



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 699 19 829 T2 2005.02.10

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 016 680 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 699 19 829.1

(96) Europäisches Aktenzeichen: 99 125 540.7

(96) Europäischer Anmeldetag: 21.12.1999

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 05.07.2000

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 01.09.2004

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 10.02.2005

(51) Int Cl.⁷: C08F 20/12
C09J 133/06

(30) Unionspriorität:
37329498 28.12.1998 JP

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE, DE, FR, GB, IT

(73) Patentinhaber:
Nitto Denko Corp., Ibaraki, Osaka, JP

(72) Erfinder:
Yamamoto, Takayuki, Ibaraki-shi, Osaka, JP;
Taruno, Tomohiro, Ibaraki-shi, Osaka, JP; Bamba,
Tomohide, Ibaraki-shi, Osaka, JP; Kanada,
Mitsuhiro, Ibaraki-shi, Osaka, JP; Minamizaki,
Yoshihiro, Ibaraki-shi, Osaka, JP

(74) Vertreter:
Grünecker, Kinkeldey, Stockmair &
Schwanhäusser, 80538 München

(54) Bezeichnung: Acrylische druckempfindliche Klebstoff-Zusammensetzung und Verfahren zu ihrer Herstellung

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

Gebiet der Erfindung

[0001] Diese Erfindung betrifft eine Acrylhaftklebstoffzusammensetzung, die als Klebstoff in Klebebändern oder Klebefolien verwendet werden kann, sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser Zusammensetzung.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Acrylhaftklebstoffzusammensetzungen werden industriell meistens durch Lösungspolymerisation oder durch Emulsionspolymerisation hergestellt. Bei diesen Verfahren wird die Polymerisation gewöhnlich unter Verwendung von radikalischen Initiatoren in der Wärme oder durch Bestrahlung initiiert.

[0003] Bei der Lösungspolymerisation werden Acrylhaftklebstoffzusammensetzungen hergestellt, indem ein Alkyl(meth)acrylat, gegebenenfalls zusammen mit modifizierenden Monomeren (Acrylsäure, Styrol, Vinylacetat usw.), in einem organischen Lösungsmittel (Toluol usw.) polymerisiert wird. Bei der Lösungspolymerisation unter Verwendung eines organischen Lösungsmittels findet eine Kettenübertragung der gebildeten Polymerketten statt, so dass es schwierig ist, ein Polymer mit einem hohen Molekulargewicht oder einer hohen Kohäsionskraft zu erhalten. Dieses Verfahren hat den Nachteil, dass große Mengen an Lösungsmitteln verbraucht werden und dass die Umwelt belastet wird (Luftverschmutzung).

[0004] Bei der Emulsionspolymerisation werden Acrylhaftklebstoffzusammensetzungen hergestellt, indem ein Alkyl(meth)acrylat, gegebenenfalls zusammen mit modifizierenden Monomeren (Acrylsäure, Styrol, Vinylacetat usw.), nicht in einem organischen Lösungsmittel, sondern in Wasser, das als Reaktionsmedium in Kombination mit einem Emulgator verwendet wird, polymerisiert wird, d. h. das Alkyl(meth)acrylat liegt in Wasser emulgiert vor. Dieses Verfahren zur Herstellung einer Acrylhaftklebstoffzusammensetzung hat den Vorteil, dass keine Lösungsmittel verwendet werden müssen und dass die Umwelt weniger belastet wird. Weiterhin haben die Acrylhaftklebstoffzusammensetzungen, die unter Anwendung dieses Verfahrens hergestellt wurden, ein relativ hohes Molekulargewicht und zeichnen sich bei der Verwendung als Haftklebstoffe durch eine relativ hohe Kohäsionskraft aus, verglichen mit Polymeren, die durch Lösungspolymerisation erhalten wurden. Die Haftklebstoffzusammensetzungen, die unter Anwendung dieses Verfahrens erhalten wurden, haben jedoch eine unzureichende Wasserbeständigkeit, da sie Emulgatoren enthalten, und die Haftfestigkeit der Zusammensetzungen ist gering, da die Emulgatoren an der Oberfläche der Haftklebstoffzusammensetzungen vorliegen.

