige Klebung zustande kommt.

- 25 Soll aber möglichst feine Verteilung vorhanden sein, dann ist der Füllstoff auf der Walze - oder noch besser - im Innenmischer einzuarbeiten. Auch Anreiben auf den für Lacke gebräuchlichen Apparaturen ist möglich.

- Falls die Klebstoffe in irgendeinem Farbton eingefärbt werden sollen, lassen sich Farbpigmente in derselben Weise wie die Füllstoffe einarbeiten.

### Harze

5 Mit Lösungen aus den stark kristallisierenden Polychloropren-Typen, die lediglich Metalloxide enthalten, erhält man schon ohne weitere Zusätze Verbindungen hoher Festigkeit. Diese Klebstoffe besitzen ein rasches Abbindevermögen. Weniger günstig ist jedoch ihre kurze Kontaktklebezeit.

10 Durch Harzzusätze läßt sich die Kontaktklebezeit innerhalb weiter Grenzen einstellen und die Abbindung beschleunigen. Der Endzustand der Kristallisation von Polychloropren wird durch Harze nicht wesentlich gestört, sodass eine hohe Kohäsionsfestigkeit der Klebfilme zustande kommt. Es gibt flüssige, plastische sowie harte und spröde Harze. Mit ihnen kann der Klebfilm mehr oder weniger elastisch eingestellt werden, um sie dem zu klebenden Material anzupassen. Die Harze sind löslich, ohne dass sie nennenswert viskositätserhöhend wirken. Sie können daher in größerer Menge im Klebstoff enthalten sein.

15 Die Grundforderung nach Verträglichkeit mit Polychloropren-Lösungen erfüllen zahlreiche natürliche und synthetische Harze, z.B. Ethylen-, Glycerin- und Pentaerythrit-Ester des unveränderten, des hydrierten und des dimerisierten Kolophoniums. Gleiches gilt für Phenolharz-modifizierte Kolophoniumester, wie sie aus niedrigmolekularen Phenol-Formaldehyd Kondensaten und Kolophonium mit nachfolgender Veresterung gewonnen werden, sowie für Terpen Phenol- und Kumaron-Harze. Von besonderem Wert ist die Verträglichkeit mit hitzereaktiven Alkylphenol-Harzen, die aus Alkylphenolen, z. B. Butyl- oder Octylphenol, und Formaldehyd im alkalischen Medium entstehen, wie oben bereits erwähnt.

25 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Zusammensetzung bevorzugt mindestens ein zusätzliches Polymer bzw. Harz. Bevorzugt stellt dieses Harz ein Alkylphenol-Formaldehyd-Harz dar, wie es zum Beispiel im Handel erhältlich ist, wie Alresen® PA 565, SP 134 (Schenectady).

30 Die Harze werden meist in einer Menge von etwa 10 bis 50 %, bezogen auf Polychloropren, zugesetzt, können aber auch noch höher dosiert werden.

Zur Verlängerung der Kontaktklebezeit kommen vornehmlich Terpen-Phenol-Harze, niedrigschmelzende Kolophoniumester und Kumaron-Harze in Betracht. Eine schnelle Abbindung der Klebungen, also ein möglichst rasches Erreichen der Endfestigkeit, ergibt sich bei allerdings begrenzter Kontaktklebezeit mit hochschmelzenden Kolophoniumestern oder hitzereaktiven Alkylphenol-Harzen .

#### Chlorkautschuk

Bei einem Einsatz von Terpen-Phenol-Harzen, niedrigschmelzenden Kolophoniumestern und/oder Kumaron-Harzen als Klebrigmacher zur Herstellung von Polychloropren-Klebstoffen gelingt es, durch Zusatz von 5-10 Teilen Chlorkautschuk, die Anfangsfestigkeit der Klebungen deutlich anzuheben. Verwendung findet im allgemeinen Chlorkautschuk.

#### Alterungsschutzmittel

Polychloropren selbst ist erheblich beständiger gegen Alterung als viele der zur Klebstoffherstellung verwendeten Harze. So unterliegen Kolophoniumester, Kumaron-Harze und Terpen-Phenol-Harze als ungesättigte Verbindungen im Laufe der Zeit einer Oxidation, die, beginnend mit einer Versprödung oder Erweichung der Klebschicht in den Randzonen der Klebung, abschließend zu einer völligen Zerstörung der Klebung führen kann. Durch Zusatz geeigneter Antioxidantien kann einer Alterung von Polychloropren-Klebungen entgegengewirkt werden.

Eine optimale Eignung für harzhaltige Polychloropren-Klebstoffe weisen sterisch gehinderte Phenole, wie Vulkanox<sup>®</sup> KB, Vulkanox<sup>®</sup> DS und Vulkanox<sup>®</sup> BKF, auf. In einer Dosierung von 2 %, bezogen auf Polymer, üben diese Antioxidantien eine gute Schutzwirkung aus, und ihre Neigung zur Verfärbung unter Lichteinfluss und Kontaktverfärbung ist gering. Einen besonders langandauernden Alterungsschutz, wie er beispielsweise bei Möbelklebungen gefordert ist, bietet Vulkanox<sup>®</sup> BKF.

Weiterhin wirkt das erfindungsgemäß zugesetzte ZnO als Alterungsschutzmittel, insbesondere als Mittel zur Absorption von HCl unter Bildung von ZnCl<sub>2</sub>. Da ZnCl<sub>2</sub> ein Katalysator für die unerwünschte Vernetzung des Polychloroprens ist, wird bevorzugt MgO zugesetzt, dass das ZnCl<sub>2</sub> deaktiviert unter Bildung eines Oxychlorids.

### Vernetzer auf Basis Polyisocyanat

Bei stark kristallisierenden Polychloropren Typen wird die Kohäsionsfestigkeit der Klebung durch seine Kristallisation deutlich angehoben. Diese Kristallisation ist jedoch temperaturabhängig. Die Klebfilme dekristallisieren in der Wärme und verlieren dadurch an Festigkeit. Die Beständigkeit der Klebungen gegen Wärmeeinwirkung lässt sich verbessern, wenn dem Klebstoff hitzereaktive Phenol-Harze zugesetzt werden. Sie erhöhen die Wärmebeständigkeit auf etwa 100 -110 °C.

Wird eine höhere Wärmefestigkeit gewünscht, ist es nötig, Polyisocyanate wie z.B. Desmodur der Klebstofflösung vor der Applikation zuzusetzen. Durch die sofort mit der Polyisocyanat-Zugabe einsetzende Vernetzung erhöht sich die Sofortfestigkeit der Klebungen und diese binden schneller ab. Darüber hinaus wird durch den Zusatz von Polyisocyanat die Adhäsion an zahlreichen, schwer zu verklebenden Substraten verbessert.

Der mit Polyisocyanat versetzte Klebstoff ist innerhalb einiger Stunden zu verarbeiten, bevor die Reaktion so weit fortgeschritten ist, dass er vergelt.

Eine bevorzugt Zusammensetzung der Erfindung enthält:

- Von 4,95 bis 59,95, bevorzugt 15 bis 45 Gew.-% a) Polychloropren,
- Von 40 bis 95, bevorzugt 50 bis 80 Gew.-% b) ein oder mehrere organische Lösungsmittel,
- Von 0,05 bis 10, bevorzugt 1 bis 5 Gew.-% c) Zinkoxid-Partikel, deren mittlere Teilchengröße weniger als 150 nm beträgt,
- Von 0 bis 55, bevorzugt 0 bis 30 Gew.-% d) ein oder mehrere übliche Klebstoff-Hilfs- und/oder Zusatzmittel.

Eine besonders bevorzugte Zusammensetzung der Erfindung enthält:

- a) 5 - 50 Gew.-% Polychloropren mit einer Lösungsviskosität (10% in Toluol) von 50 - 7000 mPas bei 23°C, sowie

- 5 c) 0,1 – 10 Gew.-% ZnO (bezogen auf die Menge des Polychloroprens) in Form einer ZnO-Dispersion in einem unpolaren organischen Lösungsmittel mit einer mittleren Partikelgröße von < 150 nm, wobei in dieser Dispersion zusätzlich oberflächenmodifizierende Verbindungen enthalten sein können und die Teil-
- 10 d) weitere Klebstoffhilfs- und Zusatzmittel.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung, dass die Schritte umfasst:

- 15 i) Bereitstellen der erfindungsgemäßen ZnO-Dispersion mit mindestens einem unpolaren organischen Lösungsmittel,
- ii) Bereitstellen einer Zusammensetzung, enthaltend Polychloropren, gelöst in einem oder mehreren organischen Lösungsmittel,
- iii) Mischen der in den Schritten i) und ii) bereitgestellten Zusammensetzungen,
- iv) Gegebenenfalls Zumischen üblicher Klebstoff-Hilfs- und/oder Zusatzmittel.
- 20 v) Gegebenenfalls Zusetzen weiterer organischer Lösungsmittel.

Schritt i) kann dabei auch die Umsetzung der ZnO-Dispersion nach ihrer Herstellung mit dem Phenol- oder Alkylphenol- Harz umfassen.

- 25 Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen benutzt man Apparate verschiedenster Bauart. Im Prinzip handelt es sich um Rühr- oder Knetwerke, mit denen die Komponenten der Klebstoffe zerkleinert und gelöst werden.

- 30 Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen legt man in einer bevorzugten Ausführungsform in der Löseapparatur nur einen Teil - etwa 80% oder 90% - der insgesamt vorgesehenen Lösungsmittelmenge vor, damit man nach Fertigstellung die Möglichkeit hat, die richtige Viskosität durch Zugabe des restlichen Lösungsmittels einzustellen.

In das vorgelegte Lösungsmittel gibt man unter Rühren nacheinander Polychloropren, sowie Metalloxide, insbesondere die ZnO-Dispersion, Füllstoffe, Harze und Alterungsschutzmittel.

5

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung als Klebstoff oder Dichtstoff.

10

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von verklebten Substraten, dass das Auftragen von mindestens einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung auf mindestens eine Oberfläche mindestens eines Substrates und das anschließende Verbinden des beschichteten Substrates mit mindestens einem weiteren gegebenenfalls beschichteten Substrat umfasst, sowie nach dem Verfahren erhaltene verklebte Substrate.

15

Der Auftrag der Klebstoff Formulierungen kann auf bekannte Weise z.B. durch Streichen, Gießen, Rakeln, Spritzen Walzen oder Tauchen durchgeführt werden. Die Trocknung des Klebstofffilms kann bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur erfolgen.

20

Die erfindungsgemäßen Formulierungen können als Klebstoffe verwendet werden, beispielsweise zum Verkleben beliebiger Substrate gleicher oder verschiedener Art, wie Holz, Papier, Kunststoffe, Textilien Leder, Gummi oder anorganische Materialien wie Keramik, Steingut, Glasfaser oder Zement.

25

Kontaktklebstoffe auf Basis von Polychloropren sind überwiegend lösemittelhaltige Klebstoffe, die man auf beide zu verbindenden Teile aufbringt und trocknen läßt. Durch anschließendes Fügen beider Teile unter Druck erhält man eine Verbindung mit hoher Festigkeit bei Raumtemperatur und nach Zusatz entsprechender hochschmelzender Harze auch bei höheren Temperaturen (Wärmestandfestigkeit).

30

Es ist verständlich, dass Klebstoffe, die ein so wenig aufwändiges und schnell ausführbares Klebverfahren ermöglichen, auf größtes wirtschaftliches Interesse stoßen. Polychloropren-Klebstoffe finden daher überall dort Verwendung, z.B. in der Schuh-

- oder Möbelindustrie, wo Gegenstände in geringer Stückzahl zu fertigen sind oder auch wo bei hoher Stückzahl Gegenstände individuellen Wünschen entsprechend in verschiedenen Formen oder Größen herzustellen sind. Gleichmaßen liegt ein Einsatzschwerpunkt dort, z.B. in der Bauindustrie oder auf Werften, wo an Ort und Stelle ohne aufwendige Geräte ausgeführt werden müssen, also Montagearbeiten, wie Inneneinrichtungen oder Verlegen von Bodenbelägen.
- 5