[0005] Die Veröffentlichung US-A-5824726 beschreibt ein Mehrphasenpolymerisationsverfahren, bei dem Kohlendioxid und eine wässrige Phase als Verdünnungsmittel verwendet werden.

[0006] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, eine Acrylhaftklebstoffzusammensetzung bereitzustellen, die ein Polymer mit einem hohen Molekulargewicht enthält, die sich durch eine hohe Kohäsionskraft und eine hervorragende Haftfestigkeit auszeichnet und die hergestellt werden kann, ohne dass ein organisches Lösungsmittel verwendet wird.

[0007] Die Erfinder der vorliegenden Erfindung führten umfangreiche Untersuchungen mit dem Ziel durch, diese Ausgabe zu lösen. Dabei fanden sie heraus, dass eine Klebstoffzusammensetzung mit einer hohen Kohäsionskraft und einer hervorragenden Haftfestigkeit erhalten werden kann, wenn Monomere, umfassend ein Alkyl(meth)acrylat, unter Verwendung von Kohlendioxid, das allein als Verdünnungsmittel verwendet wird, radikalisch polymerisiert werden, wobei ein Polymer mit einem hohen Molekulargewicht erhalten wird; die vorliegende Erfindung wurde auf der Grundlage dieser Entdeckung gemacht.

Zusammenfassung der Erfindung

[0008] Die vorliegende Erfindung stellt ein Verfahren zur Herstellung einer Acrylhaftklebstoffzusammensetzung bereit, umfassend das radikalische Polymerisieren von Monomeren, umfassend ein Alkyl(meth)acrylat, unter Verwendung eines Verdünnungsmittels, um eine Haftklebstoffzusammensetzung mit einem Acrylpolymer mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht von 400000 oder mehr zu erhalten, wobei Kohlendioxid allein als Verdünnungsmittel verwendet wird.

[0009] Es ist bevorzugt, dass die radikalische Polymerisation unter einem Druck im Bereich von 5,7 bis 40 MPa bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 100°C durchgeführt wird.

[0010] Die vorliegende Erfindung stellt weiterhin eine Acrylhaftklebstoffzusammensetzung bereit, erhalten durch Polymerisation unter Verwendung eines Verdünnungsmittels, wobei die Zusammensetzung ein Acrylpolymer, umfassend ein Alkyl(meth)acrylat als Monomereinheit, mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht von 400000 oder mehr enthält, wobei Kohlendioxid allein als Verdünnungsmittel verwendet wurde.

Genaue Beschreibung der Erfindung

[0011] Beispiele für die Alkyl(meth)acrylate, die entsprechend der vorliegenden Erfindung als Monomere verwendet werden, umfassen Alkylacrylate und Alkylmethacrylate mit jeweils 1 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe. Spezifische Beispiele für die Alkyl(meth)-acrylate umfassen Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, Isopropylacrylat, Butylacrylat, Isobutylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Octylacrylat, Nonylacrylat, Isononylacrylat, Decylacrylat, Dodecylacrylat, Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat und Octylmethacrylat. Diese Alkyl(meth)acrylate können einzeln oder als Gemisch von zwei oder mehreren Alkyl(meth)acrylaten verwendet werden.

[0012] Die zuvor beschriebenen Alkyl(meth)acrylate können allein als Monomere verwendet werden; es ist aber auch möglich, die Alkyl(meth)acrylate als Hauptbestandteil zusammen mit anderen Monomeren zu verwenden, die mit den Alkyl(meth)acrylaten copolymerisiert werden können. Beispiele für die Monomere, die mit den Alkyl(meth)acrylaten copolymerisiert werden können, umfassen ethylenisch ungesättigte Monomere mit einer Carboxygruppe, wie z. B. (Meth)acrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Maleinsäure und Fumarsäure. Von diesen ethylenisch ungesättigten Monomeren mit einer Carboxygruppe wird Acrylsäure besonders bevorzugt verwendet. Die ethylenisch ungesättigten Monomere mit einer Carboxygruppe sind wichtig, wenn Vernetzungen in dem Polymer gebildet werden sollen. Beispiele für andere Monomere, die mit den Alkyl(meth)acrylaten copolymerisiert werden können, umfassen verschiedenste Monomere, die gewöhnlich als modifizierende Monomere bei der Herstellung von Acrylhaftklebstoffen verwendet werden, wie z. B. Vinylacetat, Styrol, Acrylnitril und Monomere mit polaren Gruppen, die keine ethylenisch ungesättigten Monomere mit einer Carboxygruppe sind (Monomere mit einer Hydroxygruppe, Monomere mit einer Epoxygruppe, Monomere mit einer Amidogruppe, Monomere mit einer Aminogruppe usw.). Im Hinblick auf die Hafteigenschaften der Zusammensetzung ist es bevorzugt, dass die Monomere, die mit den Alkyl(meth)acrylaten copolymerisiert werden können, in einer Menge von 50 Gew.-% oder weniger verwendet werden, bezogen auf das Gewicht aller Monomere, einschließlich der zuvor beschriebenen Alkyl(meth)acrylate.

[0013] Die Polymerisation kann unter Verwendung eines Polymerisationsinitiators durchgeführt werden, der bei seiner Zersetzung Radikale bildet, und es können die Initiatoren verwendet werden, die gewöhnlich bei radikalischen Polymerisationen verwendet werden. Wenn die Polymerisation z. B. bei einer Temperatur im Bereich von 40 bis 100°C durchgeführt wird, können Dibenzoylperoxid, t-Butylpermaleat, 2,2'-Azobisisobutyronitril, Azobisisovaleronitrol usw. als Polymerisationsinitiatoren verwendet werden. Wenn die Polymerisation bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 40°C durchgeführt wird, kann ein binärer Initiator (Redoxinitiator), wie z. B. ein binäres System, bestehend aus Dibenzoylperoxid und Dimethylanilin, verwendet werden.

[0014] Der Initiator wird in einer Menge verwendet, die der Menge an Initiator entspricht, die gewöhnlich bei der Polymerisation von Acrylmonomeren verwendet wird, z. B. in einer Menge im Bereich von 0,005 bis 10 Gewichtsteilen und bevorzugt in einer Menge im Bereich von 0,1 bis 5 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile aller Monomere, die verwendet werden.

[0015] Die Menge an Kohlendioxid, das entsprechend der vorliegenden Erfindung als Verdünnungsmittel verwendet wird, liegt z. B. im Bereich von 5 bis 2000 Gewichtsteilen und bevorzugt im Bereich von 20 bis 900 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile aller Monomere, die verwendet werden.

[0016] Die Polymerisation wird in Kohlendioxid durchgeführt, wobei der Reaktionsdruck z. B. im Bereich von 5,73 bis 40 MPa und die Reaktionstemperatur z. B. im Bereich von 20 bis 100°C liegt. Die Polymerisation kann z. B. in Kohlendioxid durchgeführt werden, das in überkritischem Zustand vorliegt. Die Polymerisationsdauer liegt gewöhnlich im Bereich von 2 bis 20 Stunden (z. B. im Bereich von 4 bis 10 Stunden). Der Reaktionsdruck und die Reaktionstemperatur können während der Polymerisation schrittweise variiert werden.