**Beispiele :****1. Eingesetzte Substanzen:**

| Nr | Produkt                                   | Beschreibung                                                  | Lieferant                |
|----|-------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|--------------------------|
| 1  | Baypren® 320                              | Polychloropren Kautschuk, stark kristallisierend, LV (1)      | Bayer MaterialScience AG |
| 2  | Baypren® 233                              | Polychloropren Kautschuk, mittelstark kristallisierend, LV(1) | Bayer MaterialScience AG |
| 3  | Maglite® DE                               | Magnesiumoxid                                                 |                          |
| 4  | Bayoxide® Z                               | Zinkoxid aktiv                                                | Bayer Chemicals AG       |
| 5  | Nano Zinkoxid in org. Lösemittel (Hexan)  | Erfindungsgemäßes Beispiel A                                  |                          |
| 6  | Nano Zinkoxid in org. Lösemittel (Toluol) | Erfindungsgemäßes Beispiel B                                  |                          |
| 7  | Alresen® PA 565                           | Alkyl Phenol Harz                                             | Schenectady              |
| 8  | SP 134                                    | Alkyl Phenol Harz                                             | Schenectady              |

5 LV (1) = Lösungsviskosität 10% in Toluol bei 23°C: 350 – 810 mPas

**2. Herstellung der Nano Zinkoxid Dispersionen****Beispiel A , erfindungsgemäß**

10 In einem 4 Liter Planschliffgefäß werden bei Raumtemperatur 1820g Methanol mit 130g Wasser vorgelegt und unter Rühren (200 Upm) 238g ZnO (2,925 Mol) zugegeben. Danach wird auf 50°C geheizt und 355g Eisessig (5,915 Mol) in 15 min über Tropftrichter zudosiert (Beginn der Zudosierung bei 45°C), die Temperatur steigt auf 55°C an. 1h nach der Eisessigzugabe war die Lösung klar und die Innentemperatur

15 betrug 50°C. Anschließend wurden in einen Tropftrichter 435g einer wässrigen NaOH-Lösung (NaOH-Gehalt 47,82%) eingewogen und innerhalb 30 min zudosiert (200 Upm). Dabei stieg die Temperatur von 50°C auf 57°C an. Nach Beendigung der Zudosierung wurde die Temperatur auf 60°C eingestellt und 1h gerührt. Danach wurde die Suspension auf Raumtemperatur abgekühlt und das Rührwerk abgestellt.

Nach ca. 8 h Absetzzeit wurde der klare Überstand (2172g) abgehoben und mit 1950g frischem Methanol 10 Minuten gerührt. Nach weiteren 8h Absetzzeit wurde der Überstand (1845g) erneut abgehoben und nochmal mit 1950g Methanol 10 Min gerührt und wieder absetzen gelassen. Nach erneutem Abheben des Überstands (1851g) wurde die als Bodensatz verbliebene Suspension über das Bodenventil abge-  
lassen und abgefüllt. Auswaage: 800g

Zu 770g der erhaltenen Suspension werden unter Rühren 1,5 kg n-Hexan zugegeben. Dabei entsteht ein klebriges Gel, das sich nach Ausschalten des Rührers schnell absetzt. Der klare Überstand wird abgetrennt. Der Vorgang wird noch zweimal wiederholt, bis der Überstand methanolfrei ist. Man erhält 260 g eines ZnO-Gels mit einem Feststoffgehalt von 81%. Danach wird das Gel mit 35,8 g Ölsäure (0,6 mmol auf 1g ZnO) in 616g n-Hexan versetzt und 10 min gerührt. Die Mischung wird dann in einen Scheidetrichter gegeben. Es werden ca. 5 g einer wässrigen Phase (Natriumacetatlösung) abgetrennt und die organische Phase über ein Filter der Porenweite 1µm filtriert. Ausbeute: 778g

Die analytische Bestimmung ergibt einen Zinkoxidgehalt von 27,13%. Die mittlere Partikelgröße bestimmt durch Ultrazentrifugation betrug ca. 65 nm.