[0017] Da in dem erfindungsgemäßen Verfahren Kohlendioxid allein als Verdünnungsmittel verwendet wird, findet keine Kettenübertragung der gebildeten Polymerketten statt. Deshalb werden Acrylpolymeren mit einem relativ hohen Molekulargewicht, verglichen mit dem Molekulargewicht von Polymeren, die durch Lösungspolymerisation erhalten wurden, erhalten, d. h. Acrylpolymeren mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht von 400000 oder mehr (z. B. mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht im Bereich von 400000 bis

2000000). Acrylhaftklebstoffe, die solche Polymere enthalten, zeichnen sich durch eine hohe Kohäsionskraft aus. Das gewichtsgemittelte Molekulargewicht kann gesteuert werden, indem die Art und die Menge der Monomere, die Art und die Menge des Polymerisationsinitiators, die Polymerisationstemperatur, die Polymerisationsdauer usw. geeignet gewählt werden.

[0018] Da entsprechend der vorliegenden Erfindung kein Emulgator verwendet werden muss, wird die Haftfestigkeit der Klebstoffzusammensetzung nicht beeinträchtigt. Die Viskosität des Reaktionssystems ist sogar während der Polymerisation sehr gering, da Kohlendioxid als Verdünnungsmittel verwendet wird, so dass das Reaktionssystem leicht gerührt werden kann.

[0019] Die auf diese Weise hergestellte Haftklebstoffzusammensetzung kann als solche verwendet werden, oder es können verschiedenste Additive zu der Zusammensetzung gegeben werden, bevor die Zusammensetzung verwendet wird. Die Zusammensetzung kann z. B. mit herkömmlichen klebrig machenden Harzen (Kollophoniumharzen, Terpenharzen, Petroleumharzen, Cumaron/Inden-Harzen, Styrolharzen usw.) vermischt werden, um die Klebeeigenschaften der Zusammensetzung, die das zuvor beschriebene Acrylpolymer als wesentlichen Klebebestandteil enthält, zu steuern. Weiterhin können verschiedenste herkömmliche Additive, wie z. B. Weichmacher, Füllstoffe (Calciumcarbonat, feines Siliciumoxidpulver usw.), färbende Materialien oder UV-Absorber, zu der Zusammensetzung gegeben werden. Die Menge an zugegebenen Additiven kann der Menge an Additiven entsprechen, die gewöhnlich zu Acrylhaftklebstoffen gegeben wird.

[0020] Die Haftklebstoffzusammensetzung entsprechend der vorliegenden Erfindung kann weiterhin ein Vernetzungsmittel enthalten. Solch ein Vernetzungsmittel vernetzt das Acrylpolymer, so dass die Kohäsionskraft des Klebstoffes weiterhin verbessert wird.

[0021] Beispiele für die Vernetzungsmittel umfassen verschiedenste bekannte Materialien. Es ist besonders bevorzugt, dass mehrwertige Melaminverbindungen, wie z. B. methyliertes Trimethylolmelamin, oder mehrwertige Epoxyverbindungen, wie z. B. Diglycidylanilin oder Glyceroldiglycidylether, als Vernetzungsmittel verwendet werden. Die mehrwertigen Melaminverbindungen und die mehrwertigen Epoxyverbindungen können in Kombination miteinander verwendet werden. Das Vernetzungsmittel wird z. B. in einer Menge im Bereich von 0,001 bis 10 Gewichtsteilen und bevorzugt in einer Menge im Bereich von 0,01 bis 5 Gewichtsteilen verwendet, bezogen auf 100 Gewichtsteile des Acrylpolymer.

[0022] Es ist ebenfalls bevorzugt, mehrwertige Isocyanatverbindungen zu verwenden. Beispiele für solche Verbindungen umfassen Tollylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Polymethylenpolyphenylisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanatdimer, ein Reaktionsprodukt, erhalten aus Trimethylolpropan und Tollylendiisocyanat, ein Reaktionsprodukt, erhalten aus Trimethylolpropan und Hexamethylendiisocyanat, Polyetherpolyisocyanat und Polyesterpolyisocyanat. Solch eine Verbindung wird z. B. in einer Menge im Bereich von 0,001 bis 20 Gewichtsteilen und bevorzugt in einer Menge im Bereich von 0,01 bis 15 Gewichtsteilen verwendet, bezogen auf 100 Gewichtsteile des Acrylpolymer.

[0023] Die Haftklebstoffzusammensetzung entsprechend der vorliegenden Erfindung kann z. B. zu einem Film verarbeitet werden, indem das unter Druck stehende Kohlendioxid entspannt wird (d. h. auf Atmosphärendruck gebracht wird) und die Zusammensetzung durch eine Austrittsöffnung, wie z. B. eine band- bzw. würzelförmige Austrittsöffnung, aus dem Reaktionsbehälter entfernt wird. Alternativ kann das Polymer nach dem Entspannen des Kohlendioxids gesammelt und dann in einem organischen Lösungsmittel (Toluol usw.) gelöst werden, und die Lösung wird dann unter Anwendung eines Beschichtungsverfahrens unter Verwendung eines herkömmlichen Walzenbeschichters oder dgl. zu einem Film verarbeitet. Die Haftklebstoffzusammensetzung entsprechend der vorliegenden Erfindung kann in verschiedensten Formen verwendet werden, z. B. in Form eines Klebebandes, hergestellt durch Aufbringen der Haftklebstoffzusammensetzung auf einer Seite oder auf beiden Seiten eines beliebigen Substrats (eines Papiers, eines Vliesmaterials, einer Kunststofffolie, einer geschäumten Folie usw.), um eine Klebstoffschicht mit der gewünschten Dicke zu erzeugen, oder in Form eines Klebebandes, das kein Substrat umfasst, hergestellt durch Aufbringen der Haftklebstoffzusammensetzung auf einem Releasepapier, um eine Klebstoffschicht mit der gewünschten Dicke zu erzeugen.

[0024] Wenn das Acrylpolymer auf einem zu klebenden Körper, einem Substrat, einem Releasepapier oder dgl. aufgebracht wurde, um eine Klebstoffschicht zu erzeugen, kann das Acrylpolymer beim Trocknen nach dem Beschichten oder beim nachfolgenden Bestrahlen mit Licht oder mit einem Elektronenstrahl vernetzt werden.

[0025] Erfindungsgemäß wird, wie zuvor beschrieben wurde, Kohlendioxid als Verdünnungsmittel verwendet.

Da dieses Verdünnungsmittel verdampft, wenn das Kohlendioxid nach der Polymerisation entspannt wird, kann der Trocknungsschritt, z. B. in einem Ofen, vereinfacht werden und das erfindungsgemäße Verfahren ist wirtschaftlich und belastet nicht die Umwelt.

[0026] Erfindungsgemäß wird Kohlendioxid als Verdünnungsmittel verwendet, so dass keine radikalische Kettenübertragung der gebildeten Polymerketten stattfindet. Deshalb können Acrylpolymeren mit einem hohen Molekulargewicht erhalten werden, verglichen mit dem Molekulargewicht von Polymeren, die unter Verwendung eines organischen Lösungsmittels hergestellt wurden. Es ist erfindungsgemäß ebenfalls nicht erforderlich, dass Emulgatoren und dgl. verwendet werden, so dass eine Acrylhaftklebstoffzusammensetzung erhalten wird, die sich durch eine hohe Kohäsionskraft und eine hervorragende Haftfestigkeit auszeichnet.

[0027] Da Kohlendioxid beim Polymerisieren und Beschichten als Verdünnungsmittel verwendet wird, kann das Verdünnungsmittel nach dem Polymerisieren und Beschichten schnell entfernt werden. Das Polymerisieren und das Beschichten können ohne die Verwendung eines organischen Lösungsmittels durchgeführt werden, so dass organische Lösungsmittel eingespart werden und die Umwelt nicht belastet wird.

[0028] Die vorliegende Erfindung wird im Folgenden anhand von Beispielen genauer beschrieben. Alle Teile und Prozentangaben sind auf das Gewicht bezogen, wenn nicht anders angegeben.

[0029] Die Haftfestigkeit und die Kohäsionskraft wurden unter Anwendung der folgenden Verfahren bestimmt.