#### **Beispiel B erfindungsgemäß:**

Eine gemäß Beispiel A erhaltene Suspension ( 240g ZnO in 560g MeOH ) wird durch Abziehen des Methanols im Vakuum bei Raumtemperatur zu einem Gel mit dem Zinkoxid-Feststoffgehalt von 90% verdichtet. Danach wird dieses Gel mit 34g Ölsäure gelöst in 526g Toluol ( = 0,5 mmol Ölsäure pro g ZnO) versetzt und das Rest-MeOH am Rotationsverdampfer abgezogen. Es entsteht eine stabile, milchige Dispersion, die über ein 1 µm – Filter druckfiltriert wird.

Ausbeute: 546g

ZnO-Gehalt: 34,05%

Nach vierwöchiger Lagerung bei Raumtemperatur war kein Bodensatz beobachtbar.

### 3. Herstellung der Polychloropren Klebstofflösungen

#### 3.1 Eintopfverfahren

Zur Herstellung der Polymerlösung werden in eine 300 ml Flasche folgende Mengen eingewogen:

|                     |                                              |
|---------------------|----------------------------------------------|
| 23,00 Gewichtsteile | Baypren®                                     |
| 2,00 Gewichtsteile  | Magelite® DE                                 |
| 1,00 Gewichtsteile  | Zinkoxid-Dispersion (Menge bezogen auf Zink) |
| 10,00 Gewichtsteile | Alresen® PA 565                              |

Über die Berechnungsformel wird je nach Lösungsviskosität des Polychloroprens, Lösungsmittelgemisch Ethylacetat / Benzin / Toluol = 2:2:1 (EBT) berechnet und hinzugefügt:

$$Y_2 = 32 * \ln(X_2) - 61 \quad X_2 = \text{LV einer 10\%igen toluolischen Polymerlösung}$$

$Y_2 = \text{Gewichtsteile an Lösungsmittel (EBT)}$

Die Weithalsflasche wird mit einem Kunststoffverschluß, welcher eine Polyethylen-dichtung enthält, verschlossen. Anschließend wird die Glasflasche vor dem Lösen mit der Hand kräftig geschüttelt, damit das Polymer an der Glaswandung bzw. am Boden der Glasflasche nicht anhaften kann.

Das Lösen erfolgt auf der Schüttelmaschine R020 der Firma Gehardt bei höchster Schüttelgeschwindigkeit. Der Lösevorgang ist abgeschlossen, wenn das Polymer vollständig aufgelöst ist (Sichtprüfung). Die Mindestschüttelzeit beträgt 16 Stunden.

Die zu messenden Proben werden in einem thermostatisierten Wasserbad auf 23,0°C +/- 0,1°C temperiert. Dabei ist darauf zu achten, dass die Probe im verschlossenen Probengefäß so tief ins Wasserbad abgesenkt wird, bis die Oberfläche der Probenflüssigkeit unterhalb des Standes des Wasserbades ist. Die Probe wird nach mindestens 60 Minuten aus dem Wasserbad zur Messung entnommen.

Der Klebstoffansatz wird nun auf eine Viskosität von 1000 mPa\*s +/- 100 mPa\*s eingestellt. Die Viskosität wird mit dem Brookfield DV II Viskosimeter Spindel-Nr. 2, bei 23°C in der Flasche ermittelt. Zur Einstellung der Viskosität wird EBT 221 zugesetzt.

5

Wird entsprechend Lösungsmittel abgedampft oder zu dosiert, muß die Polymerlösung kurz mit der Hand kräftig geschüttelt und anschließend mit der Schüttelmaschine bei höchster Drehzahl mindestens 15 Minuten lang gemischt werden.

10

Dieser Vorgang wird so lange wiederholt, bis die Viskosität im Viskositätsbereich 900 – 1100 mPa\*s (23°C) eingestellt ist.

Nach der Einstellung der Viskosität wird die Flasche mit PE-Dichtung und Kunststoff-verschluß verschlossen und bei Raumtemperatur gelagert.

15

### 3.2. Herstellung der Klebstofflösung nach Vorreaktion mit Harz und ZnO in der Toluolphase:

20

Erste Klebstofflösung: Die folgenden Komponenten werden gemischt und 4 Stunden bei Raumtemperatur geschüttelt.