Haftfestigkeit

[0030] Jedes der in den Beispielen und Vergleichsbeispielen hergestellten Bandstücke wurde durch Aufwalzen (durch einmaliges Hin- und Herbewegen einer Walze mit einem Gewicht von 2 kg) auf einer Edelstahlplatte, deren Oberfläche mit einem #280 Schleifpapier behandelt worden war, aufgebracht. Die erhaltene Anordnung wurde 30 Minuten lang stehengelassen, und dann wurde das Band unter einem Winkel von 180° von der Edelstahlplatte abgezogen und die zum Abziehen benötigte Kraft (N/10 mm Breite (gf/10 mm Breite)) wurde gemessen. Die Abziehgeschwindigkeit betrug 300 mm/Minute.

Kohäsionskraft

[0031] Jedes der in den Beispielen und Vergleichsbeispielen hergestellten Bandstücke wurde mit einer Kontaktfläche von 20 mm × 10 mm auf einer Bakelitplatte befestigt. Die Bakelitplatte wurde vertikal angeordnet, so dass das Bandstück außerhalb der Kontaktfläche nach unten hing. Ein Gewicht von 500 g wurde bei 40°C an dem freien Ende des Bandstückes befestigt. Die Zeit, die erforderlich war, bis sich das Band in Folge der Last von der Kontaktfläche abgelöst hatte und nach unten fiel, wurde gemessen. In den Fällen, in denen eine Probe selbst nach 120 Minuten noch nicht nach unten gefallen war, wurde die Länge (in mm) gemessen, die das Band auf der Kontaktfläche der Platte nach 120 Minuten verrutscht war.

Beispiel 1

[0032] 100 Teile n-Butylacrylat, 5 Teile Acrylsäure und 0,2 Teile 2,2'-Azobisisobutyronitril wurden miteinander vermischt, wobei 200 g eines Gemisches erhalten wurden. Das erhaltene Gemisch wurde bei 25°C in einen Edelstahlhochdruckbehälter (Volumen: 500 ml) gegeben, hochreines Kohlendioxid wurde allmählich unter Rühren mit einer Rührschaufel in den Behälter eingebracht, und das Gemisch wurde unter einem Druck von 2 MPa gehalten. Nach einigen Sekunden wurde das Kohlendioxid über ein Gebläse abgezogen, und die noch in dem Hochdruckbehälter verbliebene Luft wurde durch Kohlendioxid ersetzt. Nach Beendigung dieser Prozedur wurde bei 25°C in ähnlicher Weise wie zuvor beschrieben hochreines Kohlendioxid in den Behälter eingebracht, und das Reaktionsgemisch wurde unter einem Druck von 7 MPa gehalten. Dann wurde der Behälter erwärmt, um die Innentemperatur auf 65°C zu erhöhen. Nachdem die Temperatur 65°C erreicht hatte, wurde erneut hochreines Kohlendioxid in den Behälter eingebracht, bis der Innendruck 20 MPa erreicht hatte. Die Polymerisation wurde 6 Stunden lang unter diesen Bedingungen durchgeführt, wobei eine Polymerlösung mit einem Acrylpolymer erhalten wurde. Das gewichtsgemittelte Molekulargewicht dieses Polymers, gemessen mittels Gelpermeationschromatografie, betrug 1050000.

[0033] Die auf diese Weise erhaltene Polymerlösung wurde über eine Düse aus dem Behälter entfernt, unter Atmosphärendruck auf einer Seite eines Polyesterfilms mit einer Dicke von 38 µm aufgebracht und dann mehrere Sekunden lang bei 100°C bis zu einer Dicke von 50 µm gewalzt. Auf diese Weise wurde eine Klebeband-Testprobe erhalten, ohne dass ein organisches Lösungsmittel verwendet worden war, und diese Klebe-

band-Testprobe wurde als Bandstück mit der darauf aufgebrachten Haftklebstoffzusammensetzung von Beispiel 1 verwendet.