25

|                     |                                                       |
|---------------------|-------------------------------------------------------|
| 34,36 Gewichtsteile | Schenectady® SP 134                                   |
| 3,44 Gewichtsteile  | ZnO (als Zinkoxid-Dispersion) (Menge bezogen auf ZnO) |
| 0,34 Gewichtsteile  | destilliertes Wasser                                  |
| 61,86 Gewichtsteile | Toluol                                                |

30

Zweite Klebstofflösung: 23 Teile Baypren werden in dem restlichen Lösemittelgemisch, wie in 3.1 beschrieben, gelöst. MgO wird nicht zugesetzt. Anschließend werden die Lösungen 1 und 2 gemischt.

### 3.3. Herstellung der Klebstofflösung für die Prüfung der Thermostabilität (HCl-Stabilität)

5 10g Baypren® 233 und 0,2 g Zinkoxid-Dispersion (Mengenangabe bezogen auf Feststoff ZnO) werden in 90 ml Toluol gelöst. Es wird sofort eine Probe abgenommen und bei RT über Nacht getrocknet. Danach erfolgt die Bestimmung der HCl-Stabilität an der getrockneten Probe. Nach 14 Tagen Lagerzeit bei RT wird erneut eine Probe gezogen, getrocknet und die HCl Stabilität bestimmt.

10

## 4. Meßmethoden

### 4.1 Prüfung des Sedimentations- und Phasing-verhaltens

15 Man verfährt bei der Herstellung der Klebstoff Formulierung wie im Abschnitt 3 beschrieben, jedoch ohne Zusatz von Magnesiumoxid.

#### Auswertung :

20 Der Klebstoffansatz wird täglich auf Flockung sowie Phasentrennung untersucht und gemäß folgender Legende beurteilt:

0 = keine Veränderung

1 = verstärkte Sedimentbildung

2 = beginnende Phasentrennung

25

3 = leichte Flockung

4 = starke Flockung

5 = Phasentrennung

### 4.2 Bestimmung der Thermostabilität (HCl-Stabilität)

30 Die Prüfung der getrockneten Klebstoffproben erfolgt in Anlehnung an DIN 53381, Methode B.

Durchführung der Messung:

Messgerät : 763 PVC – Thermomat der Firma Metrohm, CH-9101 Herisau, Schweiz

- 5 Die getrockneten Klebstoff-Proben (Dicke 0,1-1 mm) werden auf eine Kantenlänge von ca. 2-3 mm geschnitten, 0,5 g in ein Reagenzglas eingewogen und die Messung bei 120°C und Luft als Trägergas durchgeführt. Gemessen wird der elektrische Widerstand von Wasser, in dem sich das gebildete HCl Gas wieder löst. Als HCl Stabilität wird der Zeitpunkt angegeben bei dem der elektrische Widerstand den Wert von 150  $\mu\text{S}/\text{cm}$  erreicht hat. Je höher der Wert ist, um so stabiler ist die gemessene Probe
- 10 gegenüber HCl-Abspaltung.

**Ergebnisse:****Bestimmung der Sedimentation**

- 15 Die Herstellung erfolgt wie im Abschnitt 3.1 beschrieben, wobei das Standard ZnO mit dem erfindungsgemäßen Nano ZnO (in Form der erfindungsgemäßen Dispersionen) verglichen wird. Der Sedimentations und Phasing-Test erfolgten unter forcierten Bedingungen um die Unterschiede in der Lagerstabilität in kurzer Zeit ermitteln zu können.

20

| Rezeptur                           | 1              | 2*  |
|------------------------------------|----------------|-----|
| Baypren <sup>®1</sup>              | 100            | 100 |
| ZnO <sup>1</sup>                   | 4 <sup>2</sup> |     |
| Nano ZnO <sup>1</sup> , Beispiel A |                | 4   |
| Harz PA 565 <sup>1</sup>           | 30             | 30  |
| Ethylacetat                        | 136            | 136 |
| Benzin                             | 136            | 136 |
| Toluol                             | 68             | 68  |

<sup>1</sup> alles bezogen auf Feststoff

<sup>2</sup> Bayoxide Z

## Bewertung der Sedimentation nach Abschnitt 4.1

| Sedimentation /in Tagen) |     |   |
|--------------------------|-----|---|
| 1                        | 0   | 0 |
| 2                        | 0,5 | 0 |
| 3                        | 1   | 0 |
| 5                        | 1   | 0 |
| 10                       | 1   | 0 |
| 14                       | 2   | 0 |
| 28                       | 2   | 0 |

\*) = erfindungsgemäßes Beispiel

- 5 Der Ersatz von ZnO in Rezeptur 1 durch erfindungsgemäßes Nano ZnO in Rezeptur 2 führt zu einer sedimentationsstabilen Formulierung

## Ermittlung des Phasingverhaltens in Rezepturen nach Vorschrift 4.1

| Rezeptur                          | 3              | 4*  |
|-----------------------------------|----------------|-----|
| Baypren® 320 <sup>1</sup>         | 100            | 100 |
| MgO <sup>1</sup>                  | 5              | 5   |
| ZnO <sup>1</sup>                  | 4 <sup>2</sup> | -   |
| Nano ZnO, Beispiel A <sup>1</sup> | -              | 4   |
| Harz PA 565 <sup>1</sup>          | 30             | 30  |
| Ethylacetat                       | 136            | 136 |
| Benzin                            | 136            | 136 |
| Toluol                            | 68             | 68  |

- 10 <sup>1</sup> alles bezogen auf Feststoff

<sup>2</sup> Bayoxide Z

| Phasing (in Tagen) |   |   |
|--------------------|---|---|
| 1                  | 0 | 0 |
| 2                  | 2 | 0 |
| 3                  | 3 | 1 |
| 5                  | 3 | 2 |
| 10                 | 4 | 3 |
| 14                 | 5 | 4 |
| 28                 | 5 | 5 |

\*) = erfindungsgemäßes Beispiel

5 Ermittlung des Phasingverhaltens in Rezepturen nach Vorschrift 3.2

| Rezeptur                          | 5              | 6*  | 7*  |
|-----------------------------------|----------------|-----|-----|
| Baypren® 320 <sup>1</sup>         | 100            | 100 | 100 |
| ZnO <sup>1</sup>                  | 4 <sup>2</sup> |     |     |
| Nano ZnO, Beispiel A <sup>1</sup> |                | 4   |     |
| Nano ZnO, Beispiel B <sup>1</sup> |                |     | 4   |
| Harz PA 565 <sup>1</sup>          | 30             | 30  | 30  |
| Ethylacetat                       | 136            | 136 | 136 |
| Benzin                            | 136            | 136 | 136 |
| Toluol                            | 68             | 68  | 68  |

<sup>1</sup> alles bezogen auf Feststoff

<sup>2</sup> Bayoxide Z

| Phasing (in Tagen) |   |   |   |
|--------------------|---|---|---|
| 90                 | 5 | 0 | 0 |

10

Bestimmung der Thermostabilität (HCl Abspaltung)

Die Proben werden wie in Pkt 3.3 beschrieben hergestellt und nach Methode 4.2 untersucht

|                                                      |                |     |
|------------------------------------------------------|----------------|-----|
| Rezeptur                                             | 9              | 10* |
| Baypren® 233 <sup>1</sup>                            | 100            | 100 |
| ZnO <sup>1</sup>                                     | 2 <sup>2</sup> |     |
| Nano ZnO, Beispiel A <sup>1</sup>                    |                | 2   |
| Stabilität gegen HCl Abspaltung, sofort (min)        | 600            | 750 |
| Stabilität gegen HCl Abspaltung, nach 14 Tagen (min) | 217            | 575 |

<sup>1</sup> alles bezogen auf Feststoff

<sup>2</sup> Bayoxide Z

\*) = erfindungsgemäßes Beispiel

5

Wie das erfindungsgemäße Beispiel 10 zeigt, bleibt die Stabilität gegen HCl Abspaltung erhalten.

**Patentansprüche**

1. Zusammensetzung, enthaltend:
  - 5 a) Polychloropren,
  - b) ein oder mehrere organische Lösungsmittel,
  - c) Zinkoxid-Partikel, deren mittlere Partikelgröße weniger als 150 nm beträgt.
- 10 2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Lösungsmittel mindestens ein unpolares organisches Lösungsmittel enthält.
- 15 3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie weiterhin enthält:
  - d) ein oder mehrere übliche Klebstoff-Hilfs- und/oder Zusatzmittel.
- 20 4. Zusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente d) mindestens ein reaktives Phenol-Harz zugesetzt wird.
5. Zusammensetzung nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente d) Magnesiumoxid enthält.
- 25 6. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie enthält:

|                           |                                                |
|---------------------------|------------------------------------------------|
| Von 4,95 bis 59,95 Gew.-% | a) Polychloropren,                             |
| von 40 bis 95 Gew.-%      | b) ein oder mehrere organische Lösungsmittel,  |
| von 0,05 bis 10 Gew.-%    | c) Zinkoxid-Partikel, deren mittlere Teilchen- |
|                           | größe weniger als 150 nm beträgt,              |
| Von 0 bis 55 Gew.-%       | d) ein oder mehrere übliche Klebstoff-Hilfs-   |
|                           | und/oder Zusatzmittel.                         |
- 30

7. Zusammensetzung, enthaltend:
- b) ein oder mehrere unpolare organische Lösungsmittel.
  - c) Zinkoxid-Partikel, deren mittlere Teilchengröße weniger als 150 nm beträgt.
8. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Lösungsmittel b) aus aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen ausgewählt wird.
9. Zusammensetzung nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie enthält:
- Von 60 bis 99 Gew.-% b) ein oder mehrere unpolare organische Lösungsmittel,
  - von 1 bis 40 Gew.-% c) Zinkoxid-Partikel, deren mittlere Teilchengröße weniger als 150 nm beträgt,
- jeweils bezogen auf die Gesamtmenge von b) und c).
10. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens ein Dispergiermittel enthält.
11. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens ein Phenolharz enthält.
12. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, worin die enthaltenen Lösungsmittel zu mehr als 95 % aus organischen Lösungsmitteln bestehen.
13. Verfahren zur Herstellung der Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 7 bis 12, dass die Schritte umfasst:
- Herstellen von Zinkoxid-Partikel, deren mittlere Teilchengröße weniger als 150 nm beträgt, in Gegenwart mindestens eines polaren organischen Lösungsmittels,

- Verdichten der im vorstehenden Schritt erhaltenen Zinkoxid-Partikel-Dispersion auf einen Feststoffgehalt von mindestens 80 Gew.-%,
  - Redispergieren der im vorstehenden Schritt erhaltenen Zinkoxid-Dispersion mit einem oder mehreren unpolaren organischen Lösungsmittel gegebenenfalls unter Zusatz eines oder mehrerer Dispergiermittel.
- 5
- 10
14. Verwendung der Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 7 bis 12 zur Herstellung lösemittelhaltiger Klebstoffzusammensetzungen.
15. Verwendung der Zusammensetzung nach Anspruch 14 als Alterungsschutzmittel oder Stabilisator in lösemittelhaltigen Klebstoffzusammensetzungen.
- 15
16. Verwendung nach Anspruch 14 oder 15 zur Herstellung lösemittelhaltiger Klebstoffzusammensetzungen auf Basis von Polychloropren.
17. Verfahren zur Herstellung der Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6 dass die Schritte umfasst:
- i) Bereitstellen der Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 7 bis 12,
  - 20 ii) Bereitstellen einer Zusammensetzung, enthaltend Polychloropren, gelöst in einem oder mehreren organischen Lösungsmittel,
  - iii) Mischen der in den Schritten i) und ii) bereitgestellten Zusammensetzungen,
  - 25 iv) Gegebenenfalls Zumischen üblicher Klebstoff-Hilfs- und/oder Zusatzmittel,
  - v) Gegebenenfalls Zumischen weiteren Lösungsmittels.
18. Verwendung der Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6 als Klebstoff oder Dichtstoff.
- 30
19. Verfahren zur Herstellung von verklebten Substraten, dass das Auftragen von mindestens einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6 auf mindestens eine Oberfläche mindestens eines Substrates und das anschließen-

de Verbinden des beschichteten Substrates mit mindestens einem weiteren gegebenenfalls beschichteten Substrat umfasst.

20. Verklebte Substrate, erhalten nach Anspruch 19.