Vergleichsbeispiel 1

[0034] In einen Drehalskolbenreaktor (Volumen: 500 ml), ausgestattet mit einem Thermometer, einem Rührer, einem Einlassrohr zum Zuführen von Stickstoff und einem Rückflusskühler, wurden 100 Teile n-Butylacrylat, 5 Teile Acrylsäure, 0,2 Teile 2,2'-Azobisisobutyronitril und 200 Teile Toluol gegeben, wobei 200 g eines Gemisches erhalten wurden. Das erhaltene Gemisch wurde gerührt, während 1 Stunde lang Stickstoffgas eingeleitet wurde, um die Luft in dem Reaktor durch Stickstoff zu ersetzen. Dann wurde der Behälter erwärmt, um die Innentemperatur auf 65°C zu erhöhen, und die Polymerisation wurde 6 Stunden lang unter diesen Bedingungen durchgeführt, wobei eine Polymerlösung mit einem Acrylpolymer erhalten wurde. Das gewichtsgemittelte Molekulargewicht dieses Polymers, gemessen mittels Gelpermeationschromatografie, betrug 270000.

[0035] Die auf diese Weise erhaltene Polymerlösung wurde auf einer Seite eines Polyesterfilms mit einer Dicke von 38 µm in einer Trockenschichtdicke von 50 µm aufgebracht und dann 10 Minuten lang bei 100°C getrocknet. Auf diese Weise wurde eine Klebeband-Testprobe erhalten, und diese Klebeband-Testprobe wurde als Bandstück mit der darauf aufgebrachten Haftklebstoffzusammensetzung von Vergleichsbeispiel 1 verwendet.

Beispiel 2

[0036] Eine Polymerlösung, erhalten in der gleichen Weise wie in Beispiel 1, wurde auf Atmosphärendruck entspannt, um ein Acrylpolymer zu sammeln 100 Teile des gesammelten Acrylpolymers wurden in 400 Teilen Ethylacetat gelöst, und dann wurden 0,02 Teile einer mehrwertigen Epoxyverbindung (TETRAD-C, hergestellt von Mitsubishi Gas Chemical Co., Ltd.) als Vernetzungsmittel zugegeben. Die erhaltene Lösung wurde auf einer Seite eines Polyesterfilms mit einer Dicke von 38 µm in einer Trockenschichtdicke von 50 µm aufgebracht und dann 10 Minuten lang bei 100°C getrocknet. Auf diese Weise wurde eine Klebeband-Testprobe erhalten, und diese Klebeband-Testprobe wurde als Bandstück mit der darauf aufgebrachten Haftklebstoffzusammensetzung von Beispiel 2 verwendet.

Vergleichsbeispiel 2

[0037] Zu einer Polymerlösung, erhalten in der gleichen Weise wie in Vergleichsbeispiel 1, wurden 0,02 Teile, bezogen auf 100 Teile des Polymers, einer mehrwertigen Epoxyverbindung (TETRAD-C, hergestellt von Mitsubishi Gas Chemical Co., Ltd.) als Vernetzungsmittel gegeben. Die erhaltene Lösung wurde auf einer Seite eines Polyesterfilms mit einer Dicke von 38 µm in einer Trockenschichtdicke von 50 µm aufgebracht und dann 10 Minuten lang bei 100°C getrocknet. Auf diese Weise wurde eine Klebeband-Testprobe erhalten, und diese Klebeband-Testprobe wurde als Bandstück mit der darauf aufgebrachten Haftklebstoffzusammensetzung von Vergleichsbeispiel 2 verwendet.

Vergleichsbeispiel 3

[0038] In einen Drehalskolbenreaktor (Volumen: 500 ml), ausgestattet mit einem Thermometer, einem Rührer, einem Einlassrohr zum Zuführen von Stickstoff und einem Rückflusskühler, wurden 30 Teile destilliertes Wasser, in dem 0,5 Teile Kaliumpersulfat gelöst worden waren, eingebracht. Nach dem Erwärmen des erhaltenen Gemisches auf 80°C in einem Stickstoffgasstrom wurde ein Monomergemisch aus 95 Teilen n-Butylacrylat, 5 Teilen Acrylsäure, 0,25 Teilen Ammoniumpolyoxyethylenalkylethersulfonat und 25 Teilen destilliertem Wasser über einen Zeitraum von etwa 5 Stunden tropfenweise zu dem Gemisch gegeben, um die Polymerisationsreaktion durchzuführen, wobei eine wässrige Haftklebstoffdispersion mit einem Feststoffgehalt von 64% und einem Gelanteil von 33,7% erhalten wurde. Das gewichtsgemittelte Molekulargewicht des Solanteils dieses Polymers, gemessen mittels Gelpermeationschromatografie, betrug 550000.

[0039] Zu der erhaltenen wässrigen Haftklebstoffdispersion wurden 0,2 Teile, bezogen auf 100 Teile des Polymers, einer mehrwertigen Epoxyverbindung (TEPIC, hergestellt von Nissan Chemical Industries, Ltd.) als Vernetzungsmittel gegeben. Die erhaltene Lösung wurde auf einer Seite eines Polyesterfilms mit einer Dicke von 38 µm in einer Trockenschichtdicke von 50 µm aufgebracht und dann 10 Minuten lang bei 100°C getrocknet. Auf diese Weise wurde eine Klebeband-Testprobe erhalten, und diese Klebeband-Testprobe wurde als Bandstück mit der darauf aufgebrachten Haftklebstoffzusammensetzung von Vergleichsbeispiel 3 verwendet.

[0040] Jede der Klebstoffzusammensetzungen der Beispiele 1 und 2 und der Vergleichsbeispiele 1 bis 3 wurde hinsichtlich der Haftfestigkeit und der Kohäsionskraft untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle angegeben.

Tabelle 1

	<u>Kohäsionskraft</u>	<u>Haftfestigkeit</u> N/10 mm (gf/10 mm)
Beispiel 1	18 Minuten (Band war heruntergefallen)	6,18 (630)
Vergleichsbeispiel 1	2 Minuten (Band war heruntergefallen)	6,67 (680)
Beispiel 2	0,5 mm (Band war verrutscht)	6,57 (670)
Vergleichsbeispiel 2	69 Minuten (Band war heruntergefallen)	5,98 (610)
Vergleichsbeispiel 3	22 Minuten (Band war heruntergefallen)	keine Haftfestigkeit

[0041] Die in der Tabelle angegebenen Ergebnisse zeigen, dass sich die Acrylhaftklebstoffzusammensetzungen der Beispiele durch eine hohe Kohäsionskraft und eine hervorragende Haftfestigkeit auszeichnen. Kohlendioxid, das in den Beispielen verwendet wurde, kann sehr leicht entfernt werden, und die Polymerisation kann ohne die Verwendung eines organischen Lösungsmittels durchgeführt werden. Folglich werden entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren organische Lösungsmittel eingespart und der Arbeitsschutz wird verbessert.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Acrylhaftklebstoffzusammensetzung, umfassend das radikalische Polymerisieren von Monomeren, umfassend ein Alkyl(meth)acrylat, unter Verwendung eines Verdünnungsmittels, um eine Haftklebstoffzusammensetzung mit einem Acrylpolymer mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht von 400000 oder mehr zu erhalten, wobei Kohlendioxid allein als Verdünnungsmittel verwendet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die radikalische Polymerisation unter einem Druck im Bereich von 5,73 bis 40 MPa bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 100°C durchgeführt wird.
3. Acrylhaftklebstoffzusammensetzung, erhalten durch radikalische Polymerisation unter Verwendung eines Verdünnungsmittels, wobei die Zusammensetzung ein Acrylpolymer, umfassend ein Alkyl(meth)acrylat als Monomereinheit, mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht von 400000 oder mehr enthält, wobei Kohlendioxid allein als Verdünnungsmittel verwendet wurde.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen