



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 601 12 255 T2 2006.05.24

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 263 907 B1

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: C09J 4/00 (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: 601 12 255.0

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US01/04752

(96) Europäisches Aktenzeichen: 01 910 679.8

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 01/068783

(86) PCT-Anmeldetag: 14.02.2001

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: 20.09.2001

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 11.12.2002

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: 27.07.2005

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 24.05.2006

(30) Unionspriorität:

525368 15.03.2000 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR

(73) Patentinhaber:

3M Innovative Properties Co., St. Paul, Minn., US

(72) Erfinder:

MOREN, M., Dean, Saint Paul, US

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(54) Bezeichnung: POLYMERISATIONSINITIATOR-SYSTEME UND HAFTZUSAMMENSETZUNGEN, DIE VINYLAROMATISCHE VERBINDUNGEN ENTHALTEN

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****Hintergrund**

**[0001]** Ein effizientes, wirksames Mittel für das adhäsive Binden von Substraten mit niedriger Oberflächenenergie, wie Polyethylen, Polypropylen und Polytetrafluorethylen (z. B. TEFLON), wurde seit langem gesucht. Die Schwierigkeiten hinsichtlich des adhäsiven Bindens bzw. Verklebens dieser Materialien sind allgemein bekannt. Siehe zum Beispiel "Adhesion Problems at Polymer Surfaces" von D. M. Brewis, welcher in Progress in Rubber and Plastic Technology, Band 1, Seite 1 (1985), erschien.

**[0002]** Die herkömmlichen Herangehensweisen verwenden häufig komplexe und teure Substratoberflächenherstellungstechniken, wie die Flammenbehandlung, Coronaentladung, Plasmabehandlung, Oxidation durch Ozon oder oxidierende Säuren und das Sputterätzen. Alternativ kann die Substratoberfläche grundiert werden, indem sie mit einem Material mit hoher Oberflächenenergie beschichtet wird. Um jedoch eine angemessene Haftung des Primers zu ermöglichen, kann es notwendig sein, zuerst die oben beschriebenen Oberflächenherstellungstechniken zu verwenden. Alle diese Techniken sind allgemein bekannt, wie in Treatise on Adhesion and Adhesives berichtet (J. D. Minford, Editor, Marcel Dekker, 1991, New York, Band 7, Seiten 333–435). Die bekannten Herangehensweisen sind häufig für die Verwendung mit spezifischen Substraten den Kundenwünschen angepasst. Demzufolge, könnten sie allgemein nicht brauchbar für das Verkleben von Substraten mit niedriger Oberflächenenergie sein.

**[0003]** Außerdem machen die Komplexität und die Kosten der derzeit bekannten Herangehensweisen diese nicht besonders geeignet zur Verwendung durch den Endverbraucher (zum Beispiel Hausreparaturen, Do-it-yourselfers etc.) oder für Operationen mit geringem Umfang. Ein beständiges Problem ist die Reparatur von vielen billigen gängigen Haushaltartikeln, welche aus Polyethylen, Polypropylen oder Polystyrol gemacht sind, wie Abfallkörbe, Wäschekörbe und Spielzeuge.

**[0004]** Eine Reihe von Patenten, die an Zharov et al. erteilt wurden (US-Pat. Nr. 5 539 070, 5 690 780 und 5 691 065), berichten von einer polymerisierbaren Acryl-Klebezusammensetzung, welche mindestens ein Acrylmonomer, eine wirksame Menge an bestimmten Organoboran-Amin-Komplexen und eine wirksame Menge einer Säure zur Initiierung der Polymerisation des Acrylmonomeren umfasst. Die Acrylzusammensetzung ist besonders brauchbar als ein Acrylklebstoff zum Verkleben von Polymeren mit niedriger Oberflächenenergie.

**[0005]** Eine andere Reihe von Patenten, erteilt an Pocius et al. (US-Pat. Nr. 5 616 796, 5 684 102 und 5 795 657), berichtet von polymerisierbaren Acryl-Klebezusammensetzungen, welche Acrylmonomer, Organoboran-Polyaminkomplex und ein mit Amin reaktives Material umfasst. Polymerisierbare Acrylmonomerzusammensetzungen, welche als Haftstoffe für das Verkleben von Polymeren mit niedriger Oberflächenenergie brauchbar sind, können hergestellt werden. Das Polyamin ist das Reaktionsprodukt eines Di-Primär-Amin-terminierten Materials und eines Materials mit mindestens zwei mit einem primären Amin reaktiven Gruppen.

**[0006]** Mit den zunehmend anspruchsvollen Anforderungen des Endverbrauchers sind die Formulatoren von Klebezusammensetzungen konstant gefordert, sowohl das Anwendungsleistungsverhalten (z. B. Verwendbarkeitsdauer, Rate der Festigkeitszunahme und Härtungszeit) als auch das physikalische Leistungsverhalten (z. B. T-Ablösefestigkeit) von Klebezusammensetzungen zu verbessern. Es ist sehr häufig der Fall, dass eine Formulierungsänderung, welche ein Verhalten einer Klebezusammensetzung verbessert, in nachträglicher Weise ein zweites Verhalten der Klebezusammensetzung beeinflusst. Deshalb muss der Formulator weniger als eine wünschenswerte Ausgewogenheit zwischen den konkurrierenden Eigenschaften akzeptieren. Aus diesem Grund suchen Formulatoren von Haftstoffen in konstanter Weise neue Materialien, um eine günstigere Gesamtausgewogenheit von Eigenschaften in Klebezusammensetzungen bereitzustellen.

**[0007]** In vielen Industrie- und Verbraucheranwendungen für Klebezusammensetzungen ist eine lange Verwendbarkeitsdauer ein hocherwünschtes Merkmal. Die Verwendbarkeitsdauer bezieht sich auf den maximalen Zeitraum, der verfügbar ist, um die Klebezusammensetzung mit dem zu verklebenden Substrat bzw. mit den zu verklebenden Substraten in Kontakt zu bringen (d. h. die Haftung abzuschließen), und zwar nach dem Start der Härtung der Klebezusammensetzung. Wenn die Substrate mit der Klebezusammensetzung in Kontakt gebracht werden, nachdem die Verwendbarkeitsdauer abgelaufen ist, kann die letztendliche Festigkeit der zwischen den Substraten gebildeten Bindung darunter leiden.

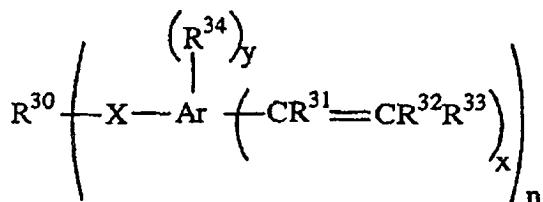
**[0008]** Mehrere Techniken sind für die Zunahme der Verwendbarkeitsdauer von Klebezusammensetzungen berichtet worden. Bei einer bekannten Technik wird die Verwendbarkeitsdauer erhöht, indem die Härtungsrate

der Klebezusammensetzung verlangsamt wird, zum Beispiel durch Verringerung der Menge an Polymerisationsinitiator in der Klebezusammensetzung und/oder der chemischen Reaktivität des Initiators. Diese Technik kann jedoch typischerweise die Härtungsgesamtzeit verlängern und kann die Rate der Festigkeitszunahme der Klebezusammensetzung verlangsamen. Es wurde ebenfalls von der Zugabe von bestimmten polymerisierbaren Monomeren zu Klebezusammensetzungen berichtet, um die Verwendbarkeitsdauer zu erhöhen. Das US-Patent Nr. 5 859 160 (Righettini et al.) berichtet von einer durch freie Radikale härtbaren Zusammensetzung, welche als ein Zwei-Teile-Haftstoff brauchbar ist, welchem eine durch freie Radikale härtbare Verbindung und eine vinylaromatische Verbindung, welche sich chemisch von der durch freie Radikale härtbaren Verbindung unterscheidet, einschließt. Die vinylaromatische Verbindung liegt in einer Menge vor, welche den Berichten nach ausreichend ist, um die Härtungsrate der Frei-Radikal-Zusammensetzung zu verlangsamen, ohne in nachteiliger Weise die Vervollständigung der Härtung und die Eigenschaften der härtbaren Zusammensetzung, nachdem sie ausgehärtet ist, nachteilig zu beeinflussen. Im Allgemeinen beträgt die Menge an vinylaromatischer Verbindung weniger als 5 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Teils der Zusammensetzung, welche die durch freie Radikale härtbare Komponente einschließt. Obgleich die oben berichteten Techniken verwendet werden können, um die Verwendbarkeitsdauer von Klebezusammensetzungen zu erhöhen, könnten andere Eigenschaften der Klebezusammensetzung, wie die Rate der Festigkeitszunahme, Härtungszeit und T-Schäl-Festigkeit als ein Ergebnis der erhöhten Verwendbarkeitsdauer geopfert werden.

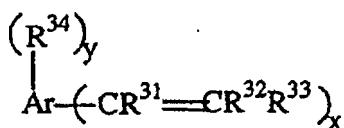
**[0009]** In Ergänzung zu dem Vorstehenden ist es sehr häufig wünschenswert, wenn Zwei-Teile-Klebezusammensetzungen formuliert werden, die Teile so zu formulieren, dass sie miteinander in einem günstigen Mischverhältnis, zum Beispiel 1:1, 1:4, 1:10 und dergleichen, gemischt werden können. Zu diesem Zweck sind Materialien wünschenswert, welche zu einem oder mehreren der Teile der Klebezusammensetzung hinzugesetzt werden können, um das Mischverhältnis zu modifizieren, wobei die Zugabe der Materialien nicht die Leistungscharakteristika und Lagerstabilität der resultierenden Klebezusammensetzung nachteilig beeinflussen.

#### Zusammenfassung

**[0010]** In einer Ausführungsform sieht die vorliegende Erfindung Polymerisationsinitiatorschüsse vor, welche besonders brauchbar sind bei der Bereitstellung von härtbaren Zwei-Teile-Klebezusammensetzungen, insbesondere jenen, welche zu Acryl-Haftstoffen härteten (d. h. polymerisieren), insbesondere jenen, welche zu Acryl-Haftstoffen härteten, die zum Verkleben von Substraten mit niedriger Oberflächenenergie in der Lage sind. Die Polymerisationsinitiatorschüsse der vorliegenden Erfindung können in günstiger Weise verwendet werden, um Zwei-Teile-Klebezusammensetzungen mit einem zweckdienlichen Ganzzahl-Mischverhältnis zu formulieren. Darüber hinaus ermöglichen die Polymerisationsinitiatorschüsse der vorliegenden Erfindung die Formulierung von Klebezusammensetzungen mit einer längeren Verwendbarkeitsdauer, ohne andere wichtige Eigenschaften, wie die Rate der Festigkeitszunahme, Härtungszeit und T-Schäl-Festigkeit, wesentlich zu beeinflussen. In bevorzugten Ausführungsformen wird die Verwendbarkeitsdauer der Klebezusammensetzung erhöht, und die T-Schäl-Festigkeit der gehärteten Klebezusammensetzung wird ebenfalls erhöht. Umfassend gesagt, schließen die Polymerisationsinitiatorschüsse ein Organoboran und mindestens eine vinylaromatische Verbindung gemäß der allgemeinen Formel (1) oder der allgemeinen Formel (2) ein:



(1)



(2)

**[0011]** In der Formel (1) steht  $n$  für eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 oder mehr, vorzugsweise 2 oder mehr. In der Formel (1) und der Formel (2) steht  $Ar$  für eine substituierte Arylgruppe. Beispiele für  $Ar$  schließen

eine substituierte Benzolgruppe oder eine substituierte Naphthalingruppe ein. Am meisten bevorzugt ist Ar eine substituierte Benzolgruppe.

**[0012]** In der Formel (1) und (2) steht der Index x, welcher eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 oder mehr repräsentiert, für die Anzahl an ungesättigten Gruppen, welche an jeder Ar-Gruppe in der vinylaromatischen Verbindung gebunden ist.

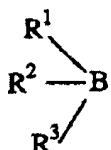
**[0013]** In den Formeln (1) und (2) werden R<sup>31</sup>, R<sup>32</sup> und R<sup>33</sup> unabhängig aus der Gruppe gewählt, die aus Wasserstoff, Alkyl, Aryl und Halogen besteht. Vorzugsweise wird R<sup>31</sup> aus der Gruppe gewählt, die aus Wasserstoff und Methyl besteht, und R<sup>32</sup> und R<sup>33</sup> sind Wasserstoff.

**[0014]** In den Formeln (1) und (2) steht R<sup>34</sup> für einen Nicht-Wasserstoff-Substituenten, der an der Arylgruppe (Ar) gebunden ist. Der Index y ist eine ganze Zahl mit einem Wert von 0 oder mehr, welcher die Anzahl an einzelnen Substituenten, welche an der Arylgruppe Ar gebunden sind, repräsentiert. Wenn y gleich 1 oder mehr ist, kann jeder Substituent R<sup>34</sup> unabhängig von der Gruppe gewählt werden, die aus Alkyl, Alkoxy, Alkanoyl, Alkanoyloxy, Aryloxy, Aroyl, Aroyloxy und Halogen besteht. Vorzugsweise ist y gleich 0 in der Formel (1).

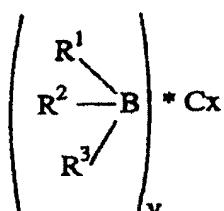
**[0015]** In der Formel (1) steht X entweder für eine zweiwertige organische Verknüpfungsgruppe oder eine kovalente Bindung. In einer bevorzugten Ausführungsform ist X eine zweiwertige organische Verknüpfungsgruppe, welche ein Urethan oder eine funktionelle Harnstoffgruppe umfasst.

**[0016]** In der Formel (1) steht R<sup>30</sup> für eine organische Gruppe, vorzugsweise eine oligomere oder polymere organische Gruppe. Das Molekulargewicht der (R<sup>30</sup>-X<sub>n</sub>)-Gruppe beträgt etwa 100 oder mehr, stärker bevorzugt etwa 200 oder mehr und am meisten bevorzugt etwa 500 oder mehr. Repräsentative Beispiele für polymere organische Gruppen schließen Kohlenwasserstoffpolymere (z. B. Polyethylen, Polystyrol, Polypropylen und Polymethylpenten), Kohlenstoffkettenpolymere (z. B. Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid und Polyacrylnitrile), Heterokettenpolymere (z. B. Polyester, Polyamide, Polyester, Polyurethane, Polysulfide, Polysulfone und Polyimide) ein.

**[0017]** Das Organoboran kann durch die folgende allgemeine Formel repräsentiert werden:



worin R<sup>1</sup> eine Alkylgruppe mit 1 bis etwa 10 Kohlenstoffatomen ist. R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> gleich oder unterschiedlich sein können und unabhängig aus Alkylgruppen mit 1 bis etwa 10 Kohlenstoffatomen und phenylhaltigen Gruppen gewählt werden. Bevorzugte Organoboraninitiatoren sind mit einem Komplexierungsmittel komplexiert und können durch die folgende allgemeine Formel angegeben werden:



worin R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> wie oben beschrieben sind, Cx ein Komplexierungsmittel ist und v für das Verhältnis von Komplexierungsmittel zu Boratomen steht. Brauchbare Komplexierungsmittel (Cx) schließen zum Beispiel Amine, Amidine, Hydroxide und/oder Alkoxide ein.

**[0018]** Die vorliegende Erfindung ist jedoch nicht auf Klebezusammensetzungen beschränkt, die unter Verwendung der Polymerisationsinitiatoren der vorliegenden Erfindung hergestellt wurden. Vielmehr stellt die vorliegende Erfindung allgemein Klebezusammensetzungen bereit, welche einen Organoboraninitiator, ein polymerisierbares Monomer und eine vinylaromatische Verbindung umfassen, unabhängig davon, ob die vinylaromatische Verbindung mit dem Organoboran, dem polymerisierbaren Monomer oder mit beiden zur Bildung der Klebezusammensetzung kombiniert wird. Demzufolge stellt eine andere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung Klebezusammensetzungen bereit, welche ein Organoboran, mindestens ein polymerisierbares Monomer und mindestens eine vinylaromatische Verbindung gemäß der allgemeinen Formel (1) oder

(2) oder eine Mischung davon umfassen. Die Klebezusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können verwendet werden, um eine große Vielzahl von Substraten zu verkleben, jedoch liefern sie eine ausgesprochen gute Haftung an Kunststoffsubstraten mit niedriger Oberflächenenergie (z. B. Polyethylen, Polypropylen, Polytetrafluorethylen etc.). Geeignete polymerisierbare Monomere schließen (Meth)acrylate, zum Beispiel (Meth)acrylsäureester von einwertigen Alkoholen und (Meth)acrylsäureester von mehrwertigen Alkoholen, Säureamiden und Mischungen davon, ein.

**[0019]** Die Klebezusammensetzungen der vorliegenden Erfindung werden typischerweise und bevorzugterweise in einer Zwei-Teil-Form bereitgestellt, wobei die Initiatorkomponente von der polymerisierbaren Monomerkomponente getrennt gehalten wird. Die Zwei-Teile werden vor der Auftragung der Klebezusammensetzung auf das Substrat vereinigt.

**[0020]** Demzufolge sieht in einer anderen Ausführungsform die vorliegende Erfindung aus zwei Teilen bestehende härtbare Klebezusammensetzungen vor, umfassend (a) einen ersten Teil, der ein Organoboran umfasst, und (b) einen zweiten Teil, der ein polymerisierbares Monomer umfasst. Mindestens eines von dem ersten Teil oder dem zweiten Teil schließt ferner eine vinylaromatische Verbindung gemäß der allgemeinen Formel (1) oder der allgemeinen Formel (2) ein. In einer bevorzugten Ausführungsform wird die vinylaromatische Verbindung mit dem Organoboran gemischt, um ein Polymerisationsinitiatorschustsystem der vorliegenden Erfindung bereitzustellen.

**[0021]** Wie hierin verwendet, besitzen die folgenden Ausdrücke die nachfolgenden Bedeutungen.

**[0022]** Der Ausdruck "Substrate mit niedriger Oberflächenenergie" sind jene Substrate, welche eine Oberflächenenergie von weniger als 45 mJ/m<sup>2</sup>, noch typischer von weniger als 40 mJ/m<sup>2</sup> oder weniger als 35 mJ/m<sup>2</sup> besitzen. Repräsentative Beispiele für Substrate mit niedriger Oberflächenenergie schließen Polyethylen, Polypropylen und Polytetrafluorethylen ein.

**[0023]** Die Ausdrücke "einwertige organische Gruppe" und "mehrwertige organische Gruppe" stehen für einen organischen Rest. Einwertige organische Gruppen besitzen eine verfügbare Valenz, und mehrwertige organische Gruppen besitzen mehr als eine verfügbare Valenz.

**[0024]** Der Ausdruck "organische Gruppe" kann eine aliphatische Gruppe oder eine cyclische Gruppe sein. Im Kontext der vorliegenden Erfindung steht der Ausdruck "aliphatische Gruppe" für einen gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoff. Dieser Ausdruck wird verwendet, um zum Beispiel Alkyl-, Alkylen-, Alkenyl-, Alkenylen-, Alkinyl- und Alkinylen-Gruppen zu umfassen.

**[0025]** Der Ausdruck "Alkyl" steht für eine einwertige, gesättigte, lineare oder verzweigte Kohlenwasserstoffgruppe (z. B. eine Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, t-Butyl-, Heptyl-, Dodecyl- Octadecyl-, Amyl- oder 2-Ethylhexylgruppe und dergleichen). Der Ausdruck "Alkylen" steht für eine mehrwertige, gesättigte, lineare oder verzweigte Kohlenwasserstoffgruppe.

**[0026]** Der Ausdruck "Alkenyl" steht für eine einwertige, lineare oder verzweigte Kohlenwasserstoffgruppe mit einer oder mehreren Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen (z. B. eine Vinylgruppe).

**[0027]** Der Ausdruck "Alkenylen" steht für eine mehrwertige, lineare oder verzweigte Kohlenwasserstoffgruppe mit einer oder mehreren Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen.

**[0028]** Der Ausdruck "Alkinyl" steht für eine einwertige, lineare oder verzweigte Kohlenwasserstoffgruppe mit einer oder mehreren Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindungen.

**[0029]** Der Ausdruck "Alkinylen" steht für eine mehrwertige, lineare oder verzweigte Kohlenwasserstoffgruppe mit einer oder mehreren Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindungen.

**[0030]** Der Ausdruck "cyclische Gruppe" steht für eine Kohlenwasserstoffgruppe mit geschlossenem Ring, welche als eine alicyclische Gruppe, aromatische Gruppe oder heterocyclische Gruppe klassifiziert ist.

**[0031]** Der Ausdruck "alicyclische Gruppe" steht für eine cyclische Kohlenwasserstoffgruppe mit Eigenschaften, welche jenen von aliphatischen Gruppen ähneln.

**[0032]** Der Ausdruck "aromatische Gruppe" oder "Arylgruppe" steht für eine einkernige aromatische Kohlen-

wasserstoffgruppe oder mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffgruppe.

**[0033]** Der Ausdruck "organische Gruppe" oder "organische Verknüpfungsgruppe" kann zusätzlich zu Kohlenstoff und Wasserstoff Atome von Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel einschließen, welche zum Beispiel in Form von organischen funktionellen Gruppen, wie Ethern, Estern, Amiden, Aminen, Aldehyden, Ketonen, Carbonsäuren oder Carbonylen vorliegen können.

**[0034]** Der Ausdruck "Alkoxy" steht für eine Alkylgruppe, die an ein Sauerstoffatom gebunden ist (d. h. ein Alkylether).

**[0035]** Der Ausdruck "Alkanoyl" steht für eine Alkylgruppe, die an eine Carbonylgruppe gebunden ist (d. h. ein Alkylketon).

**[0036]** Der Ausdruck "Alkanoyloxy" steht für eine Alkylgruppe, die an eine Carbonylgruppe gebunden ist, welche selbst an ein Sauerstoffatom gebunden ist (d. h. ein Alkylester).

**[0037]** Der Ausdruck "Aryloxy" steht für eine Arylgruppe, die an ein Sauerstoffatom gebunden ist (d. h. ein Arylether).

**[0038]** Der Ausdruck "Aroyl" steht für eine Arylgruppe, die an eine Carbonylgruppe gebunden ist (d. h. ein Arylketon).

**[0039]** Der Ausdruck "Aroyloxy" steht für eine Arylgruppe, die an eine Carbonylgruppe gebunden ist, welche selbst an ein Sauerstoffatom gebunden ist (d. h. ein Alkylester).

#### Genaue Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen

**[0040]** Die vorliegende Erfindung sieht Polymerisationsinitiatoren vor, welche besonders brauchbar sind bei der Bereitstellung von härtbaren Klebezusammensetzungen aus zwei Teilen, insbesondere jene, welche zu Acrylhaftstoffen härten (d. h. polymerisieren).

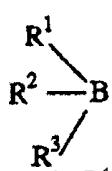
**[0041]** In einem Aspekt der Erfindung schließen die Polymerisationsinitiatoren ein Organoboran und mindestens eine vinylaromatische Verbindung ein. Die vinylaromatische Verbindung ist vorteilhafterweise sowohl ein Träger (Strecker) für den Organoboraninitiator als auch reaktiv mit anderen Komponenten (z. B. polymerisierbaren Monomeren) der Klebezusammensetzung. Wenn der Organoboraninitiator zum Beispiel mit einem Amin komplexiert wird, ist ebenfalls ein Dekomplexer, welcher vorzugsweise separat von dem Organoboraninitiator gehalten wird, und zwar bis zur Härtung der Klebezusammensetzung, ebenfalls notwendig.

**[0042]** Die Polymerisationsinitiatoren können direkt mit polymerisierbaren Monomeren für eine Zwei-Teile-Klebezusammensetzung in einem bequemen, kommerziell brauchbaren ganzzahligen Mischverhältnis von 1:10 oder weniger kombiniert bzw. zusammengebracht werden. Außerdem, und das ist ziemlich vorteilhaft, ist die vinylaromatische Verbindung mit den polymerisierbaren Monomeren reaktiv und kann damit copolymerisieren. Somit wird über die Bereitstellung eines Trägers oder Streckers für das Organoboran hinaus die vinylaromatische Verbindung in die polymerisierte Klebezusammensetzung eingebracht.

**[0043]** Die einzelnen Komponenten der Initiatorsysteme und Klebezusammensetzungen der vorliegenden Erfindungen werden unten im Detail beschrieben.

#### Organoboran:

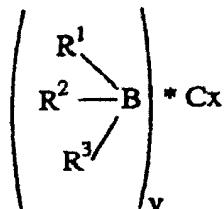
**[0044]** Das Organoboran initiiert die Frei-Radikal-Copolymerisation des polymerisierbaren Monomeren und der vinylaromatischen Verbindung unter Bildung eines Polymeren, welches als eine Klebezusammensetzung brauchbar sein kann, zum Beispiel als ein Acryl-Haftstoff. Der Organoboraninitiator kann durch die folgende allgemeine Formel angegeben werden:



worin  $R^1$  eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist.  $R^2$  und  $R^3$  können gleich oder unterschiedlich

sein und werden unabhängig aus den Alkylgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und Phenyl enthaltenden Gruppen gewählt. Vorzugsweise werden  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig von Alkylgruppen mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen gewählt. Demzufolge können  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  alle unterschiedlich sein, oder mehr als eines von  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  kann gleich sein. Zusammen bilden  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$ , im Verbund mit dem Boratom (B), an das sie gebunden sind, den Initiator. Spezifische Organoboraninitiatoren schließen zum Beispiel Trimethylboran, Triethylboran, Tri-n-propylboran, Triisopropylboran, Tri-n-butylboran, Triisobutylboran und Tri-sec-butylboran ein.

**[0045]** Bevorzugte Organoboraninitiatoren werden mit einem Komplexiermittel komplexiert und können durch die folgende allgemeine Formel angegeben werden:



worin  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  wie oben beschrieben sind, und worin  $Cx$  ein Komplexiermittel ist.

Komplexiermittel:

**[0046]** Brauchbare Komplexiermittel ( $Cx$ ) schließen zum Beispiel Amine, Amidine, Hydroxide und/oder Alkoxide ein. Das Verhältnis von Komplexiermittel ( $Cx$ ) zu Boratomen im Komplex wird durch "v" angegeben und wird bevorzugterweise so gewählt, dass ein wirksames Verhältnis von dem Komplexiermittel und Boratomen bereitgestellt wird. Das Verhältnis von Komplexiermittel zu Boratomen in dem Komplex liegt bevorzugterweise bei etwa 1:1. Ein Verhältnis von Komplexiermittel zu Boratomen von weniger als 1:1 könnte freies Organoboran zurücklassen, ein Material, welches dazu neigt, pyrophor zu sein.

Aminkomplexiermittel:

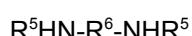
**[0047]** Aminkomplexiermittel ( $Cx$ ) können durch eine große Vielzahl von Materialien mit mindestens einer Amingruppe bereitgestellt werden, einschließlich Mischungen von unterschiedlichen Aminen. Aminkomplexiermittel können ebenfalls Polyamine sein (d. h. Materialien mit zwei oder mehreren Amingruppen, wie zwei bis vier Amingruppen).

**[0048]** In einer Ausführungsform kann das Aminkomplexiermittel ein primäres oder sekundäres Monoamin sein, wie jene, welche durch die folgende Struktur angegeben werden:

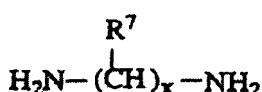


worin  $R^4$  und  $R^5$  unabhängig aus der Gruppe gewählt werden, die aus Wasserstoff, Alkylgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, Alkylarylgruppen, in welchen die Amingruppe nicht direkt an der Arylstruktur gebunden ist, und Polyoxyalkylengruppen besteht. Besondere Beispiele dieser Amine schließen Ammoniak, Ethylamin, Butylamin, Hexylamin, Octylamin, Benzylamin und Polyoxyalkylenmonoamine ein (z. B. JEFFAMINE von Huntsman Chemical Company, wie M715 und M2005).

**[0049]** In einer anderen Ausführungsform kann das Amin ein Polyamin sein, wie jene, die durch folgende Struktur beschrieben werden:



worin  $R^5$  wie oben definiert ist, und worin  $R^6$  ein zweiwertiger organischer Rest ist, bestehend aus einer Alkyl-, Aryl- oder Alkylarylgruppe. Bevorzugt unter diesen Materialien sind Alkandiamine, welche verzweigt oder linear sein können, und welche die folgende allgemeine Struktur besitzen:



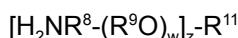
worin  $x$  eine ganze Zahl von mehr als oder gleich 1 ist, stärker bevorzugt etwa 2 bis 12, und  $R^7$  Wasserstoff

oder eine Alkylgruppe ist. Besonders bevorzugte Beispiele für Alkandiamine schließen 1,2-Ethandiamin, 1,3-Propandiamin, 1,5-Pentandiamin, 1,6-Hexandiamin, 1,12-Dodecandiamin, 2-Methyl-1,5-pentandiamin, 3-Methyl-1,5-pentandiamin und Isomere dieser Materialien ein. Obgleich Alkandiamine bevorzugt sind, können andere Alkylpolyamine verwendet werden, wie Triethylentetraamin und Diethylentriamin.

**[0050]** Brauchbare Polyamine können ebenfalls durch ein Polyoxyalkylenpolyamin bereitgestellt werden. Polyoxyalkylenpolyamine, die bei der Herstellung von Komplexen für die Erfindung geeignet sind, können aus den folgenden Strukturen gewählt werden:



(d. h. Polyoxyalkylenamine); oder



$\text{R}^8$ ,  $\text{R}^9$  und  $\text{R}^{10}$  sind Alkylengruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und können gleich oder unterschiedlich sein. Bevorzugterweise ist  $\text{R}^8$  eine Alkylengruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Ethylen, n-Propylen, iso-Propylen, n-Butylen oder iso-Butylen. Vorzugsweise sind  $\text{R}^9$  und  $\text{R}^{10}$  Alkylengruppen mit 2 bis 3 Kohlenstoffatomen, wie Ethylen, n-Propylen oder iso-Propylen.  $\text{R}^{11}$  ist der Rest eines Polyols, das verwendet wird, um Polyoxyalkylenpolyamin herzustellen (d. h. die organische Struktur, welche verbleibt, wenn die Hydroxylgruppen entfernt werden).  $\text{R}^{11}$  kann verzweigt oder linear und substituiert oder nicht substituiert sein (obgleich Substituenten Oxyalkylierungsreaktionen nicht stören sollten).

**[0051]** Der Wert von  $w$  ist  $\geq 1$ , stärker bevorzugt etwa 1 bis 150 und am meisten bevorzugt 1 bis 20. Strukturen, in welchen  $w$  2, 3 oder 4 sind, sind ebenfalls brauchbar. Der Wert für  $x$  und  $y$  beträgt in beiden Fällen  $\geq 0$ . Der Wert von  $z$  ist  $> 2$ , stärker bevorzugt 3 oder 4 (um so Polyoxyalkylentriamine bzw. -tetraamine bereitzustellen). Es ist bevorzugt, dass die Werte von  $w$ ,  $x$ ,  $y$  und  $z$  so gewählt werden, dass der resultierende Komplex bei Raumtemperatur eine Flüssigkeit ist ("Raumtemperatur" bedeutet hierin eine Temperatur von etwa 20 bis 22°C), da dies die Handhabung und das Mischen davon vereinfacht. Für gewöhnlich ist das Polyoxyalkylenpolyamin selbst eine Flüssigkeit. Für das Polyoxyalkylenpolyamin können Molekulargewichte von weniger als etwa 5 000 zum Einsatz kommen, obgleich Molekulargewichte von etwa 1 000 oder weniger stärker bevorzugt sind, und Molekulargewichte von etwa 140 bis 1 000 sind am meisten bevorzugt.

**[0052]** Beispiele für besonders bevorzugte Polyoxyalkylenpolyamine schließen Polyethylenoxiddiamin, Polypropylenoxiddiamin, Polypropylenoxidtriamin, Diethylenglykoldipropylamin, Triethylenglykoldipropylamin, Polytetramethylenoxiddiamin, Poly(ethylenoxid-copropylenoxid)diamin und Poly(ethylenoxid-copropylenoxid)triamin ein.

**[0053]** Beispiele für geeignete kommerziell verfügbare Polyoxyalkylenpolyamine schließen verschiedene JEFFAMINE von Huntsman Chemical Company, wie die Diamine der D-, ED- und EDR-Reihe (z. B. D-400, D-2000, D-5000, ED-600, ED-900, ED-2001 und EDR-148) und die Triamine der T-Reihen (z. B. T-403), sowie DCA-221 von Dixie Chemical Company ein.

**[0054]** Wie in dem US-Patent Nr. 5 616 796 (Pocius et al.) berichtet, dessen Offenbarung hierin durch den Bezug darauf einbezogen ist, kann das Polyamin ebenfalls das Kondensationsreaktionsprodukt von zweifach mit primärem Amin terminiertem Material (d. h. die zwei terminalen Gruppen sind primäres Amin) und eins oder mehrere Materialien, die mindestens zwei mit primärem Amin reaktive Gruppen enthalten, umfassen.

Hydroxid/Alkoxid-Komplexiermittel:

**[0055]** Von Hydroxid- und/oder Alkoxid-Komplexiermitteln ( $\text{Cx}$ ) wird in der gleichzeitig anhängigen Anmeldung mit der US-Seriennummer 09/433 476 (Moren), eingereicht am 4. November 1999, berichtet, wobei die Offenbarung davon hierin durch den Bezug darauf einbezogen ist. Bevorzugte Hydroxid- und/oder Alkoxid-Komplexiermittel können durch die folgende Formel angegeben werden:



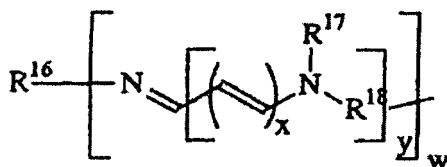
worin:

$\text{R}^{15}$  unabhängig von Wasserstoff oder einer organischen Gruppe (z. B. Alkyl- oder Alkylengruppe) gewählt wird;  $\text{M}^{(m+)}$  für ein Gegenkation steht (z. B. Natrium, Kalium, Tetraalkylammonium oder Kombinationen davon);

n eine ganze Zahl von größer als null ist; und  
m eine ganze Zahl von größer als null ist.

Amidinkomplexiermittel:

**[0056]** Amidinkomplexiermittel können durch die folgende Formel angegeben werden:



worin:

R<sup>16</sup> Wasserstoff oder eine organische Gruppe, vorzugsweise Wasserstoff oder eine Alkyl- oder Alkylengruppe ist;

R<sup>17</sup> und R<sup>18</sup> unabhängig für eine einwertige organische Gruppe oder ein Teil einer cyclischen Struktur stehen; und

w, x und y ganze Zahlen umfassen, wobei w 1 ist und x etwa 3 oder weniger ist.

**[0057]** Besonders bevorzugte Amidinkomplexiermittel umfassen jene, welche aus der Gruppe gewählt werden, die aus N,N,N',N'-Tetramethylguanidin; 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en; 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en; 2-Methylimidazol; 2-Methylimidazolin und 4-(N,N-Dimethylamino)-pyridin besteht.

**[0058]** Ein Organoborankomplex kann leicht unter Verwendung von bekannten Techniken hergestellt werden. Typischerweise wird das Komplexiermittel mit dem Organoboran in einer inerten Atmosphäre (z. B. eine mit Stickstoff auf eine Umgebung von weniger als 100 ppm Sauerstoff gespülten Handschuhbox) mit geringem Rühren vereinigt. Das Organoboran kann aus einem Tropftrichter mit Druckausgleich einem Kolben, in welchem das Kupplungsmittel zuvor eingewogen worden war, gegeben werden. Eine exotherme Reaktion wird häufig festgestellt, und mithin wird ein Kühlen der Mischung empfohlen. Die Zugabe des Organoborans kann verlangsamt erfolgen, um die exotherme Reaktion zu regulieren. Wenn die Bestandteile einen hohen Dampfdruck aufweisen, ist es wünschenswert, die Reaktionstemperatur unter etwa 70 bis 80°C zu halten. Sobald die Materialien gut gemischt worden sind, wird dem Komplex ermöglicht, auf Raumtemperatur abzukühlen. Es sind keine speziellen Lagerbedingungen erforderlich, obgleich es bevorzugt ist, dass der Komplex in einem verschlossenen Gefäß an einem kühlen, dunklen Ort gehalten wird. Eine kristalline Masse des Komplexes kann mit einem Ölbad und außerhalb der Stickstoffumgebung erhitzt werden (z. B. auf etwa 55°C), um den Komplex zu verflüssigen und seine Überführung in das Lagergefäß zu erleichtern, welches mit Stickstoff gespült werden kann.

**[0059]** Das Organoboran wird in einer wirksamen Menge eingesetzt, welche eine Menge ist, die groß genug ist, um das leichte Auftreten der Acrylmonomerpolymerisation zu ermöglichen, um ein Acrylpolymer mit einem Molekulargewicht zu erhalten, das hoch genug ist für die gewünschte Endanwendung. Wenn die Menge an Organoboran zu niedrig ist, dann kann die Polymerisation unvollständig sein, oder im Falle von Haftstoffen kann die resultierende Zusammensetzung eine schlechte Haftung aufweisen. Wenn auf der anderen Seite die Menge an Organoboran zu hoch ist, dann kann die Polymerisation zu schnell ablaufen, um ein wirksames Mischen und die Verwendung der resultierenden Zusammensetzung zu ermöglichen.

**[0060]** Große Mengen an Organoboran könnten möglicherweise die durch eine Klebezusammensetzung der vorliegenden Erfindung gebildete Bindung schwächen. Die brauchbare Rate der Polymerisation wird teilweise von dem Verfahren der Auftragung der Zusammensetzung auf ein Substrat abhängen. Somit kann eine schnellere Polymerisationsrate von der Verwendung eines automatisierten industriellen Haftstoff-Hochgeschwindigkeitsapplikators eher erreicht werden als durch die Anwendung der Zusammensetzung mit einem Handapplikator oder durch manuelles Mischen der Zusammensetzung.

**[0061]** Innerhalb dieser Parameter ist eine wirksame Menge des Organoborans eine Menge, welche vorzugsweise etwa 0,003 bis 1,5 Gew.-% Bor, stärker bevorzugt etwa 0,008 bis 0,5 Gew.-% Bor, am meisten bevorzugt etwa 0,01 bis 0,3 Gew.-% Bor vorsieht. Das Gewichtsprozent an Bor in einer Zusammensetzung basiert auf dem Gesamtgewicht der Zusammensetzung, abzüglich Füllstoffen, nichtreaktiven Verdünnungsmitteln und anderen nichtreaktiven Materialien. Somit sind die polymerisierbaren Monomeren, die vinylaromatische Verbindung und organisches Verdünnungsmittel (z. B. Poly(methylmethacrylat) oder Kern-Hüllen-Polymer), sofern vorhanden, eingeschlossen, jedoch sind es Bestandteile, denen es an abziehbaren Wasserstoffatomen oder

Ungesättigtheit mangelt, nicht. Die Gewichtsprozentmenge an Bor in der Zusammensetzung kann durch die folgende Gleichung berechnet werden:

$$\frac{(\text{Gewicht an Organoboran in der Zusammensetzung})}{(\text{Gesamtgewicht der Zusammensetzung abzüglich nichtreaktiver Komponenten})} \times 100 \text{ (Gew.-% an Bor in dem Organoboran)}$$

**[0062]** In ziemlich vorteilhafter Weise wird das Organoboran von einer vinylaromatischen Verbindung getragen (z. B. darin gelöst oder damit verdünnt), oder mit einer Mischung von zwei oder mehreren unterschiedlichen vinylaromatischen Verbindungen. Die vinylaromatische Verbindung sollte in Bezug auf das Komplexiermittel nicht reaktiv sein und als Strecker für das Organoboran fungieren.

**[0063]** Die vinylaromatische Verbindung sollte in Acrylmonomeren, die in die Klebezusammensetzung eingeschlossen sind, löslich sein. Mit "löslich" ist gemeint, dass mit dem bloßen Auge keine umfangreiche Phasentrennung bei Raumtemperatur sichtbar ist. In entsprechender Weise sollte das Organoboran in der vinylaromatischen Verbindung löslich sein, obgleich eine leichte Erwärmung einer Mischung von dem Organoboran und der vinylaromatischen Verbindung hilfreich bei der Bildung einer Lösung der zwei bei Raumtemperatur ist. Vorzugsweise ist die vinylaromatische Verbindung eine Flüssigkeit bei oder in der Nähe der Raumtemperatur (d. h. innerhalb etwa 10°C von 20–22°C), oder sie bildet eine flüssige Lösung mit dem Organoboran bei oder in der Nähe von Raumtemperatur. Vinylaromatische Verbindungen mit höherer Viskosität können ebenfalls brauchbar sein. Verbindungen mit einer Brookfield-Viskosität von bis zu etwa 1 000 000 cp bei 22°C können erfolgreich zur Anwendung kommen, obgleich Materialien mit einer Viskosität von etwa 100 000 cp oder weniger stärker bevorzugt sind.

**[0064]** Die Nützlichkeit von vinylaromatischen Verbindungen als Träger oder Strecker in der vorliegenden Erfindung wird durch die Anwendung von Materialien verstärkt, welche bei Raumtemperatur nur eine geringfügige oder überhaupt keine Flüchtigkeit zeigen (keine bemerkenswerte oder leicht messbare Änderung im Volumen nach 6-monatiger Lagerung bei Raumtemperatur). Solche Materialien besitzen im Allgemeinen einen Siedepunkt von über etwa 160°C, stärker bevorzugt von über etwa 190°C, und am meisten bevorzugt von über etwa 210°C.

**[0065]** Die vinylaromatischen Verbindungen verleihen eine ausgezeichnete Lagerstabilität und eine verlängerte Gebrauchsfähigkeitsdauer in Initiierungssystemen und den damit hergestellten polymerisierbaren Zusammensetzungen. Das heißt, das Initiatorsystem und polymerisierbare Zusammensetzungen bleiben bei Raumtemperatur für einen verlängerten Zeitraum stabil. Somit können spezielle Lagerbedingungen, wie eine Kühlung, vermieden werden, ohne dass die Lagerdauer des Produktes rechtlich darunter leidet.

**[0066]** In ziemlich vorteilhafter Weise können beträchtliche Mengen (z. B. bis zu 50 Gew.-%) des Organoborans in der vinylaromatischen Verbindung gelöst werden, was die Bereitstellung von Zwei-Komponenten-Haftstoffen erleichtert, welche in einem kommerziell brauchbaren Mischverhältnis vereinigt werden können. Die vinylaromatische Verbindung wirkt ebenfalls als ein reaktiver Strecker, da die ethylenische Ungesättigtheit dieses Material dazu befähigt, mit Acrylmonomeren frei radikalisch zu copolymerisieren. In vorteilhafter Weise führt dies zu einem vollständig (d. h. 100%) reaktiven System, welches hierin manchmal als ein 100%-Feststoff-System bezeichnet wird. Wünschenswerterweise kann dies den Anteil an Wanderkomponenten mit niedrigem Molekulargewicht in der polymerisierbaren Zusammensetzung verringern, welche im Fall eines Klebstoffes aus der Oberfläche einer verklebten Grenzfläche ausbluten könnten und die Festigkeit der Klebe- bzw. Haftverbindung verringern könnte.

Dekomplexer:

**[0067]** Wenn komplexierte Organoboraninitiatoren als Organoboraninitiator in einer Klebezusammensetzung der vorliegenden Erfindung verwendet werden, umfassen die Klebezusammensetzungen ferner einen Dekomplexer. Der Ausdruck "Dekomplexer", wie er hierin verwendet wird, bezieht sich auf eine Verbindung, die in der Lage ist, den Initiator (z. B. Organoboran) von seinem Komplexiermittel freizusetzen, wodurch die Initiierung des polymerisierbaren Monomeren der Klebezusammensetzung ermöglicht wird. Dekomplexer können ebenfalls als "Aktivatoren" oder "Liberatoren" bezeichnet werden, und diese Ausdrücke können hierin synonym ver-

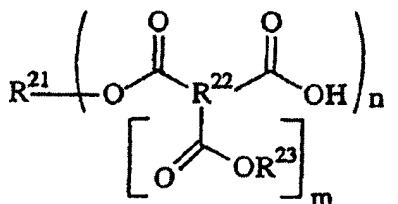
wendet werden.

**[0068]** Wenn das Organoboran mit einem Amin komplexiert wird, ist ein geeigneter Dekomplexer eine reaktive Aminverbindung. Die reaktive Aminverbindung setzt Organoboran durch die Reaktion mit dem Amin frei, wodurch das Organoboran von der chemischen Verheftung mit dem Amin entfernt wird. Eine große Vielzahl von Materialien kann verwendet werden, um die reaktive Aminverbindung bereitzustellen, einschließlich Kombinationen von unterschiedlichen Materialien. Wünschenswerte reaktive Aminverbindungen sind hier Materialien, welche leicht Reaktionsprodukte mit Aminen bei oder unterhalb der Raumtemperatur (etwa 20 bis 22°C) bilden können, sodass eine Zusammensetzung wie ein Haftstoff, bereitgestellt wird, welcher leicht unter Umgebungsbedingungen verwendet und gehärtet werden kann. Allgemeine Klassen von brauchbaren reaktiven Aminverbindungen schließen Säuren, Anhydride und Aldehyde ein. Isocyanat, Säurechlorid, Sulfonylchlorid und dergleichen, wie Isophorondiisocyanat, Toluoldiisocyanat und Methacryloylchlorid können ebenfalls verwendet werden.

**[0069]** Jede beliebige Säure, welche das Organoboran durch Salzbildung an der Aminogruppe freisetzen kann, kann zur Anwendung kommen. Brauchbare Säuren schließen Lewis-Säuren (z. B.  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$  und dergleichen) und Bronsted-Säuren (z. B. Carbonsäuren,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , Phosphonsäure, Phosphinsäure, Kieselsäure und dergleichen) ein. Brauchbare Carbonsäuren schließen jene mit der allgemeinen Formel  $\text{R}^{20}\text{-COOH}$  ein, worin  $\text{R}^{20}$  Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 und vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine Arylgruppe mit 6 bis 10, vorzugsweise 6 bis 8 Kohlenstoffatomen ist. Die Alkylgruppen können eine gerade Kette umfassen, oder sie können verzweigt sein. Sie können gesättigt oder ungesättigt sein. Die Arylgruppen können Substituenten wie Alkyl-, Alkoxy- oder Halogenreste enthalten. Veranschaulichende Säuren dieses Typs schließen Acrylsäure, Methacrylsäure, Essigsäure, Benzoësäure und p-Methoxybenzoësäure ein.

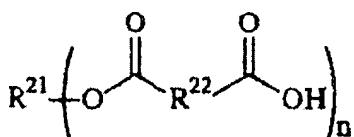
**[0070]** Wenn es erwünscht ist, eine polymerisierbare Zusammensetzung bereitzustellen, welche weniger Geruch aufweist, wird eine Alkenylgruppe mit einer größeren Zahl an Kohlenstoffatomen empfohlen. In diesem Fall kann  $\text{R}^{20}$  eine gerade oder verzweigte Kette, gesättigte oder ungesättigte Alkenylgruppe mit mindestens 9 Kohlenstoffatomen, stärker bevorzugt mit mindestens etwa 11 Kohlenstoffatomen und am meisten bevorzugt mit mindestens etwa 15 Kohlenstoffatomen sein.

**[0071]** Andere Carbonsäuren, welche als reaktive Aminverbindung brauchbar sind, schließen Dicarbonsäuren und Carbonsäureester ein. Solche Verbindungen können durch die folgende allgemeine Struktur angegeben werden:



$\text{R}^{21}$  ist Wasserstoff, eine einwertige organische Gruppe (vorzugsweise mit etwa 18 Atomen oder weniger, stärker bevorzugt mit etwa 8 Atomen oder weniger), oder eine mehrwertige organische Gruppe (vorzugsweise mit etwa 30 Atomen oder weniger, stärker bevorzugt etwa 10 Atomen oder weniger).  $\text{R}^{22}$  ist eine mehrwertige organische Gruppe (vorzugsweise mit etwa 8 Atomen oder weniger, stärker bevorzugt etwa 4 Atomen oder weniger).  $\text{R}^{23}$  ist Wasserstoff oder eine mehrwertige organische Gruppe (vorzugsweise mit etwa 18 Atomen oder weniger, stärker bevorzugt mit etwa 8 Atomen oder weniger). Der integrale Wert von "m" ist 0, 1 oder 2, und der integrale Wert von "n" ist mehr als oder gleich eins, vorzugsweise 1 bis 4, stärker bevorzugt 1 oder 2.

**[0072]** Stärker bevorzugt ist  $m$  0, sodass sich die Carbonsäuren der folgenden allgemeinen Struktur ergeben:

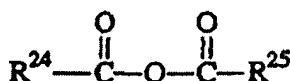


worin  $\text{R}^{21}$ ,  $\text{R}^{22}$  und  $n$  wie vorausgehend definiert sind.

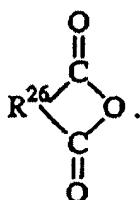
**[0073]** Die "organischen Gruppen", auf die in Verbindung mit  $\text{R}^{21}$ ,  $\text{R}^{22}$  und  $\text{R}^{23}$  Bezug genommen wird, können

eine aliphatische Gruppe (welche gesättigt oder ungesättigt und linear oder verzweigt sein kann), eine cycloaliphatische Gruppe, eine aromatische Gruppe oder eine sauerstoff-, stickstoff- oder schwefelhaltige heterocyclische Gruppe sein. Wenn R<sup>21</sup> Wasserstoff ist, m null ist, und n eins ist, sind die resultierenden Verbindungen Dicarbonsäuren, wobei brauchbare Beispiele Folgendes einschließen: Oxalsäure; Malonsäure; Bernsteinsäure; Glutarsäure; Adipinsäure; Maleinsäure; Fumarsäure; Phthalsäure; Isophthalsäure; und Terephthalsäure. Wenn R<sup>21</sup> eine aliphatische Gruppe ist, n eins ist und m null ist, sind die resultierenden Verbindungen Carbonsäureester, wobei brauchbare Beispiele davon Folgende einschließen: 1,2-Ethylenbismaleat; 1,2-Propylenbismaleat; 2,2'-Diethylenglykolbismaleat; 2,2'-Dipropylenglykolbismaleat; und Trimethylolpropantrismaleat.

**[0074]** Ebenfalls bevorzugt als aminreaktive Verbindung sind Materialien mit mindestens einer Anhydridgruppe, wobei solche Materialien vorzugsweise eine der folgenden Strukturen besitzen:



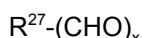
oder



R<sup>24</sup> und R<sup>25</sup> sind organische Reste, welche unabhängig aliphatisch (einschließlich gerad- oder verzweigtkettige Anordnungen, welche gesättigt oder ungesättigt sein können), cycloaliphatisch oder aromatisch sein können. Bevorzugte aliphatische Gruppen umfassen 1 bis 17 Kohlenstoffatome, stärker bevorzugt 2 bis 9 Kohlenstoffatome. Bevorzugte aromatische Gruppen schließen Benzol ein, welche mit 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisenden aliphatischen Gruppen substituiert sein kann.

**[0075]** R<sup>26</sup> ist ein zweiwertiger organischer Rest, welcher eine cyclische Struktur mit der Anhydridgruppe vervollständigt, um zum Beispiel einen 5- oder 6-gliedrigen Ring zu bilden. R<sup>26</sup> kann mit aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Gruppen, bevorzugt aliphatische Gruppen die 1 bis 12, stärker bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatome umfassen, substituiert sein. R<sup>26</sup> kann ebenfalls Heteroatome wie Sauerstoff oder Stickstoff enthalten, vorausgesetzt, dass kein Heteroatom zu der Anhydridfunktionalität benachbart ist. R<sup>26</sup> kann Teil einer cycloaliphatischen oder aromatischen verschmolzenen Ringstruktur sein, wobei ein beliebiges davon gegebenenfalls mit aliphatischen Gruppen substituiert sein kann. Die Anwesenheit einer frei radikalisch polymerisierbaren Gruppe in der anhydridfunktionellen aminreaktiven Verbindung kann derselben ermöglichen, mit den Acrylmonomeren zu polymerisieren.

**[0076]** Aldehyde, welche als aminreaktive Verbindung brauchbar sind, besitzen die Formel:



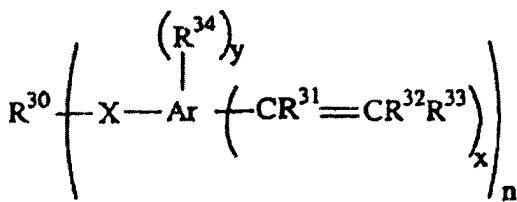
worin R<sup>27</sup> ein einwertiger organischer Rest ist, wie eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen (vorzugsweise 1 bis 4) oder eine Arylgruppe mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen (vorzugsweise 6 bis 8) und x 1 oder 2 (vorzugsweise 1) ist. In dieser Formel können die Alkylgruppen gerad- oder verzweigtkettig sein, und sie können Substituenten wie Halogen, Hydroxy und Alkoxy enthalten. Die Arylgruppen können Substituenten wie Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Alkyl und Nitro enthalten. Die bevorzugte R<sup>27</sup>-Gruppe ist Aryl. Beispiele von Verbindungen dieses Typs schließen Benzaldehyd, o-, m- und p-Nitrobenzaldehyd, 2,4-Dichlorbenzaldehyd, p-Tolylaldehyd und 3-Methoxy-4-hydroxybenzaldehyd ein. Geblockte Aldehyde wie Acetale können ebenfalls in dieser Erfindung zur Anwendung kommen.

**[0077]** Der Dekomplexer wird in einer wirksamen Menge verwendet (d. h. eine Menge, die wirksam ist, um die Polymerisation durch Freisetzung des Initiators von seinem Komplexbildner zu fördern, ohne dass jedoch materiell erwünschte Eigenschaften der fertigen polymerisierten Zusammensetzung nachteilig beeinflusst werden). Wie es von einem Durchschnittsfachmann im Fachbereich zu erkennen ist, kann zu viel des Dekomplexers bei der Polymerisation dazu führen, dass sie zu schnell abläuft, und im Falle von Haftstoffen können die resultierenden Materialien eine unangemessene Haftung bzw. Adhäsion an Oberflächen mit niedriger Energie zeigen. Wenn jedoch zu wenig Dekomplexer zur Anwendung kommt, kann die Polymerisationsgeschwindigkeit zu gering sein, und die resultierenden Polymere können für bestimmte Anwendungen nicht von angemes-

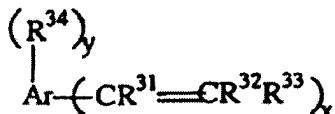
nem Molekulargewicht sein. Eine verringerte Menge von Dekomplexer kann bei der Verlangsamung der Polymerisationsgeschwindigkeit hilfreich sein, wenn sie ansonsten zu schnell ist. Somit wird innerhalb dieser Parameter der Dekomplexer typischerweise in einer Menge vorgesehen, sodass das Verhältnis von Amin-, Amidin-, Hydroxid- oder Alkoxidreaktiven Gruppen in dem Dekomplexer bzw. in den Dekomplexern zu Amin-, Amidin-, Hydroxid- oder Alkoxidgruppen in dem Komplexiermittel bzw. in den Komplexiermitteln im Bereich von 0,5:1,0 bis 3,0:1,0 liegt. Für ein besseres Leistungsvermögen liegt das Verhältnis von Amin-, Amidin-, Hydroxid- oder Alkoxidreaktiven Gruppen in dem Dekomplexer bzw. in den Dekomplexern zu Amin-, Amidin-, Hydroxid- oder Alkoxidgruppen in dem Komplexiermittel bzw. in den Komplexiermitteln im Bereich von 0,5:1,0 bis 1,0:1,0, vorzugsweise bei etwa 1,0:1,0.

#### Vinylaromatische Verbindungen:

**[0078]** Eine "vinylaromatische Verbindung" bezieht sich auf eine organische Verbindung gemäß der allgemeinen Formel (1) oder der allgemeinen Formel (2) oder einer Mischung davon:



(1)



(2)

**[0079]** In der Formel (1) steht  $n$  für eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 oder mehr, vorzugsweise 2 oder mehr. In der Formel (1) und der Formel (2) steht  $\text{Ar}$  für eine substituierte Arylgruppe, vorzugsweise mit 6–10 Kohlenstoffatomen. Beispiele für  $\text{Ar}$  schließen eine substituierte Benzolgruppe mit der Formel  $\text{C}_6\text{H}_{5-x-y}$  für die Formel (1) oder  $\text{C}_6\text{H}_{6-x-y}$  für die Formel (2) oder eine substituierte Naphthalingruppe mit der Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{7-x-y}$  für die Formel (1) oder  $\text{C}_{10}\text{H}_{8-x-y}$  für die Formel (2) ein. Am meisten bevorzugt ist  $\text{Ar}$  eine substituierte Benzolgruppe.

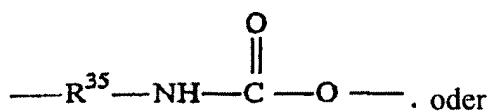
**[0080]** In den vinylaromatischen Verbindungen der Formel (1) und (2) sieht die  $-\text{CR}^{31} = \text{CR}^{32} \text{R}^{33}$ -Gruppe eine Stelle der Ungesättigung (d. h. eine Doppelbindung) vor, welche mit dem polymerisierbaren Monomer der Klebezusammensetzung reaktiv ist. Das heißt, die vinylaromatische Verbindung copolymerisiert mit dem polymerisierbaren Monomer und wird chemisch an das polymerisierbare Monomer gebunden. In der Formel (1) und (2) steht der Index  $x$ , welcher eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 oder mehr repräsentiert, für die Anzahl von ungesättigten Resten, welche an jeder  $\text{Ar}$ -Gruppe in der vinylaromatischen Verbindung gebunden sind. In einer bevorzugten Ausführungsform der Formel (1) ist  $x = 1$ .

**[0081]** In den Formeln (1) und (2) werden  $\text{R}^{31}$ ,  $\text{R}^{32}$  und  $\text{R}^{33}$  unabhängig aus der Gruppe gewählt, die aus Wasserstoff, Alkyl, Aryl und Halogen besteht. Vorzugsweise wird  $\text{R}^{31}$  aus der Gruppe gewählt, die aus Wasserstoff und Methyl besteht, und  $\text{R}^{32}$  und  $\text{R}^{33}$  sind Wasserstoff. Um ein Gelieren zu vermeiden, ist es im Allgemeinen bevorzugt, dass vinylaromatische Verbindungen der Formeln (1) und (2) mit  $\text{R}^{31} = \text{H}$  separat von dem Organoboran (z. B. nur im Teil B eingebracht) in Zwei-Komponenten-Klebezusammensetzungen der vorliegenden Erfindung verpackt sind.

**[0082]** In den Formeln (1) und (2) steht  $\text{R}^{34}$  für einen Nicht-Wasserstoff-Substituenten, der an die Arylgruppe  $\text{Ar}$  gebunden ist. Der Index  $y$  ist eine ganze Zahl mit einem Wert von 0 oder mehr, welcher die Anzahl von einzelnen Substituenten, die an die Arylgruppe  $\text{Ar}$  gebunden sind, repräsentiert. Wenn  $y$  gleich 1 oder mehr ist, kann jeder Substituent  $\text{R}^{34}$  unabhängig aus der Gruppe gewählt werden, die aus Alkyl, Alkoxy, Alkanoyl, Alkanoyloxy, Aryloxy, Aroyl, Aroyloxy und Halogen besteht. Vorzugsweise ist  $y$  gleich 0 in der Formel (1).

**[0083]** In der Formel (1) steht  $\text{X}$  entweder für eine zweiwertige organische Verknüpfungsgruppe oder eine kovalente Bindung. In einer bevorzugten Ausführungsform ist  $\text{X}$  eine zweiwertige organische Verknüpfungsgruppe.

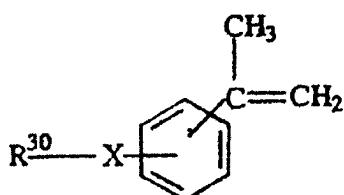
pe, die eine funktionelle Urethan- oder Harnstoff-Gruppe umfasst. In einer stärker bevorzugten Ausführungsform ist X.



worin  $\text{R}^{35}$  und  $\text{R}^{36}$  zweiwertige organische Verknüpfungsgruppen mit 1–10 Kohlenstoffatomen sind. Sofern vorhanden werden  $\text{R}^{35}$  und  $\text{R}^{36}$  an die Arylgruppe (Ar) der Formel (1) gebunden.

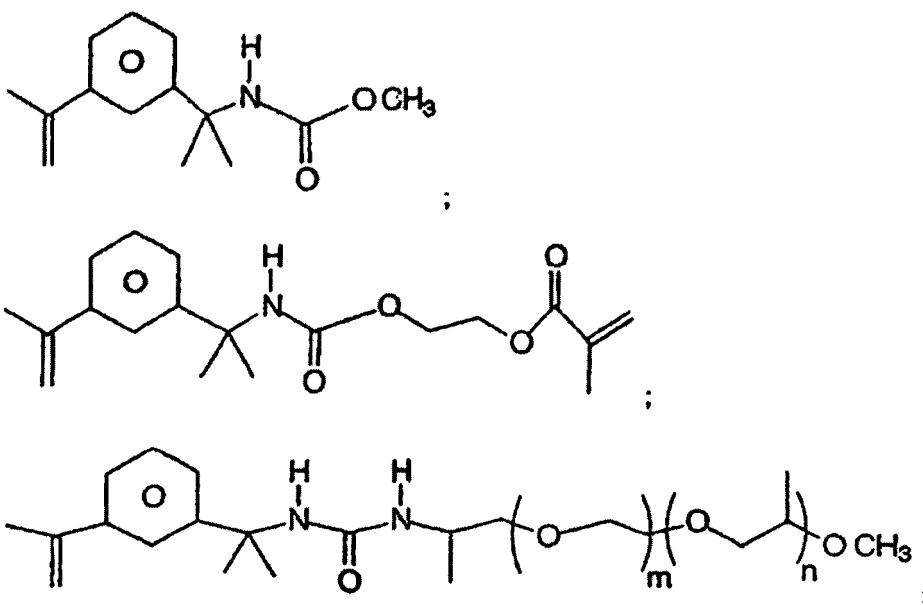
**[0084]** In der Formel (1) steht  $\text{R}^{30}$  für eine organische Gruppe, vorzugsweise eine oligomere oder polymere organische Gruppe. Das Molekulargewicht von  $\text{R}^{30}\text{-X}_n$  ist 100 oder höher, stärker bevorzugt 200 oder höher und am meisten bevorzugt 500 oder höher. Repräsentative Beispiele von polymeren organischen Gruppen schließen Kohlenwasserstoffpolymere (z. B. Polyethylen, Polystyrol, Polypropylen und Polymethylpenten), Kohlenstoffkettenpolymere (z. B. Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid und Polyacrylnitril), Heterokettenpolymere (z. B. Polyether, Polyamide, Polyester, Polyurethane, Polysulfide, Polysulfon und Polyimid) ein. Geeignete polymere organische Gruppen können Homopolymere oder Copolymere, zum Beispiel Copolymere und Terpolymere sein, und sie können alternieren, statisch, blockartig oder pfropfartig in der Struktur sein. Bevorzugte organische Gruppen für  $\text{R}^{30}$  schließen Polyester (z. B. Polycaprolacton) mit einem Molekulargewicht im Bereich von etwa 300–1 000 (Gramm/Mol) und Polyether mit einem Molekulargewicht im Bereich von etwa 500–3 000 (Gramm/Mol) ein.

**[0085]** Bevorzugte monofunktionelle vinylaromatische Verbindungen der Formel (1) werden unten in der allgemeinen Formel (1A) angegeben, wobei in Bezug auf die Formel (1) Ar ein Benzolring ist, y 0 ist,  $\text{R}^{31}$  Methyl ist,  $\text{R}^{32}$  und  $\text{R}^{33}$  Wasserstoff ist, x 1 ist und n 1 ist. Die Verbindungsstruktur zu dem Benzolring wird allgemein angezeigt und kann Ortho, Meta oder Para sein.



(1A)

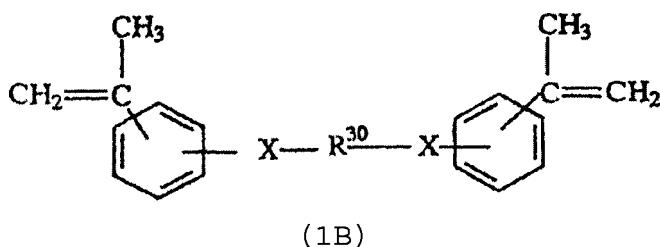
**[0086]** Repräsentative Beispiele für monofunktionelle vinylaromatische Verbindungen der Formel (1A) schließen Folgende ein:



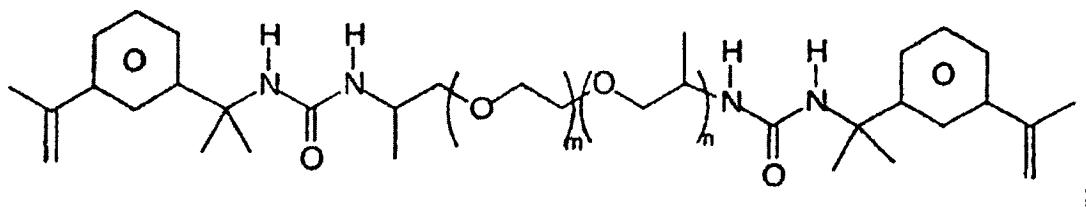
worin m typischerweise im Bereich von etwa 0 bis 50 liegt; und n typischerweise im Bereich von etwa 0 bis 48 liegt.

**[0087]** In einer Ausführungsform ist zum Beispiel m gleich 6 und n gleich 38.

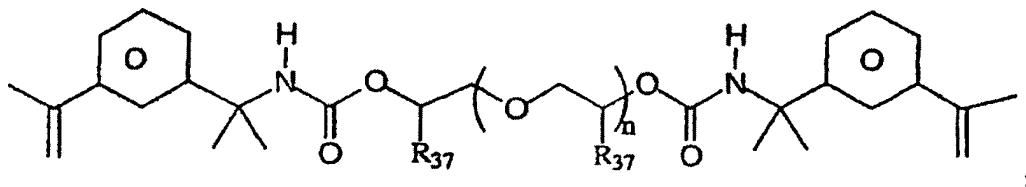
**[0088]** Bevorzugte difunktionelle vinylaromatische Verbindungen der Formel (1) werden unten durch die allgemeine Formel (1B) angegeben, worin mit Bezug auf die Formel (1) Ar ein Benzolring ist, y 0 ist, R<sup>31</sup> Methyl ist, R<sup>32</sup> und R<sup>33</sup> Wasserstoff sind, x 1 ist und n 2 ist. Die Verbindungsstruktur an die Benzolringe wird allgemein angezeigt und kann auf jedem Ring unabhängig Ortho, Meta oder Para sein.



**[0089]** Repräsentative Beispiele für difunktionelle vinylaromatische Verbindungen der Formel (1B) schließen Folgende ein:

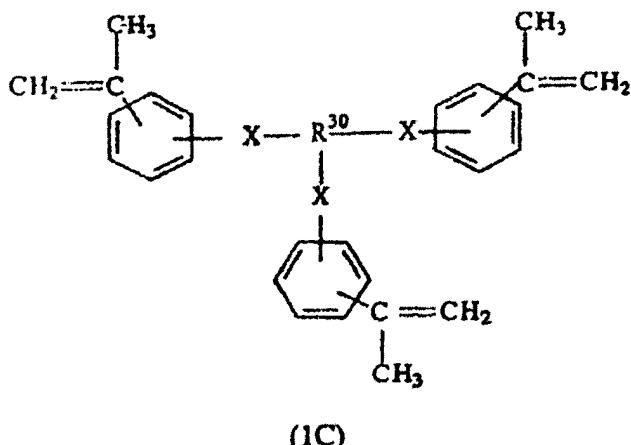


worin  $m$  typischerweise im Bereich von etwa 0 bis 50 liegt; und  $n$  typischerweise im Bereich von etwa 0 bis 50 liegt;

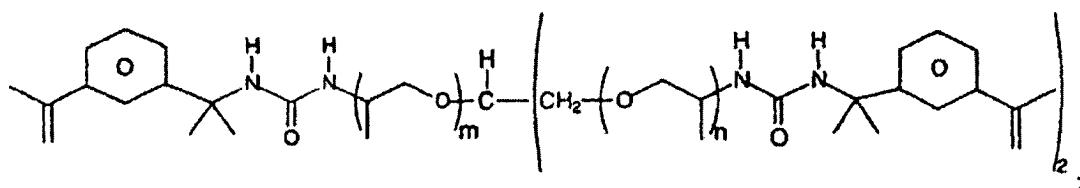


worin  $n$  typischerweise im Bereich von etwa 0 bis 140 liegt; und  $R_{37}$  Methyl oder Wasserstoff ist.

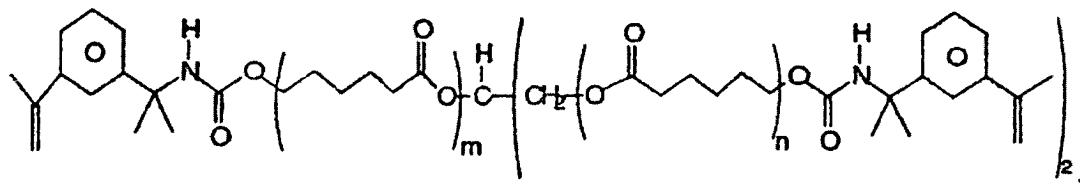
**[0090]** Bevorzugte trifunktionelle vinylaromatische Verbindungen der Formel (1) werden unten durch die allgemeine Formel (1C) angegeben, worin mit Bezug auf die Formel (1) Ar ein Benzolring ist, y 0 ist, R<sup>31</sup> Methyl ist, R<sup>32</sup> und R<sup>33</sup> Wasserstoff sind, x 1 ist und n 3 ist. Die Verbindungsstruktur an die Benzolringe wird allgemein gezeigt und kann auf jedem Ring unabhängig Ortho, Meta oder Para sein.



**[0091]** Repräsentative Beispiele für die trifunktionellen vinylaromatischen Verbindungen der Formel (1C) schließen Folgende ein:



worin (n + m) typischerweise im Bereich von etwa 5 bis 85 liegt;

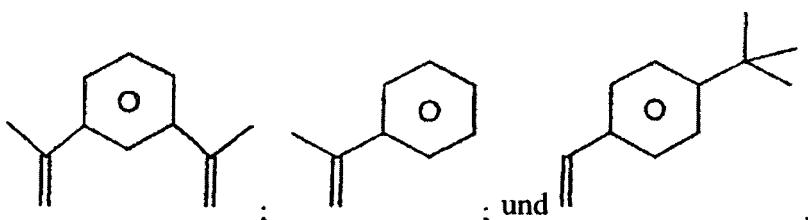


worin (n + m) typischerweise im Bereich von etwa 2 bis 18 liegt.

**[0092]** Brauchbare vinylaromatische Verbindungen der allgemeinen Formel (1) können zum Beispiel hergestellt werden durch die Umsetzung von 3-Isopropenyl- $\alpha,\alpha$ -dimethylbenzylisocyanat (im Handel verfügbar unter der Handelsbezeichnung "TMI" von Cytec Industries, West Peterson, New Jersey) mit einer mono- oder multifunktionellen reaktiven Wasserstoffverbindung, vorzugsweise einem mono- oder multifunktionellen Amin, Alkohol oder einer Kombination davon. Besonders bevorzugte mono- oder multifunktionelle Amine schließen die Amin-terminierten Polyether ein, welcher unter der Handelsbezeichnung "JEFFAMINE" (von Huntsman Chemical Co., Houston, TX), zum Beispiel "JEFFAMINE ED600" (ein Diamin-terminierter Polyether mit einem angegebenen Molekulargewicht von 600), "JEFFAMINE D400" (ein Diamin-terminierter Polyether mit einem angegebenen Molekulargewicht von 400), "JEFFAMINE D2000" (ein Diamin-terminierter Polyether mit einem angegebenen Molekulargewicht von 2 000), "JEFFAMINE T3000" (ein Triamin-terminierter Polyether mit einem angegebenen Molekulargewicht von 3 000) und "JEFFAMINE M2005" (ein Monoamin-terminierter Polyether mit einem angegebenen Molekulargewicht von 2 000) verfügbar sind. Geeignete Alkohol-enthaltende Verbindungen schließen zum Beispiel Polypropylenglykol, Polycaprolactontriol, Diethylenglykol ein.

**[0093]** Wenn die vinylaromatische Verbindung als Reaktionsprodukt eines Alkohols mit einem Isocyanat synthetisiert wird, kann es wünschenswert sein, einen Katalysator zu verwenden, um die Reaktion zwischen dem Isocyanat und dem Alkohol zu beschleunigen. Geeignete Katalysatoren sind im Fachbereich allgemein bekannt und schließen zum Beispiel Dibutylzinnindilaurat (DBTDL) (im Handel von Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI, erhältlich) ein. Zusätzliche Details, welche die Isocyanatkatalyse betreffen, können in Polyurethanes: Chemistry and Technology, Saunders und Frisch, Interscience Publishers (New York, 1963 (Teil I) und 1964 (Teil II)) gefunden werden.

[0094] Repräsentative Beispiele für vinylaromatische Verbindungen der Formel (2) schließen Folgende ein:



[0095] Es könnte in einigen Fällen wünschenswert sein, einen Frei-Radikal-Stabilisator der vinylaromatischen Verbindung der Formel (1) oder (2) hinzuzusetzen, insbesondere zu vinylaromatischen Verbindungen, worin R<sup>31</sup> Wasserstoff ist. Ein Frei-Radikal-Stabilisator wirkt in der Weise, dass eine verfrühte Frei-Radikal-Polymerisation der vinylaromatischen Verbindung verhindert wird. Ein solcher Frei-Radikal-Stabilisator ist 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol (im Handel von Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI, erhältlich). Wenn ein Frei-Radikal-Stabilisator zur Anwendung kommt, wird er typischerweise in einer Menge im Bereich von etwa 10 bis 5 000 ppm hinzugesetzt.

[0096] Klebezusammensetzungen der vorliegenden Erfindung beinhalten eine vinylaromatische Verbindung der allgemeinen Formel (1) oder (2) oder eine Mischung davon in einer wirksamen Menge, um die gewünschte Ausgewogenheit von Topfzeit, Rate der Festigkeitszunahme und physikalischen Eigenschaften der gehärteten Klebezusammensetzung bereitzustellen. Die vinylaromatische Verbindung wird in einer wirksamen Menge verwendet, die die letztendlichen Eigenschaften der polymerisierten Zusammensetzung (zum Beispiel die Haf tung), und zwar in Abhängigkeit von dem gewünschten Einsatz, materiell nicht nachteilig beeinflusst. Im Allgemeinen ist dies für die vinylaromatischen Verbindungen der Formel (1) eine Menge von etwa 1 Gew.-% oder mehr, vorzugsweise von etwa 5 Gew.-% oder mehr, stärker bevorzugt von etwa 5–25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Klebezusammensetzung. Für die vinylaromatischen Verbindungen der Formel (2), worin R<sup>31</sup> nicht Wasserstoff ist (z. B. eine Methylgruppe), ist dies eine Menge von ungefähr nicht mehr als etwa 1 Gew.-%, stärker bevorzugt von nicht mehr als etwa 0,5 Gew.-%. Für die vinylaromatischen Verbindungen der Formel (2), worin R<sup>31</sup> Wasserstoff ist, ist dies eine Menge von etwa 1 Gew.-% oder mehr, vorzugsweise von etwa 3 Gew.-% oder mehr, und am meisten bevorzugt von etwa 5 bis 15 Gew.-% oder mehr. Bevorzugte Klebezusammensetzungen behalten mindestens 90% oder mehr, stärker bevorzugt 95% oder mehr und am meisten bevorzugt 99% oder mehr Überlappungsscherfestigkeit bei 10 Minuten Offenzeitz (siehe Testverfahren zur Überlappungsscherfestigkeit).

#### Polymerisierbare Monomere:

[0097] Klebezusammensetzungen der vorliegenden Erfindung schließen mindestens ein polymerisierbares Monomer ein. Allgemein schließt das polymerisierbare Monomer in einer Klebezusammensetzung der vorliegenden Erfindung mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer ein, welches zur Frei-Radikal-Polymerisation in der Lage ist. Zahlreiche Verbindungen, die ethylenische Ungesättigtheit enthalten, können in der Klebezusammensetzung verwendet werden. Vorzugsweise schließt die Zusammensetzung mindestens ein (Meth)acrylmonomer, am meisten bevorzugt mindestens ein Methacrylmonomer ein. Besonders bevorzugt sind (Meth)acrylsäurederivate, wie jene, welche Ester und/oder Säureamide einschließen. Geeignete sind zum Beispiel die (Meth)acrylsäureester von einwertigen Alkoholen, insbesondere Alkanolen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, n-Hexyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, Isooctyl(meth)acrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Isodecyl(meth)acrylat, Ethylhexyl(meth)acrylat; die (Meth)acrylsäureester von einwertigen Alkoholen, welche ferner Heteroatome einschließen, wie Tetrahydrofurfuryl(meth)acrylat und 2-Ethoxyethyl(meth)acrylat; die (Meth)acrylsäureester von mehrwertigen Alkoholen, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Polyethylenglykol, Trimethylolpropan, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Tetrapropylenglykol, Pentapropylenglykol und Polypropylenglykol; ethoxyliertes oder propoxyliertes Diphenylopropan und Hydroxy-terminierte Polyurethane. (Meth)acrylsäureester von mehrwertigen Alkoholen werden hierin als oligomere (Meth)acrylate bezeichnet.

[0098] Im Grunde genommen sind ebenfalls polymerisierbare Monomere, wie Vinylacetat; Vinylhalogenide wie Vinylchlorid, Vinylfluorid und Vinylbromid, geeignet. Diese Verbindungen werden im Allgemeinen nur in untergeordneten Mengen in den polymerisierbaren Zusammensetzungen verwendet.

[0099] Weitere geeignete polymerisierbare Monomere sind Säureamide, wie Acrylamid; N-Methyl(meth)acrylamid; N,N-Dimethyl(meth)acrylamid; N-Ethyl(meth)acrylamid; N,N-Diethyl(meth)acrylamid; N-Isopropyl(meth)acrylamid; N-Butyl(meth)acrylamid; N-t-Butyl(meth)acrylamid; N,N-Dibutyl(meth)acrylamid;

N-Phenyl(meth)acrylamid; N-((Meth)acryloyl)morpholin; N-((Meth)acryloyl)piperidin; N-(1,1-Dimethyl-3-oxobutyl) (meth)acrylamid; N-1,1,3,3-Tetramethylbutyl(meth)acrylamid; Methylen-bis-(meth)acrylamid; Tetramethylene-bis-(meth)acrylamid; Trimethylhexamethylen-bis-(meth)acrylamid; Tri(meth)acryloyldiethylentriamin; und ähnliche Verbindungen. Bevorzugte Säureamide schließen N,N-Dimethyl(meth)acrylamid; N,N-Diethyl(meth)acrylamid; N-Butyl(meth)acrylamid; N,N-Dibutyl(meth)acrylamid; N-((Meth)acryloyl)morpholin; und N-((Meth)acryloyl)piperidin ein.

**[0100]** Im Allgemeinen liegt die Betonung auf Monomeren mit einer oder zwei olefinischen Doppelbindungen im Molekül, vorzugsweise einer olefinischen Doppelbindung. Die zusätzliche Verwendung von höheren ungesättigten Komponenten ist nicht ausgeschlossen, jedoch muss im Hinterkopf behalten werden, dass ihre Ge- genwart die Topfzeit und/oder das physikalische Leistungsvermögen nachteilig beeinflussen können.

**[0101]** Eine bevorzugte Mischung von Monomeren umfasst 10–90 Gew.-% M1, 25–70 Gew.-% M2 und 0–65 Gew.-% M3, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomermischung, worin:

M1 Tetrahydrofurfurylmethacrylat ist;

M2 ein oder mehrere Monomere ist, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus 2-Ethoxyethylmethacrylat, Isooctylacrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat und Isobornylacrylat; und

M3 ein oder mehrere Monomere ist, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus Isobornylmethacrylat und Isodecylmethacrylat.

**[0102]** Wenn vinylaromatische Verbindungen gemäß der allgemeinen Formel (2) bei Klebezusammensetzungen der vorliegenden Erfindung zur Anwendung kommen, umfasst die polymerisierbare Monomermischung vorzugsweise ferner ein oligomeres (Meth)acrylatmonomer, das aus einem mehrwertigen Alkohol hergestellt wird, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, ethoxyliertem Diphenylpropan, propoxyliertem Diphenylopropan und Hydroxyterminierten Polyurethanen.

Additive:

**[0103]** Klebezusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können ferner wahlfreie Additive beinhalten. Ein besonders brauchbares Additiv ist ein Verdickungsmittel, wie ein Polybutylmethacrylat mit mittlerem (d. h. etwa 40 000) Molekulargewicht, welches im Allgemeinen in einer Menge von bis zu etwa 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des polymerisierbaren Monomeren, eingebracht werden kann. Verdickungsmittel können zur Anwendung kommen, um die Viskosität der resultierenden Klebezusammensetzung zu einer leichter anzuwendenden viskosen sirupartigen Konsistenz zu erhöhen.

**[0104]** Ein weiteres besonders brauchbares Additiv ist ein elastomeres Material. Diese Materialien können die Rissbruchzähigkeit von damit gemachten Klebezusammensetzungen verbessern, was vorteilhaft sein kann, wenn zum Beispiel steife Materialien mit hoher Fließgrenze (z. B. Metallsubstrate, welche Energie nicht so leicht wie andere Materialien mechanisch absorbieren, wie flexible polymere Substrate) verklebt werden. Solche Additive können im Allgemeinen in einer Menge von bis zu etwa 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Klebezusammensetzung, eingebracht werden.

**[0105]** Kern-Hüllen-Polymeren können ebenfalls hinzugesetzt werden, um das Ausbreiten und Fließgeschwindigkeiten der Klebezusammensetzung zu modifizieren. Diese verbesserten Eigenschaften können durch eine verringerte Tendenz bei der Klebezusammensetzung einen unerwünschten "Faden" bei der Ausbringung aus einem Applikator vom Spritzen-Typ zurückzulassen, oder sacken ab (sag) oder rutschen (slump), und zwar nachdem sie auf eine vertikale Oberfläche aufgetragen worden ist. Demzufolge könnte die Verwendung von mehr als etwa 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Klebezusammensetzung, eines Kern-Hüllen-Polymeradditivs wünschenswert sein, um eine verbesserte Absackung-Rutsch-Beständigkeit zu erreichen. Kern-Hüllen-Polymeren können ebenfalls die Rissbruchzähigkeit von damit gemachten Klebezusammensetzungen verbessern, was vorteilhaft sein kann, wenn zum Beispiel steife Materialien mit hoher Fließgrenze verklebt werden (z. B. Metallsubstrate, welche Energie nicht so leicht wie andere Materialien, wie flexible polymere Substrate, mechanisch absorbieren).

**[0106]** Reaktive Verdünnungsmittel können ebenfalls Klebezusammensetzungen der vorliegenden Erfindung hinzugesetzt werden. Geeignete reaktive Verdünnungsmittel schließen funktionelle 1,4-Dioxo-2-buten-Verbindungen, wie in der US-Seriennummer 09/272 152 (Moren) berichtet, und funktionelle Aziridin-Verbindungen, wie im US-Patent Nr. 5 935 711 (Pocius et al.) berichtet, ein.

**[0107]** Kleine Mengen an Inhibitoren wie Hydrochinonmonomethylether können in den polymerisierbaren Zu-

sammensetzungen verwendet werden, um die Degradierung der polymerisierbaren Monomeren während der Lagerung zu verhindern oder zu reduzieren. Inhibitoren können in einer Menge hinzugesetzt werden, welche die Polymerisationsrate oder die letztendlichen Eigenschaften von daraus hergestellten Polymeren materiell nicht beeinflussen. Demzufolge sind Inhibitoren im Allgemeinen in Mengen von etwa 100–10 000 ppm, bezogen auf das Gesamtgewicht der polymerisierbaren Monomeren in der polymerisierbaren Zusammensetzung, brauchbar.

**[0108]** Andere mögliche Additive schließen nichtreaktive Färbemittel, Füllstoffe (z. B. Ruß, hohle Glas/Keramik-Hüllen, Silica, Titandioxid, feste Glas/Keramik-Kügelchen, elektrisch und/oder thermisch leitende teilchenförmige, antistatische Verbindungen und Kalk) und dergleichen ein. Die verschiedenen optionalen Additive werden in jeder beliebigen Menge verwendet, jedoch im Allgemeinen in Mengen, welche das Polymerisationsverfahren oder die gewünschten Eigenschaften der damit hergestellten Polymeren nicht signifikant nachteilig beeinflussen.

**[0109]** Klebezusammensetzungen der Erfindung sind besonders brauchbar für das adhäsive Verkleben von Kunststoff- oder polymeren Substraten mit niedriger Oberflächenenergie, welche in der Vergangenheit sehr schwierig zu verkleben waren ohne der Anwendung von komplizierten Oberflächenherstellungstechniken, wie zum Beispiel das Grundieren. Mit Substraten mit niedriger Oberflächenenergie sind Materialien gemeint, welche eine Oberflächenenergie von weniger als 45 mJ/m<sup>2</sup>, typischerweise von weniger als 40 mJ/m<sup>2</sup> oder weniger als 35 mJ/m<sup>2</sup> besitzen. Eingeschlossen in solchen Materialien sind Polyethylen, Polypropylen, Acrylnitril-Butadien-Styrol und fluorierte Polymere, wie Polytetrafluorethylen (TEFLON), welches eine Oberflächenenergie von weniger als 20 mJ/m<sup>2</sup> besitzt. (Der Ausdruck "Oberflächenenergie" wird von anderen häufig synonym mit "kritische Benetzungsspannung" verwendet.) Andere Polymere mit etwas höherer Oberflächenenergie, welche in brauchbarer Weise mit den Zusammensetzungen der Erfindung verklebt werden können, schließen Polycarbonat, Polymethylmethacrylat und Polyvinylchlorid ein.

**[0110]** Die Klebezusammensetzungen der Erfindung können leicht als Zwei-Komponenten-Formulierungen bereitgestellt werden. Die Acrylmonomere sind vermischt, wie es normalerweise erfolgt, wenn mit solchen Materialien gearbeitet wird. Die Klebezusammensetzungen der vorliegenden Erfindung werden vorzugsweise in Zwei-Komponenten-Formulierungen vorgelegt, wobei die Teile bzw. Komponenten vor der Auftragung der Klebezusammensetzung auf ein Substrat gemischt werden. Auf diese Weise können die polymerisierbaren Monomere von dem Organoboraninitiator getrennt werden, bis die Härtung (d. h. Polymerisation) der Klebezusammensetzung erwünscht ist. Demzufolge beinhaltet der erste Teil oder "Komponente A" der Zwei-Komponenten-Klebezusammensetzung einen Organoboraninitiator (vorzugsweise einen komplexierten Organoboraninitiator) und kann ferner gegebenenfalls Additive, zum Beispiel ein reaktives Verdünnungsmittel oder einen Weichmacher, beinhalten. Der zweite Teil oder "Komponente B" der Zwei-Komponenten-Klebezusammensetzung umfasst mindestens ein polymerisierbares Monomer und umfasst ferner einen Dekomplexer in dem Fall, wenn der Organoboraninitiator in Komponente A komplexiert ist (z. B. ein Organoboran-Amin-Komplex). Komponente B kann ferner optionale Additive umfassen, zum Beispiel Mikrosphären oder ein Kern-Hüllen-Polymer. In Klebezusammensetzungen der vorliegenden Erfindung wird eine vinylaromatische Verbindung in Komponente A, Komponente B oder sowohl in Komponente A als auch in Komponente B eingeschlossen.

**[0111]** Für eine Zwei-Komponenten-Klebezusammensetzung, wie jenen der Erfindung, welche äußerst leicht in kommerziellen und industriellen Umgebungen zu verwenden sind, sollte das Verhältnis, in dem die zwei Teile bzw. Komponenten zu vereinigen sind, eine zweckdienliche ganze Zahl sein. Dieses erleichtert die Anwendung des Haftstoffs mit herkömmlichen im Handel verfügbaren Spendern bzw. Abfüllvorrichtungen. Solche Spender sind in den US-Patenten Nr. 4 538 920 und 5 082 147 gezeigt und von ConProTec, Inc. (Salem, NH) unter dem Handelsnamen "MIXPAC" verfügbar und manchmal als Applikatoren vom Dual-Spritzen-Typ beschrieben.

**[0112]** Typischerweise verwenden diese Spender ein Paar von röhrenförmigen Auffangbehältern, die nebeneinander angeordnet sind, wobei jedes Röhrchen dafür gedacht ist, eine der zwei Komponenten des Haftstoffs aufzunehmen. Zwei Kolben, einen für jedes Röhrchen, werden gleichzeitig vorangetrieben (z. B. manuell oder durch einen per Hand betriebenen Sperrmechanismus), um den Inhalt der Röhrchen in eine gemeinsame hohle verlängerte Mischkammer zu evakuieren, welche ebenfalls einen statischen Mischer enthält, um das Mischen der zwei Komponenten zu erleichtern. Die vermischte Klebezusammensetzung wird aus der Mischkammer auf ein Substrat ausgebracht bzw. extrudiert. Sobald die Röhrchen geleert worden sind, können sie durch frische Röhrchen ersetzt und der Auftragungsvorgang fortgesetzt werden.

**[0113]** Das Verhältnis, zu dem die zwei Komponenten der Klebezusammensetzung vereinigt werden, wird durch den Durchmesser der Röhrchen reguliert. (Jeder Kolben wird so größtmäßig bemessen, dass er in ei-

nem Röhrchen mit festgelegtem Durchmesser aufgenommen werden kann, und die Kolben werden mit der gleichen Geschwindigkeit in die Röhrchen getrieben.) Ein Spender ist häufig für die Verwendung mit einer Vielzahl von unterschiedlichen Zwei-Komponenten-Klebezusammensetzungen gedacht, und die Kolben sind größtmäßig so bemessen, dass sie die zwei Komponenten der Klebezusammensetzung in einem zweckdienlichen Mischverhältnis zuführen können. Einige gängige Mischverhältnisse sind 1:1, 1:2, 1:4 und 1:10.

**[0114]** Wenn die zwei Teile bzw. Komponenten der Klebezusammensetzung in einem ungeraden Mischverhältnis (z. B. 3,5:100) kombiniert werden, würde dann der Endverbraucher wahrscheinlich manuell die zwei Komponententeile des Haftstoffes einwiegen. Somit sollten für beste kommerzielle und industrielle Nützlichkeit und zur Einfachheit der Verwendung mit derzeit verfügbaren Spendergerätschaften sollten die zwei Komponententeile der Klebezusammensetzung in der Lage sein, in einem üblichen ganzzahligen Mischverhältnis zusammengebracht bzw. kombiniert zu werden, wie 1:10 oder weniger, stärker bevorzugt 1:4, 1:3, 1:2 oder 1:1.

**[0115]** Klebezusammensetzungen der Erfindung sind zur Verwendung mit herkömmlicher, im Handel verfügbarer Spendergerätschaft für Zwei-Komponenten-Haftstoffe geeignet. Die Löslichkeit des Organoborans in der vinylaromatischen Verbindung kann vorteilhafterweise verwendet werden, um das Mischverhältnis der zwei Komponententeile der Haftstoffzusammensetzung zu dem kommerziell wichtigsten ganzzahligen Werten zu modifizieren (z. B. 1:10, 1:4, 1:3, 1:2 oder 1:1).

**[0116]** Sobald die zwei Komponententeile vereinigt sind, sollte die Klebezusammensetzung vorzugsweise innerhalb eines Zeitraumes verwendet werden, der geringer oder gleich der Topfzeit der Klebezusammensetzung ist. Die Klebezusammensetzung wird auf eine oder beide Substrate aufgetragen, und dann werden die Substrate mit einem Druck verbunden, um überschüssige Zusammensetzung aus der Klebelinie herauszudrücken. Dies hatte ebenfalls den Vorteil des Verdrängens von Klebezusammensetzung, die Luft ausgesetzt worden ist, und welche zu weit in der Härtung vorangeschritten ist. Im Allgemeinen sollte die Verklebung kurz nachdem die Zusammensetzung auf das Substrat aufgetragen worden ist erfolgen, vorzugsweise innerhalb eines Zeitraums, der geringer als oder gleich der Topfzeit der Klebezusammensetzung ist. Die typische Klebefilmdicke liegt bei etwa 0,1 bis 0,3 mm, kann jedoch 1,0 mm überschreiten, wenn eine Lückenfüllung erforderlich ist. Das Klebeverfahren kann leicht bei Raumtemperatur ausgeführt werden, und zur Verbesserung des Polymerisationsgrades ist es wünschenswert, die Temperatur unter etwa 40°C, vorzugsweise unter 30°C und am meisten bevorzugt unter 25°C zu halten. Die vollständige Festigkeit wird in etwa 24 Stunden unter Umgebungsbedingungen erreicht. Eine Nachhärtung bei einer erhöhten Temperatur kann ebenfalls zum Einsatz kommen, wenn es erwünscht ist.

**[0117]** Die Erfindung wird vollständiger geschätzt werden mit Bezug auf die folgenden nicht beschränkenden Beispiele, in welchen Maße in englischen Einheiten nominal sind und die Umwandlung zu metrischen Einheiten ungefähr ist.

**[0118]** Verschiedene Handelsnamen und Abkürzungen, die in den 30 Beispielen verwendet werden, sind gemäß der folgenden Auflistung definiert:

#### Beispiele

Abkürzung	Beschreibung
TMI	3-Isopropenyl- $\alpha$ , $\alpha$ -dimethylbenzylisocyanat, im Handel verfügbar als TMI von Cytec Industries, West Peterson, NJ

ED600	Difunktioneller Amin-terminierter Polyether, im Handel verfügbar als Jeffamine™ ED600 von Huntsman Chemical Co., Houston, TX, nominal angegebenes Molekulargewicht (MW) 600
D400	Difunktioneller Amin-terminierter Polyether, im Handel verfügbar als Jeffamine™ D400 von Huntsman Chemical Co., Houston, TX, nominal angegebenes MW 400
D2000	Difunktioneller Amin-terminierter Polyether, im Handel verfügbar als Jeffamine™ D2000 von Huntsman Chemical Co., Houston, TX, nominal angegebenes MW 2000
T3000	Trifunktioneller Amin-terminierter Polyether, im Handel verfügbar als Jeffamine™ T3000 von Huntsman Chemical Co., Houston, TX, nominal angegebenes MW 3000
M2005	Monofunktioneller Amin-terminierter Polyether, im Handel verfügbar als Jeffamine™ M2005 von Huntsman Chemical Co., Houston, TX, nominal angegebenes MW 2000
MeOH	Methanol, im Handel verfügbar von Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI
DEG	Diethylenglykol, im Handel verfügbar von Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI
PCL	Polycaprolactontriol, nominal angegebenes MW 300, im Handel verfügbar von Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI
PPG	Polypropylenglykoldiol, nominal angegebenes MW 1000, im Handel verfügbar von Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI
HEMA	2-Hydroxyethylmethacrylat, im Handel verfügbar von Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI

THFMA	Tetrahydrofurfurylmethacrylat, im Handel verfügbar von Sartomer Co., Exton, PA
EHMA	2-Ethylhexylmethacrylat, im Handel verfügbar von Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI
SR399	Pentafunktionelles Oligomeracrylat, im Handel verfügbar als SR 399 von Sartomer Co., Exton, PA
SR252	Difunktionelles Oligomermethacrylat, im Handel verfügbar als SR 252 von Sartomer Co., Exton, PA
SR344	Difunktionelles Oligomeracrylat, im Handel verfügbar als SR 344 von Sartomer Co., Exton, PA
SR9035	Trifunktionelles Oligomeracrylat, im Handel verfügbar als SR 9035 von Sartomer Co., Exton, PA
CN972	Difunktionelles Oligomeracrylat, im Handel verfügbar als CN 972 von Sartomer Co., Exton, PA
GluAcd	Glutarsäure, im Handel verfügbar von Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI
NKEster	2-Methacryloyloxyethylsuccinat, im Handel verfügbar als NK Ester SA von Shin Nakamura, Japan
SucAnh	Bernsteinsäureanhydrid, im Handel verfügbar von Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI
HPAnh	Hexahydrophthalsäureanhydrid, im Handel verfügbar von Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI
G40	Polyester-Weichmacher, im Handel verfügbar als Paraplex <sup>TM</sup> G40 von C. P. Hall, Chicago, IL
B360	Kern-Hüllen-Kautschukmodifiziermittel, im Handel verfügbar als Blendex <sup>TM</sup> 360 von General Electric Specialty Chemicals, Parkersburg, WV

TEB	Triethylboran, im Handel verfügbar von Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI
TEB*HMDA	Komplex zwischen 2 Mol Triethylboran und 1 Mol Hexamethylendiamin
TEB*D400	Komplex zwischen 2 Mol Triethylboran und 1 Mol Jeffamine™ D400
DBTDL	Dibutylzinndilaurat, im Handel verfügbar von Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI
BHT	2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenol, im Handel verfügbar von Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI
CX100	Trimethylolpropan-tris(3-(2-methylazirdino))propionat, im Handel verfügbar als Crosslinker CX-100 von Zeneca Resins, Wilmington, MA
W1600	Keramische Mikrokügelchen, 100 - 350 Mikrometer im Durchmesser, im Handel verfügbar als Z-Light™ W1600 von 3M Co., St. Paul, MN
1,3-DIB	1,3-Diisopropenylbenzol, im Handel verfügbar von Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI
α-MeSty	α-Methylstyrol, im Handel verfügbar von Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI
4-tBSty	4- <i>tert</i> -Butylstyrol, im Handel verfügbar von Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI

Testverfahren für die Überlappungsscherfestigkeit:

**[0119]** Beispiele, welche schließlich unter Messung der Überlappungsscherfestigkeit der Haftverklebungen, die damit erfolgten, evaluiert wurden, wurden wie unten beschrieben getestet.

**[0120]** Genauer gesagt, die verwendeten Testprüfstücke waren ähnlich zu denen, die in ASTM D-1002 beschrieben wurden, außer dass sie unter Verwendung von Platten mit nominalen Ausmaßen von 1 Inch × 4 Inch × 0,125 Inch Dicke (2,5 cm × 10,2 cm × 0,3 cm Dicke) erzeugt wurden.

**[0121]** Die Klebezusammensetzung wurde direkt auf eine unbehandelte Platte aufgetragen, und eine zweite unbehandelte Testplatte wurde sofort gegen die Klebezusammensetzung gelegt, sodass die Überlappungsfläche 0,5 Inch × 1 Inch (1,3 cm × 2,5 cm) betrug. Die Bindung wurde mit Bindeklemmern fixiert und bei Raumtemperatur (22°C) mindestens 48 Stunden lang gehärtet, wenn nichts anderes angegeben wurde, wobei zu dieser Zeit die Klemmern entfernt wurden. Die geringe Menge an Klebezusammensetzung, welche aus Klebefilm herausgedrückt wurde, konnte verbleiben.

**[0122]** Der Überlappungsschertest erfolgte auf zwei Typen von Platten: Polyethylen mit hoher Dichte (HDPE), wie von Cadillac Plastics Co., Minneapolis, MN, verfügbar, und Polypropylen (PP), wie von Cadillac Plastics Co., Minneapolis, MN, verfügbar.

**[0123]** Drei Verklebungen wurden mit jedem Plattentyp und mit jeder Klebezusammensetzung gemacht.

**[0124]** Nach dem Härten wurden die Verklebungen in Bezug auf Versagen oder Substratausbeute unter Verwendung einer Zugtestmaschine getestet. Die Kreuzkopfgeschwindigkeit betrug 0,5 Inch/Minute (1,27 cm/Minute), und die Tests wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die maximalen Überlappungsscherwerte wurden in Pfund aufgezeichnet und zu Pfund pro Quadratinch (psi) und Megapascal (MPa) umgewandelt.

Testverfahren zur Topfzeit:

**[0125]** Das im Testverfahren für die Überlappungsscherfestigkeit skizzierte Verfahren wurde nachvollzogen, außer dass die zweite nicht behandelte Testplatte nicht sofort gegen die Klebezusammensetzung gelegt wurde, vielmehr wurde jedoch der ersten die Klebezusammensetzung tragende Platte erlaubt, in der Luft eine in den einzelnen Beispielen angegebene Zeit lang zu stehen. Am Ende der verstrichenen Zeit (bzw. Offenzeitz) wurde die zweite nicht behandelte Platte gegen die Klebezusammensetzung gestellt, um die überlappende Fläche bereitzustellen, Klammern wurden angebracht, und die Verklebung härtete für mindestens 48 Stunden bei Raumtemperatur, wenn nicht anderes angegeben ist. Die Testplatten waren HDPE.

Testverfahren bezüglich der Rate der Festigkeitszunahme:

**[0126]** Es wurde das Verfahren, welches beim Testverfahren für die Überlappungsscherfestigkeit skizziert ist, nachvollzogen, außer dass die Verklebungen mehr als 48 Stunden lang gehärtet wurden. Die Verklebungen wurden für die in den Beispielen angegebenen Zeiten gehärtet. Am Ende der verstrichenen Zeit (d. h. Härtingszeit) wurden die Klammern entfernt, und die Verklebungen wurden wie oben getestet. Die Testplatten waren HDPE.

Testverfahren bezüglich der T-Schälung:

**[0127]** Die Klebezusammensetzung wurde direkt auf eine unbehandelte 0,03 Inch (0,8 mm) dicke HDPE-Folie, die von Cadillac Plastics Co., Minneapolis, MN, verfügbar ist, aufgetragen. Eine zweite unbehandelte HDPE-Folie wurde gegen die Klebezusammensetzung gepresst und unter Verwendung einer 2,7 Pfund (1,2 kg) wiegenden Glasplatte in Kontakt gehalten. Ausreichend Klebezusammensetzung wurde auf die erste Folie aufgetragen, um eine letztendliche Verklebungsfläche von 1 Inch (2,5 cm)  $\times$  1,5 Inch (3,8 cm) bereitzustellen. Man ließ die Verklebung bei Raumtemperatur (22°C) mindestens 24 Stunden lang härteten, dann wurde sie auf 1 Inch (2,5 cm) Breite gestutzt. Eine Verklebung wurde mit jeder Klebezusammensetzung gemacht.

**[0128]** Nach dem Härten wurden die Verklebungen in einem T-Schäl-Moduls unter Verwendung einer Zugtestmaschine getestet. Die Kreuzkopfgeschwindigkeit betrug 4 Inch/Minute (10,2 cm/Minute), und die Tests wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Ein freies Ende der Verklebung wurde in der oberen Klemmbacke der Zugtestmaschine festgeklammert, und das verbleibende freie Ende wurde in der unteren Klemmbacke festgeklammert. Die Verklebungen wurden solange getestet, bis mindestens ein Lineal Inch (2,5 cm) Klebezusammensetzung exponiert worden war, oder bis ein Folienversagen auftrat. Die mittlere Kraft pro Inch Breite wurde in Pfund pro Inch Breite (piw) aufgezeichnet und zu Newton/Zentimeter (N/cm) umgewandelt.

Synthese von funktionellem  $\alpha$ -Methylstyrol-Oligomer

**[0129]** Vier funktionelle  $\alpha$ -Methylstyrol-Oligomere (Oligomer A, B, C und D) mit Harnstoffverknüpfungen wurden wie folgt hergestellt: 3-Isopropenyl- $\alpha,\alpha$ -dimethylbenzylisocyanat (TMI) und Amin-terminierter Polyether (Jeffamine™-Reihen) wurden unter Rühren bei Raumtemperatur in einem Glasgefäß zusammengebracht und bei Raumtemperatur über Nacht stehen gelassen. Die Infrarotspektroskopie (IR) zeigte eine vollständige Reaktion durch Verschwinden der 2 265  $\text{cm}^{-1}$ -Isocyanatbande an. Verbindungen und ihre Mengen sind in der Tabelle 1 angeführt.

Tabelle 1

Oligomer	Polyether	TMI Gramm (Mol)	Polyether Gramm (Amin- Äquivalente)
A	ED600	120,6 (0,6)	180,0 (0,6)
B	D2000	120,6 (0,6)	600,0 (0,6)
C	T3000	20,1 (0,1)	104,2 (0,1)
D	M2005	1,41 (0,007)	14,00 (0,007)

[0130] Fünf funktionelle  $\alpha$ -Methylstyrol-Oligomere (Oligomere E, F, G, H und I) mit Urethan-Verknüpfungen wurden ebenfalls hergestellt.

[0131] Die Oligomere E, F, G und H wurden hergestellt, indem TMI, ein Alkohol, und DBTDL bei Raumtemperatur in einem Glasgefäß zusammengerührt wurden, die Mischung auf 70°C erhitzt wurde und bei 70°C 18 Stunden lang gehalten wurde.

[0132] Das Oligomer I wurde hergestellt, indem TMI, ein Alkohol, DBTDL und 0,05 Gramm BHT bei Raumtemperatur in einem Glasgefäß miteinander verrührt wurden, die Mischung auf 70°C erhitzt wurde und diese bei 70°C 3 Stunden lang gehalten wurde.

[0133] Die Infrarotspektroskopie (IR) zeigte eine vollständige Reaktion durch Verschwinden der 2 265  $\text{cm}^{-1}$  Isocyanat-Bande an. Die Komponenten und ihre Mengen sind in der Tabelle 2 angeführt.

Tabelle 2

Oligomer	Alkohol	TMI Gramm (Mol)	Alkohol Gramm (Alkohol- Äquivalente)	DBTDL (Gramm)
E	MeOH	12,06 (0,06)	1,92 (0,06)	0,02
F	DEG	12,06 (0,06)	3,18 (0,06)	0,02
G	PCL	10,05 (0,05)	5,00 (0,05)	0,02
H	PPG	4,02 (0,02)	10,00 (0,02)	0,02
I	HEMA	30,15 (0,15)	19,50 (0,15)	0,04

Beispiel 1

## Initiatorkomponente (Teil A)

[0134] 8,01 Gramm TEB\*HMDA wurden unter Rühren in 14,89 Gramm CX-100 und 27,10 Gramm Oligomer A gelöst. Die Lösung wurde stehen gelassen, sodass Luftbläschen aufsteigen und entweichen konnten.

## Polymerisierbare Komponente (Teil B)

**[0135]** Eine Aufschlämmung, die 172,50 Gramm B360, 405,00 Gramm THFMA und 135,00 Gramm EHMA enthielt, wurde auf 70°C erhitzt und 3 Stunden lang bei 70°C gehalten. Die resultierende opake Dispersion wurde auf Raumtemperatur gekühlt, dann unter Verwendung eines Labordispersators, der mit einem Blatt mit Sägezähnen ausgestattet war (verfügbar von Premier Mill Corporation, Reading, PA), geschert. Dann wurden 37,50 Gramm W1600 der warmen Dispersion hinzugesetzt und gut gemischt, um die Monomermischung A bereitzustellen.

**[0136]** 44,70 Gramm Monomermischung A wurden mit 2,79 Gramm Oligomer A, 2,13 Gramm NKEster und 0,38 Gramm SucAnh unter Rühren bei Raumtemperatur zusammengebracht. Luftblasen wurden aus der Mischung durch kurzes Rühren unter Vakuum entfernt.

## Klebezusammensetzung (Beispiel 1)

**[0137]** Teil A und Teil B wurden in einen Dual-Spritzen-Applikator mit einem Volumenverhältnis von 1:10, im Handel verfügbar von ConProTec, Salem, NH unter der Handelsbezeichnung Mixpac System 50, Kit Nr. MP-0 50-10-09, gepackt. Teil B wurde in den größeren Zylinder gepackt.

**[0138]** Teil A wurde mit Teil B durch simultane Extrusion durch eine 4 Inch (10 cm) lange statische Mischdüse mit 17 Stufen, im Handel verfügbar von ConProTec, Salem, NH als Teil Nr. MX 4-0-17-5, vereinigt. Die Klebezusammensetzung wurde bezüglich der Überlappungsscherfestigkeit, Topfzeit, Rate der Festigkeitszunahme und T-Schäl-Festigkeit gemäß den hierin oben skizzierten Testverfahren getestet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3 angeführt.

Tabelle 3

Testverfahren	Substrat	Testbedingungen	Testergebnisse
Überlappungsscherfestigkeit, psi (MPa)	PP	Gemäß Testverfahren	1 114 (7,68)
	HDPE	Gemäß Testverfahren	883 (6,09)
Topfzeit, psi (MPa)	HDPE	Verklebung nach 7,5 Minuten	794 (5,47)
	HDPE	Verklebung nach 8,75 Minuten	796 (5,49)
	HDPE	Verklebung nach	770 (5,31)

		10,0 Minuten	
	HDPE	Verklebung nach 12,5 Minuten	758 (5,23)
Rate der Festig- keitszunahme, psi (MPa)	HDPE	Härtung 1,5 h	16 (0,11)
	HDPE	Härtung 2,00 h	22 (0,15)
	HDPE	Härtung 2,25 h	20 (0,14)
	HDPE	Härtung 2,50 h	49 (0,34)
	HDPE	Härtung 2,75 h	55 (0,38)
T-Schäl- Festigkeit, piw (N/cm)	HDPE- Folie	Gemäß Testverfahren	40 (70)

## Beispiele 2-23

**[0139]** Diese Beispiele zeigen die Nützlichkeit von funktionellem  $\alpha$ -Methylstyrol-Oligomer in einer Vielzahl von Klebezusammensetzungen.

## Initiatorkomponente (Teil A)

**[0140]** Vier Initiatorkomponenten (I-A, I-B, I-C und I-D) wurden gemäß der Prozedur von Beispiel 1 unter Verwendung der Komponenten und Mengen von Tabelle 4 hergestellt.

Tabelle 4

Initiator- komponente	Oligomer A, Gramm	TEB*HMDA, Gramm	CX100, Gramm	G40, Gramm
I-A	4,57	0,15	0,28	–
I-B	14,56	1,90	3,54	–
I-C	13,55	4,01	7,44	–
I-D	13,75	2,38	4,42	4,45

## Polymerisierbare Komponente (Teil B)

**[0141]** Zweiundzwanzig polymerisierbare Komponenten wurden gemäß der Prozedur von Beispiel 1 hergestellt, außer dass HPAh anstelle von SucAnh verwendet wurde. Die Komponenten und Mengen sind in der Tabelle 5 angeführt.

## Klebezusammensetzungen (Beispiele 2-23)

**[0142]** Zweiundzwanzig Klebezusammensetzungen wurden gemäß der Prozedur von Beispiel 1 unter Verwendung der Teile A und B, wie in der Tabelle 5 skizziert, hergestellt.

Tabelle 5

Bsp. Nr.	Klebezusammensetzung				
	Teil A	Teil B			
		Oligomer A, Gramm	Monomermischung A, Gramm	NKEster, Gramm	HPAnh, Gramm
2	I-B	1,86	46,65	1,27	0,22
3	I-C	0,04	47,45	2,13	0,38
4	I-B	1,86	47,23	0,64	0,64
5	I-D	-	49,03	0,97	-
6	I-A	0,93	48,72	0,30	0,05
7	I-D	-	48,06	1,94	-
8	I-C	0,04	48,71	1,06	0,19
9	I-C	0,04	48,43	1,07	1,07
10	I-C	2,79	45,33	1,60	0,28
11	I-D	-	48,88	0,95	0,17
12	I-D	-	48,79	0,85	0,85
13	I-B	1,86	46,69	1,45	-
14	I-B	1,86	47,39	0,64	0,11
15	I-D	-	49,39	0,43	0,43
16	I-C	0,04	47,52	2,44	-
17	I-C	-	46,73	3,27	-
18	I-C	1,86	44,87	3,27	-
19	I-C	5,54	41,19	3,27	-
20	I-C	8,29	38,44	3,27	-
21	I-C	-	45,10	4,90	-
22	I-C	2,79	43,13	4,08	-
23	I-C	5,54	39,56	4,90	-

**[0143]** Die Klebezusammensetzungen wurden bezüglich der Überlappungsscherfestigkeit, Topfzeit, Rate der Festigkeitszunahme und T-Schäl-Festigkeit gemäß den hierin oben skizzierten Testverfahren getestet. In allen Fällen war die Offenzeit beim Topfzeit-Testverfahren 10 Minuten, und die Härtezeit beim Testverfahren bezüglich der Rate der Festigkeitszunahme betrug 2 Stunden. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 6 angeführt.

Tabelle 6

Bsp. Nr.	Überlappungsscher- festigkeit, psi (MPa)		Topfzeit, psi (MPa)	Rate der Festigkeits- zunahme, psi (MPa)	T-Schäl- Festigkeit, piw (N/cm)
	HDPE	PP			
2	834 (5,75)	809 (5,58)	919 (6,34)	15 (0,10)	13,2 (23,1)
3	902 (6,22)	1 106 (7,63)	825 (5,69)	20 (0,14)	11,3 (19,8)
4	785 (5,41)	1 064 (7,34)	911 (6,28)	14 (0,10)	9,1 (15,9)
5	536 (3,40)	36 (0,25)	195 (1,34)	24 (0,17)	6,8 (11,9)
6	782 (5,39)	252 (1,74)	623 (4,30)	37 (0,26)	29,5 (51,7)
7	871 (6,01)	334 (2,30)	741 (5,11)	41 (0,28)	16,6 (29,1)
8	819 (5,65)	902 (6,22)	756 (5,21)	19 (0,13)	9,0 (15,8)
9	846 (5,83)	1 063 (7,33)	908 (6,26)	28 (0,19)	7,4 (13,0)
10	855 (5,90)	796 (5,49)	878 (6,05)	14 (0,10)	20,6 (36,1)
11	818 (5,64)	805 (5,55)	761 (5,25)	19 (0,13)	9,0 (15,8)
12	783 (5,40)	1 019 (7,03)	906 (6,25)	19 (0,13)	7,4 (13,0)
13	857	228	740	29 (0,20)	29,6 (51,8)

	(5, 91)	(1, 57)	(5, 10)		
14	774 (5, 34)	223 (1, 54)	659 (4, 54)	23 (0, 16)	18, 6 (32, 6)
15	750 (5, 17)	955 (6, 58)	762 (5, 25)	19 (0, 13)	7, 5 (13, 1)
16	890 (6, 14)	428 (2, 95)	778 (5, 36)	33 (0, 23)	17, 2 (30, 1)
17	830 (5, 72)	660 (4, 55)	515 (3, 55)	64 (0, 44)	14, 6 (25, 6)
18	828 (5, 71)	769 (5, 30)	669 (4, 61)	75 (0, 52)	20, 6 (36, 1)
19	829 (5, 72)	917 (6, 32)	702 (4, 84)	31 (0, 21)	20, 8 (36, 4)
20	833 (5, 74)	923 (6, 36)	619 (4, 27)	37 (0, 26)	22, 2 (38, 9)
21	833 (5, 74)	992 (6, 84)	580 (4, 00)	62 (0, 43)	21, 8 (38, 2)
22	835 (5, 76)	938 (6, 47)	575 (3, 96)	61 (0, 42)	18, 8 (32, 9)
23	832 (5, 74)	905 (6, 24)	735 (5, 07)	47 (0, 32)	39, 3 (68, 8)

## Vergleichsbeispiele C1–C6

**[0144]** Diese Vergleichsbeispiele veranschaulichen das Leistungsvermögen von Klebezusammensetzungen, welche keine vinylaromatische funktionelle Verbindung enthalten.

## Initiatorkomponente (Teil A)

**[0145]** Drei Initiatorkomponenten (I-E, I-F und I-G) wurden gemäß der Prozedur von Beispiel 1 unter Verwendung der Komponenten und Mengen von Tabelle 7 hergestellt.

Tabelle 7

Initiatorkomponente	TEB*HEMA, Gramm	CX100, Gramm	G40, Gramm
I - E	0, 15	0, 28	4, 57
I - F	1, 90	3, 54	14, 56
I - G	0, 80	1, 49	2, 71

## Polymerisierbare Komponente (Teil B)

**[0146]** Sechs polymerisierbaren Komponenten wurden gemäß der Prozedur von Beispiel 1 hergestellt, außer dass HPAh anstelle von SucAnh verwendet wurde. Die Komponenten und Mengen sind in der Tabelle 8 angeführt.

## Klebezusammensetzungen (Beispiele C1–C6)

**[0147]** Sechs Klebezusammensetzungen wurden gemäß der Prozedur von Beispiel 1 unter Verwendung der Teile A und B hergestellt, wie es in der Tabelle 8 skizziert ist.

Tabelle 8

Bsp. Nr.	Klebezusammensetzung			
	Teil A	Teil B		
		Monomer- mischung A, Gramm	NKEster, Gramm	HPAnh, Gramm
C1	I-F	49,25	0,64	0,11
C2	I-G	48,12	1,60	0,28
C3	I-E	49,65	0,30	0,05
C4	I-F	48,55	1,45	–
C5	I-F	48,51	1,27	0,22
C6	I-F	49,09	0,64	0,27

**[0148]** Die Klebezusammensetzungen wurden bezüglich der Überlappungsscherfestigkeit, Topfzeit, Rate der Festigkeitszunahme und T-Schäl-Festigkeit gemäß den hierin oben skizzierten Testverfahren getestet. In allen Fällen war die Offenzeit beim Topfzeit-Testverfahren 10 Minuten, und die Härtezeit beim Testverfahren bezüglich der Rate der Festigkeitszunahme betrug 2 Stunden. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 9 angeführt.

Tabelle 9

Bsp. Nr.	Überlappungsscher- festigkeit, psi (MPa)		Topfzeit, psi (MPa)	Rate der Festigkeits- zunahme, psi (MPa)	T-Schäl- Festigkeit, piw (N/cm)
	HDPE	PP			
C1	831 (5,73)	613 (4,22)	462 (3,19)	36 (0,25)	3,5 (6,1)
C2	915 (6,31)	1 016 (7,01)	297 (2,05)	39 (0,27)	7,0 (12,3)
C3	623 (4,30)	331 (2,28)	348 (2,40)	107 (0,74)	7,8 (13,7)
C4	787 (5,43)	190 (1,31)	367 (2,53)	38 (0,26)	9,1 (15,9)
C5	852 (5,87)	778 (5,36)	464 (3,20)	48 (0,33)	4,8 (8,4)
C6	861 (5,94)	956 (6,59)	456 (3,14)	89 (0,61)	3,0 (5,3)

## Beispiel 24

**[0149]** Dieses Beispiel zeigt die Nützlichkeit von funktionellem  $\alpha$ -Methylstyrol-Oligomer in Kombination mit einem zweibasischen Carbonsäure-Boran-Dekomplexiermittel.

## Initiatorkomponente (Teil A)

**[0150]** 2,00 Gramm TEB\*HMDA wurden unter Rühren in 8,00 Gramm Oligomer A gelöst. Luftblasen wurden aus der Mischung durch kurzes Rühren unter Vakuum entfernt.

## Polymerisationskomponente (Teil B)

**[0151]** 49,79 Gramm Monomermischung A wurden mit 0,21 Gramm GluAcD unter Rühren bei Raumtemperatur vereinigt. Luftblasen wurden aus der Mischung durch kurzes Rühren unter Vakuum entfernt.

## Klebezusammensetzung (Beispiel 24)

**[0152]** Teil A und Teil B wurden wie in Beispiel 1 verpackt. Teil A wurde mit Teil B unter gleichzeitiger Extrusion wie in Beispiel 1 vereinigt.

**[0153]** Die Klebezusammensetzung wurde bezüglich der Überlappungsscherfestigkeit, Topfzeit, Rate der Festigkeitszunahme und T-Schäl-Festigkeit gemäß den oben skizzierten Testverfahren getestet. Die Testergebnisse sind in Tabelle 10 angeführt.

Tabelle 10

Testverfahren	Substrat	Testbedingungen	Testergebnisse
Überlappungsscherfestigkeit, psi (MPa)	PP	Gemäß Testverfahren	870 (6,00)
	HDPE	Gemäß Testverfahren	916 (6,32)
Topfzeit, psi (MPa)	HDPE	Verklebung nach 10 Minuten	859 (5,92)
Rate der Festigkeitszunahme, psi (MPa)	HDPE	Härtung 7,0 h	101 (0,70)
T-Schäl-Festigkeit, piw (N/cm)	HDPE-Folie	Gemäß Testverfahren	26,4 (46,2)

## Beispiel 25 und Vergleichsbeispiel C7

**[0154]** Diese Beispiele kontrastieren zusammen mit und ohne funktionellen  $\alpha$ -Methylstyrol-Oligomer.

## Initiatorkomponente (Teil A)

**[0155]** Zwei Initiatorkomponenten (I-a und I-b) wurden gemäß der Prozedur von Beispiel 1 unter Verwendung der Komponenten und Mengen von Tabelle 11 hergestellt.

Tabelle 11

Initiator-komponente	Oligomer A, Gramm	TEB*HMDA, Gramm	CX100, Gramm	G40, Gramm
I-a	8,09	2,35	4,37	—
I-b	—	15,68	29,12	53,90

## Polymerisierbare Komponente (Teil B)

**[0156]** Eine polymerisierbare Komponente wurde gemäß der Prozedur von Beispiel 1 aus 474,50 Gramm Monomer- und 24,50 Gramm NKEster und 1,00 Gramm SucAnh hergestellt. Luftbläschen wurden aus der Mischung durch kurzes Rühren unter Vakuum entfernt. Dieser Teil B wurde sowohl für Beispiel 25 als auch für C7 verwendet.

## Klebezusammensetzungen (Beispiele 25 und C7)

**[0157]** Klebezusammensetzungen wurden gemäß der Prozedur von Beispiel 1 hergestellt. Das Beispiel 25 wurde unter Verwendung der Initiatorkomponente I-a für Teil A hergestellt. Das Beispiel C7 wurde unter Verwendung der Initiatorkomponente I-b für Teil A hergestellt.

**[0158]** Die Klebezusammensetzungen wurden bezüglich der Überlappungsscherfestigkeit, Topfzeit, Rate der Festigkeitszunahme und T-Schäl-Festigkeit gemäß den hierin oben skizzierten Testverfahren getestet. HD-PE-Platten wurden verwendet, um die Überlappungsscherfestigkeit zu bestimmen. Die Testbedingung für die Härtungszeit im Testverfahren zur Bestimmung der Rate der Festigkeitszunahme war eine Stunde.

Tabelle 12

Bsp. Nr.	Überlappungsscherfestigkeit, psi (MPa)	Topfzeit, psi (MPa)		Rate der Festigkeitszunahme, psi (MPa)
		Verklebung nach 5 Minuten	Verklebung nach 20 Minuten	
25	940 (6,48)	955 (6,58)	574 (3,96)	7 (0,05)
C7	869 (5,99)	462 (3,19)	166 (1,14)	16 (0,11)

## Beispiel 26

**[0159]** Dieses Beispiel veranschaulicht eine Klebezusammensetzung der Erfindung mit einer Arbeitszeit von etwa 50 Minuten, wie durch das Testverfahren bezüglich der Topfzeit bestimmt.

## Initiatorkomponente (Teil A)

**[0160]** 0,80 Gramm TEB\*HMDA wurden unter Rühren in 4,20 Gramm Oligomer A gelöst. Luftbläschen wurden aus der Mischung durch kurzes Rühren unter Vakuum entfernt.

## Polymerisierbare Komponente (Teil B)

**[0161]** 48,27 Gramm Monomer- und 24,50 Gramm NKEster und 1,00 Gramm SucAnh wurden unter Rühren bei Raumtemperatur zusammengebracht. Luftbläschen wurden aus der Mischung durch kurzes Rühren unter Vakuum entfernt.

## Klebezusammensetzung (Beispiel 26)

**[0162]** Teil A und Teil B wurden wie in Beispiel 1 verpackt. Teil A wurde mit Teil B durch gleichzeitige Extrusion wie in Beispiel 1 zusammengebracht.

**[0163]** Die Klebezusammensetzung wurde bezüglich der Überlappungsscherfestigkeit, Topfzeit, Rate der Festigkeitszunahme und T-Schäl-Festigkeit gemäß den hierin oben skizzierten Testverfahren und bei den unten spezifizierten Testbedingungen getestet. Die Testergebnisse sind in Tabelle 13 angeführt.

Tabelle 13

Testverfahren	Substrat	Testbedingungen	Testergebnisse
Überlappungsscherfestigkeit, psi (MPa)	PP	Härtung 6 Tage	1 122 (7,74)
	HDPE	Härtung 6 Tage	855 (5,90)
Topfzeit, psi (MPa)	HDPE	Verklebung nach 10 Minuten, Härtung 6 Tage	930 (5,41)
	HDPE	Verklebung nach 38 Minuten, Härtung 6 Tage	784 (5,49)
	HDPE	Verklebung nach 48 Minuten, Härtung 6 Tage	842 (5,81)
	HDPE	Verklebung nach 63 Minuten, Härtung 6 Tage	567 (3,91)
Rate der Festigkeitszunahme, psi (MPa)	HDPE	Härtung 2 h	6 (0,04)
	HDPE	Härtung 4 h	9 (0,06)
	HDPE	Härtung 5,5 h	19 (0,13)
	HDPE	Härtung 7 h	69 (0,48)
T-Schäl-Festigkeit, piw (N/cm)	HDPE-Folie	Härtung 6 Tage	11 (19,3)

## Vergleichsbeispiel C8

**[0164]** Dieses Beispiel veranschaulicht den Unterschied im Leistungsvermögen bei den Klebezusammensetzungen, wenn ein Polyester-Weichmacher anstelle eines funktionellen  $\alpha$ -Methylstyrololigomeren verwendet wird.

## Initiatorkomponente (Teil A)

**[0165]** 0,80 Gramm TEB\*HMDA wurden unter Rühren in 4,20 Gramm G40 gelöst. Luftblaschen wurden aus

der Mischung durch kurzes Röhren unter Vakuum entfernt.

Polymerisierbare Komponente (Teil B)

**[0166]** 48,97 Gramm Monomermischung A wurden mit 1,03 Gramm TMI unter Röhren bei Raumtemperatur zusammengebracht. Luftbläschen wurden aus der Mischung durch kurzes Röhren unter Vakuum entfernt.

Klebezusammensetzung (Beispiel C8)

**[0167]** Teil A und Teil B wurden wie in Beispiel 1 verpackt. Teil A wurde mit Teil B unter gleichzeitiger Extrusion wie in Beispiel 1 zusammengebracht.

**[0168]** Die Klebezusammensetzungen wurden bezüglich der Topfzeit und der Rate der Festigkeitszunahme in hierin oben skizzierten Testverfahren und bei den unten spezifizierten Testbedingungen getestet. Die Testergebnisse sind in der Tabelle 14 angeführt.

Tabelle 14

Testverfahren	Substrat	Testbedingungen	Testergebnisse
Topfzeit, psi (MPa)	HDPE	Verklebung nach 30 Minuten	709 (4,89)
	HDPE	Verklebung nach 40 Minuten	794 (5,47)
	HDPE	Verklebung nach 50 Minuten	614 (4,23)
	HDPE	Verklebung nach 60 Minuten	553 (3,81)
Rate der Festigkeitszunahme, psi (MPa)	HDPE	Härtung 4,25 h	23 (0,16)
	HDPE	Härtung 6 h	27 (0,19)
	HDPE	Härtung 7 h	36 (0,25)

Beispiel 27

**[0169]** Dieses Beispiel zeigt die Nützlichkeit eines Organoboran-Aminkomplexes mit höherem Molekulargewicht in einer Klebezusammensetzung der Erfindung.

Initiatorkomponente (Teil A)

**[0170]** 1,02 Gramm TEB\*D400 wurden unter Röhren in 3,98 Gramm Oligomer A gelöst. Luftbläschen wurden aus der Mischung durch kurzes Röhren unter Vakuum entfernt.

Polymerisierbare Komponente (Teil B)

**[0171]** 48,97 Gramm Monomermischung A wurden mit 1,03 Gramm TMI unter Röhren bei Raumtemperatur vereinigt. Luftbläschen wurden aus der Mischung durch kurzes Röhren unter Vakuum entfernt.

## Klebezusammensetzung (Beispiel 27)

**[0172]** Teil A und Teil B wurden wie in Beispiel 1 verpackt. Teil A wurde mit Teil B unter gleichzeitiger Extrusion wie in Beispiel 1 zusammengebracht.

**[0173]** Die Klebezusammensetzungen wurden bezüglich der Überlappungsscherfestigkeit, Topfzeit und der Rate der Festigkeitszunahme in hierin oben skizzierten Testverfahren und bei den unten spezifizierten Testbedingungen getestet. Die Testergebnisse sind in der Tabelle 15 angeführt.

Tabelle 15

Testverfahren	Substrat	Testbedingungen	Testergebnisse
Überlappungsscherfestigkeit, psi (MPa)	HDPE	Gemäß Testverfahren	809 (5,58)
Topfzeit, psi (MPa)	HDPE	Verklebung nach 30 Minuten	823 (5,67)
	HDPE	Verklebung nach 45 Minuten	801 (5,52)
	HDPE	Verklebung nach 60 Minuten	751 (5,18)

		60 Minuten	
Rate der Festigkeitszunahme, psi (MPa)	HDPE	Härtung 4 h	16 (0,11)
	HDPE	Härtung 6 h	25 (0,17)
	HDPE	Härtung 7,5 h	44 (0,30)

## Beispiele 28–41

**[0174]** Diese Beispiele veranschaulichen die Nützlichkeit von unterschiedlichen funktionellen  $\alpha$ -Methylstyrol-Oligomeren in Klebezusammensetzungen der Erfindung. Zusätzlich veranschaulicht Beispiel 35, dass ein funktionelles  $\alpha$ -Methylstyrol-Oligomer in der polymerisierbaren Komponente (Teil B) anstelle der Initiatorkomponente (Teil A) verwendet werden kann.

## Initiatorkomponente (Teil A)

**[0175]** Neun Initiatorkomponenten (I-H, I-I, I-J, I-K, I-L, I-M, I-N, I-O und I-P) wurden gemäß der Prozedur von Beispiel 1 unter Verwendung der Komponenten und Mengen von Tabelle 16 hergestellt.

Tabelle 16

Initiator komponente	Oligomer	Oligomer, Gramm	TEB*HMDA, Gramm	CX100, Gramm	G40, Gramm
I-H	B	10,86	3,20	5,94	-
I-I	C	10,86	3,20	5,94	-
I-J	D	4,40	1,26	2,34	-
I-K	E	2,05	1,26	2,34	2,35
I-L	E	4,40	1,26	2,34	-
I-M	F	2,23	1,26	2,34	2,17
I-N	G	2,64	1,26	2,34	1,76
I-O	H	4,40	1,26	2,34	-
I-P	-	-	1,57	2,91	5,52

## Polymerisierbare Komponente (Teil B)

**[0176]** Neun polymerisierbare Komponenten wurden in den Beispielen 28–41 gemäß der Prozedur von Beispiel 1 hergestellt, außer dass für die Beispiele 28–34 HPAnh anstelle von SucAnh verwendet wurde. Die polymerisierbare Komponente von Beispiel 35 enthielt 0,09 Gramm SucAnh. Die Komponenten und Mengen sind in den Tabellen 17 und 18 angeführt.

## Klebezusammensetzungen (Beispiel 28–41)

**[0177]** Zweiundzwanzig Klebezusammensetzungen wurden gemäß der Prozedur von Beispiel 1 hergestellt. Die Beispiele 28–35 wurden unter Verwendung der Teile A und B hergestellt, wie es unten in der Tabelle 17 skizziert ist. Die Beispiele 36–41 wurden unter Verwendung der Teile A und B in Tabelle 18 hergestellt. Teil B für die Beispiele 36–41 wurde als ein Masterbatch aus 188,6 Gramm Monomermisschung A, 10,00 Gramm SR399 und 1,40 Gramm SucAnh hergestellt.

Tabelle 17

Bsp. Nr.	Klebezusammensetzung				
	Teil A	Teil B			
		Oligomer und Amt., Gramm	Monomermisschung A, Gramm	NKEster, Gramm	HPAnh, Gramm
28	I-H	B, 2,79	44,70	2,13	0,38
29	I-H	B, 10,49	37,00	2,13	0,38
30	I-I	C, 1,14	46,35	2,13	0,38
31	I-I	C, 2,79	44,70	2,13	0,38
32	I-I	C, 4,44	43,05	2,13	0,38
33	I-I	C, 6,09	41,40	2,13	0,38
34	I-I	C, 7,74	37,75	2,13	0,38
35 <sup>(1)</sup>	I-P	I, 2,50	45,09	2,32	-

<sup>(1)</sup> Enthielt ebenfalls 0,09 Gramm SucAnh.

Tabelle 18

Bsp. Nr.	Klebezusammensetzung			
	Teil A	Teil B		
		Monomer- mischung A, Gramm	SR399, Gramm	SucAnh, Gramm
36	I - J	188,6	10,00	1,40
37	I - K			
38	I - L			
39	I - M			
40	I - N			
41	I - O			

**[0178]** Teil A und Teil B wurden wie in Beispiel 1 verpackt. Teil A wurde mit Teil B durch gleichzeitige Extrusion wie in Beispiel 1 vereinigt.

**[0179]** Die Klebezusammensetzung wurde bezüglich der Überlappungsscherfestigkeit, Topfzeit und Rate der Festigkeitszunahme gemäß den oben hierin skizzierten Testverfahren getestet. In allen Fällen war die Offenzeit beim Topfzeit-Testverfahren 10 Minuten und lag die Härtungszeit beim Testverfahren zur Bestimmung der Rate der Festigkeitszunahme bei 2 Stunden. Die Testergebnisse sind in Tabelle 19 angeführt.

Tabelle 19

Bsp. Nr.	Überlappungsscher- festigkeit, psi (MPa)		Topfzeit, psi (MPa)	Rate der Festigkeits- zunahme, psi (MPa)	T-Schäl- Festigkeit, piw (N/cm)
	HDPE	PP			
28	749 (5,16)	1 003 (6,92)	780 (5,38)	-	15,8 (27,7)
29	657 (4,53)	765 (5,27)	720 (4,96)	-	30,0 (52,5)
30	831 (4,53)	1 158 (7,98)	826 (5,70)	111 (0,77)	18,5 (32,4)
31	827 (5,70)	1 129 (7,78)	813 (5,61)	96 (0,66)	33,1 (58,0)

32	833 (5, 74)	1 137 (7, 84)	820 (5, 65)	77 (0, 53)	29,3 (51,3)
33	833 (5, 74)	1 111 (7, 66)	-	107 (0, 74)	38,0 (66,5)
34	833 (5, 74)	1 080 (7, 45)	-	93 (0, 64)	34,8 (60,9)
35	932 (6, 43)	-	916 (6, 32)	16 (0, 11)	-
36	839 (5, 78)	-	635 (4, 38)	198 (1, 37)	-
37	687 (4, 74)	-	799 (5, 51)	16 (0, 11)	3,1 (5, 4)
38	632 (4, 36)	-	869 (5, 99)	3 (0, 02)	4,6 (8, 05)
39	735 (5, 07)	-	763 (5, 26)	33 (0, 23)	2,9 (5, 1)
40	811 (5, 59)	-	698 (4, 81)	44 (0, 30)	3,5 (6, 1)
41	856 (5, 90)	-	730 (5, 03)	103 (0, 71)	6,1 (10, 7)

## Beispiele 42–44

**[0180]** Diese Beispiele zeigen die Nützlichkeit von Klebezusammensetzungen, welche Mischungen von funktionellen  $\alpha$ -Methylstyrol-Oligomeren enthalten.

## Initiatorkomponente (Teil A)

**[0181]** Die Initiatorkomponente I-H der Beispiele 28–41 wurde als Initiatorkomponente für die Beispiele 42–44 verwendet.

## Polymerisierbare Komponente (Teil B)

**[0182]** Drei polymerisierbare Komponenten wurden gemäß der Prozedur von Beispiel 1 hergestellt, außer dass HPAh anstelle von SucAnh verwendet wurde. Die Komponenten und Mengen sind in der Tabelle 20 angeführt.

## Klebezusammensetzungen (Beispiele 42–44)

**[0183]** Drei Klebezusammensetzungen wurden gemäß der Prozedur von Beispiel 1 unter Verwendung der Teile A und B, wie unten in Tabelle 20 skizziert, hergestellt.

Tabelle 20

Bsp. Nr.	Klebezusammensetzung				
	Teil A	Teil B			
		Oligomer und Amt., Gramm	Oligomer und Amt., Gramm	Monomer- mischung A, Gramm	NKEster, Gramm
42	I-H	B, 0,93	E, 1,85	44,70	2,13 0,38
43	I-H	C, 6,09	-	41,40	2,13 0,38
44	I-H	C, 7,74	-	39,75	2,13 0,38

**[0184]** Teil A und Teil B wurden wie in Beispiel 1 verpackt. Teil A wurde mit Teil B durch gleichzeitige Extrusion wie in Beispiel 1 vereinigt.

**[0185]** Die Klebezusammensetzung wurde bezüglich der Überlappungsscherfestigkeit, Topfzeit und Rate der Festigkeitszunahme gemäß den oben hierin skizzierten Testverfahren getestet. In allen Fällen war die Offenzeit beim Topfzeit-Testverfahren 10 Minuten und lag die Härtungszeit beim Testverfahren zur Bestimmung der Rate der Festigkeitszunahme bei 2 Stunden. Die Testergebnisse sind in Tabelle 21 angeführt.

Tabelle 21

Bsp. Nr.	Überlappungsscher- festigkeit, psi (MPa)		Topfzeit, psi (MPa)	Rate der Festigkeits- zunahme, psi (MPa)	T-Schäl- Festigkeit, piw (N/cm)
	HDPE	PP			
42	821 (5,66)	1 017 (7,01)	906 (6,25)	-	2,0 (3,5)
43	828 (5,71)	1 097 (7,56)	446 (3,08)	56 (0,39)	32,1 (56,2)
44	820	993	341	60 (0,41)	31,5 (55,2)
	(5,56)	(6,85)	(2,35)		

## Beispiele 45–49

**[0186]** Diese Beispiele zeigen die Nützlichkeit von Klebezusammensetzungen, die nicht-oligomere vinylaromatische Verbindungen anstelle von funktionellen  $\alpha$ -Methylstyrol-Oligomeren enthalten.

## Initiatorkomponente (Teil A)

**[0187]** Die Initiatorkomponente I-b vom Vergleichsbeispiel C7 wurde als Initiatorkomponente für die Beispiele 45–49 verwendet.

## Polymerisierbare Komponente (Teil B)

**[0188]** Fünf polymerisierbare Komponenten wurden gemäß der Prozedur von Beispiel 1 und den Komponenten und Mengen, wie in Tabelle 22 aufgelistet, hergestellt. Die nicht-oligomere vinylaromatische Verbindung, welche in den Beispielen 45–47 verwendet wurde, war 1,3-DIB, und in den Beispielen 48–49  $\alpha$ -MeSty.

## Klebezusammensetzungen (Beispiele 45–49)

**[0189]** Fünf Klebezusammensetzungen wurden gemäß der Prozedur von Beispiel 1 unter Verwendung der Teile A und B, wie unten in Tabelle 22 skizziert, hergestellt.

**[0190]** Teil A und Teil B wurden wie in Beispiel 1 verpackt. Teil A wurde mit Teil B durch gleichzeitige Extrusion wie in Beispiel 1 vereinigt.

Tabelle 22

Bsp. Nr.	Klebezusammensetzung				
	Teil A	Teil B			
	Nichtoligomere vinylaromatische Verbind. und Amt., Gramm	Monomer- mischung A, Gramm	NKEster, Gramm	HPAnh, Gramm	
45	I-b 1,3-DIB, 0,05	47,42	2,15	0,38	
46	I-b 1,3-DIB, 0,10	47,37	2,15	0,38	

47	I-b 1,3-DIB, 0,20	47,27	2,15	0,38
48	I-b α-MeSty, 0,05	43,14	2,15	0,38
49	I-b α-MeSty, 0,10	39,54	2,15	0,38

**[0191]** Die Klebezusammensetzung wurde bezüglich der Überlappungsscherfestigkeit, Topfzeit und Rate der Festigkeitszunahme gemäß den oben hierin skizzierten Testverfahren getestet. In allen Fällen war die Offenzeit beim Topfzeit-Testverfahren 10 Minuten und lag die Härtungszeit beim Testverfahren zur Bestimmung der Rate der Festigkeitszunahme bei 2 Stunden. Die Testergebnisse sind in Tabelle 23 angeführt.

Tabelle 23

Bsp. Nr.	Überlappungsscher- festigkeit, psi (MPa)		Topfzeit, psi (MPa)	Rate der Festigkeits- zunahme, psi (MPa)	T-Schäl- Festigkeit, piw (N/cm)
	HDPE	PP			
45	876 (6,04)	750 (5,17)	803 (5,54)	25 (0,17)	4,6 (8,1)
46	898 (6,19)	910 (6,27)	910 (6,27)	13 (0,09)	7,8 (13,7)
47	847 (5,84)	853 (5,88)	903 (6,23)	8 (0,06)	6,2 (10,9)
48	962 (6,63)	894 (6,16)	422 (2,91)	5 (0,03)	10,1 (17,7)
49	959 (6,61)	596 (4,11)	481 (3,32)	2 (0,01)	9,4 (16,5)

## Beispiele 50–51

**[0192]** Diese Beispiele zeigen die Nützlichkeit von Klebezusammensetzungen, welche nicht-oligomere vinylaromatische Verbindungen (1,3-DIB) anstelle von funktionellen  $\alpha$ -Methylstyrol-Oligomeren und ein oligomeseres Methacrylat (SR252) enthalten.

## Initiatorkomponente (Teil A)

**[0193]** Die Initiatorkomponente I-b vom Vergleichsbeispiel C7 wurde als Initiatorkomponente für die Beispiele 50–51 verwendet.

## Polymerisierbare Komponente (Teil B)

**[0194]** Zwei polymerisierbare Komponenten wurden gemäß der Prozedur von Beispiel 1 und mit den Komponenten und Mengen von Tabelle 24 hergestellt.

## Klebezusammensetzungen (Beispiele 50–51)

**[0195]** Fünf Klebezusammensetzungen wurden gemäß der Prozedur von Beispiel 1 unter Verwendung der Teile A und B, wie unten in der Tabelle 24 skizziert, hergestellt.

**[0196]** Teil A und Teil B wurden wie in Beispiel 1 verpackt. Teil A wurde mit Teil B durch gleichzeitige Extrusion wie in Beispiel 1 vereinigt.

Tabelle 24

Bsp. Nr.	Klebezusammensetzung					
	Teil A	Teil B				
		1, 3 -DIB, Gramm	SR252, Gramm	Monomer- mischung A , Gramm	NKEster, Gramm	HPAnh, Gramm
50	I -b	0, 10	2, 69	44, 70	2, 13	0, 38
51	I -b	0, 10	5, 50	41, 89	2, 13	0, 38

**[0197]** Die Klebezusammensetzung wurde bezüglich der Überlappungsscherfestigkeit, Topfzeit und Rate der Festigkeitszunahme gemäß den hierin oben skizzierten Testverfahren getestet. In allen Fällen lag die Härtungszeit beim Testverfahren zur Bestimmung der Rate der Festigkeitszunahme bei 2 Stunden. Die Testergebnisse sind in der Tabelle 25 angeführt.

Tabelle 25

Bsp. Nr.	Überlappungsscherfestigkeit, psi (MPa)		Topfzeit, psi (MPa)		Rate der Festigkeitszunahme, psi (MPa)	T-Schäl-Festigkeit, piw (N/cm)
	HDPE	PP	Verklebung nach 10 Minuten	Verklebung nach 5 Minuten		
50	752 (5,18)	1 015 (7,00)	906 (6,25)	971 (6,69)	11 (0,08)	3.4 (6.0)
51	801 (5,52)	940 (6,48)	587 (4,05)	905 (6,24)	16 (0,11)	12.2 (21.4)

## Beispiele 52–54

**[0198]** Diese Beispiele zeigen die Nützlichkeit von Klebezusammensetzungen, die eine nicht-oligomere vinylaromatische funktionelle Verbindung (4-tBSty) anstelle von funktionellen  $\alpha$ -Methylstyrol-Oligomeren und ein oligomeres Acrylat enthalten (SR344, SR9035 oder CN972).

## Initiatorkomponente (Teil A)

**[0199]** Die Initiatorkomponente I-b vom Vergleichsbeispiel C7 wurde als Initiatorkomponente für die Beispiele 52–54 verwendet.

## Polymerisierbare Komponente (Teil B)

**[0200]** Eine Monomermischung B wurde gemäß der Prozedur von Beispiel 1 unter Verwendung von 195,00 Gramm THFMA, 65,00 Gramm EHMA, 115,00 Gramm B360, 25,00 Gramm W1600, 25,00 Gramm 4-tBSty, 21,25 Gramm NKEster und 3,75 Gramm HPAh hergestellt.

**[0201]** Drei polymerisierbare Komponenten wurden gemäß der Prozedur von Beispiel 1 unter Verwendung der Komponenten und Mengen, wie sie in Tabelle 26 angeführt sind, hergestellt.

## Klebezusammensetzungen (Beispiele 52–54)

**[0202]** Fünf Klebezusammensetzungen wurden hergestellt gemäß der Prozedur von Beispiel 1 unter Verwendung der Teile A und B, wie unten in Tabelle 26 skizziert.

**[0203]** Teil A und Teil B wurden wie in Beispiel 1 verpackt. Teil A wurde mit Teil B unter gleichzeitiger Extrusion wie in Beispiel 1 vereinigt.

Tabelle 26

Bsp. Nr.	Klebezusammensetzung		
	Teil A	Teil B	
		Oligomer (meth) acrylat und Amt., Gramm	Monomer- mischung B, Gramm
52	I - b	SR344, 5,00	45,00
53	I - b	SR9035, 5,00	45,00
54	I - b	CN972, 5,00	45,00

**[0204]** Die Klebezusammensetzung wurde bezüglich der Überlappungsscherfestigkeit, Topfzeit und Rate der Festigkeitszunahme gemäß den hierin oben skizzierten Testverfahren getestet. In allen Fällen lag die Härtungszeit beim Testverfahren zur Bestimmung der Rate der Festigkeitszunahme bei 2 Stunden. Die Testergebnisse sind in der Tabelle 27 angeführt.

Tabelle 27

Bsp. Nr.	Topfzeit, psi (MPa)	Rate der Festigkeitszunahme, psi (MPa)	T-Schäl- Festigkeit, piw (N/cm)
	Verklebung nach 5 Minuten	Verklebung nach 10 Minuten	
52	937 (6,46)	722 (4,98)	6 (0,04)
53	776 (5,35)	572 (3,94)	11 (0,08)
54	856 (5,90)	675 (4,65)	9 (0,06)

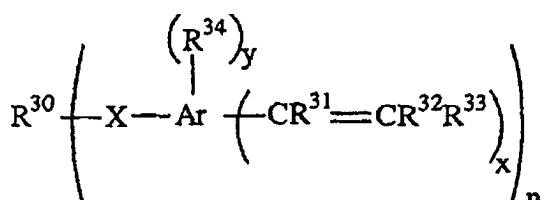
**[0205]** Es versteht sich, dass die obige Beschreibung veranschaulichend und nicht beschränkend gedacht ist.

**[0206]** Verschiedene Modifikationen und Abänderungen dieser Erfindung werden den im Fachbereich Erfahrenen aus der vorgehenden Beschreibung ersichtlich, ohne dass vom Umfang dieser Erfindung abgewichen wird, und es versteht sich, dass diese Erfindung nicht in unangemessener Weise auf die hierin dargestellten veranschaulichenden Ausführungsformen beschränkt ist.

### Patentansprüche

1. Klebezusammensetzung, umfassend:

- (i) ein Organoboran;
- (ii) mindestens ein polymerisierbares Monomer; und
- (iii) eine vinylaromatische Verbindung gemäß der allgemeinen Formel (1);



(1)

wobei:

n eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 oder größer ist;

x eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 oder größer ist;

y eine ganze Zahl mit einem Wert von 0 oder größer ist;

Ar eine substituierte Arylgruppe ist;

$R^{31}$ ,  $R^{32}$  und  $R^{33}$  unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe, die aus Wasserstoff, Alkyl, Aryl und Halogen besteht;

$R^{34}$  eine organische Gruppe ist, wobei jedes  $R^{34}$  unabhängig voneinander aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Alkyl, Alkoxy, Alkanoyl, Alkanoyloxy, Aryloxy, Aroyloxy und Halogen besteht;

$X$  eine zweiwertige organische Gruppe oder eine kovalente Bindung ist;

$R^{30}$  eine organische Gruppe ist; wobei das gesamte Molekulargewicht von jedem  $X$  plus  $R^{30}$  100 oder mehr ist.

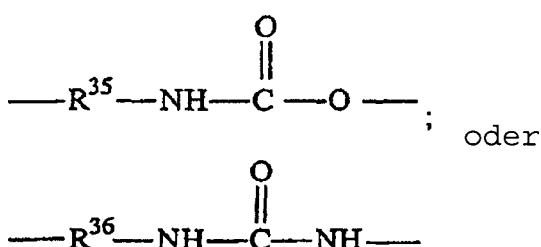
2. Klebezusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei Ar aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus einem substituiertem Benzolring mit der Formel  $C_6H_{5-x-y}$  oder einem substituierten Naphthalinring mit der Formel  $C_{10}H_{7-x-y}$  besteht.

3. Klebezusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei  $n$  2 oder größer ist.

4. Klebezusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei  $R^{31}$  Wasserstoff oder eine Methylgruppe ist,  $R^{32}$  und  $R^{33}$  Wasserstoff sind und  $y$  0 ist.

5. Klebezusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei  $X$  eine funktionelle Harnstoff- oder Urethangruppe enthält.

6. Klebezusammensetzung gemäß Anspruch 5, wobei  $X$



ist;

wobei  $R^{35}$  und  $R^{36}$  zweiwertige organische Verknüpfungsgruppen mit 1–10 Kohlenstoffatomen sind, und wobei mindestens eines von  $R^{35}$  und  $R^{36}$  an Ar in der Formel (1) gebunden ist.

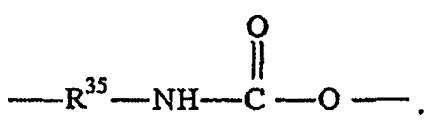
7. Klebezusammensetzung gemäß Anspruch 6, wobei  $n$  im Bereich von 1–3 liegt;

Ar ein substituierter Benzolring mit der Formel  $C_6H_{5-x-y}$  ist;

$R^{31}$  eine Methylgruppe ist;

$R^{32}$  und  $R^{33}$  Wasserstoff sind;

$X$



ist, wobei  $R^{35}$  eine zweiwertige organische Verknüpfungsgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist;

$R^{30}$  ein Polyesterpolymer mit einem Molekulargewicht

im Bereich von etwa 300–1 000 ist;

$x$  1 ist; und

$y$  0 ist.

8. Klebezusammensetzung gemäß Anspruch 6, wobei

$n$  im Bereich von 1–3 liegt;

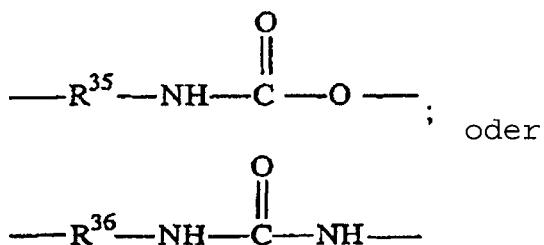
Ar ein substituierter Benzolring mit der Formel

$C_6H_{5-x-y}$  ist;

$R^{31}$  eine Methylgruppe ist;

$R^{32}$  und  $R^{33}$  Wasserstoff sind;

$X$



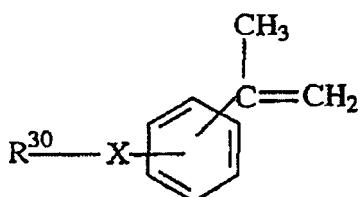
ist;  
 wobei  $\text{R}^{35}$  und  $\text{R}^{36}$  zweiwertige organische Verknüpfungsgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen sind;  
 $\text{R}^{30}$  ein Polyetherpolymer mit einem Molekulargewicht im Bereich von etwa 500–3 000 ist;  
 $x$  1 ist; und  
 $y$  0 ist.

9. Klebezusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei  $\text{R}^{30}$  ein Oligomer oder ein Polymer ist.

10. Klebezusammensetzung gemäß Anspruch 9, wobei  $\text{R}^{30}$  ein Polymer ist, das aus der aus Polyolefinen, Polyethern und Polyestern bestehenden Gruppe ausgewählt ist.

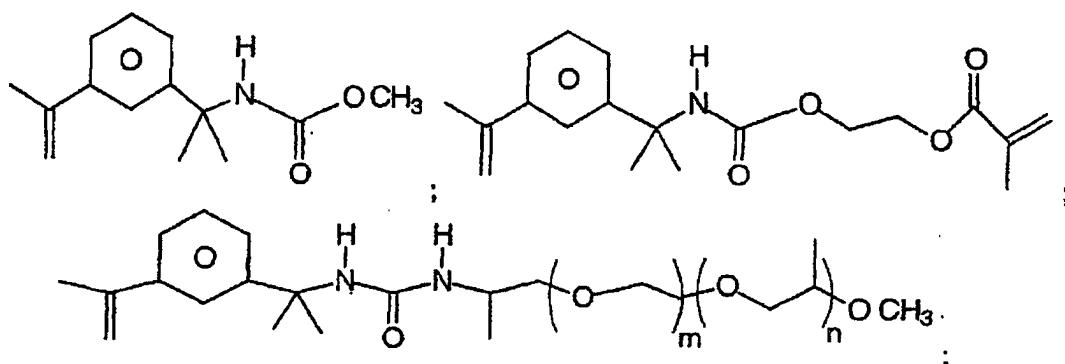
11. Klebezusammensetzung gemäß Anspruch 10, wobei das Molekulargewicht von  $\text{R}^{30}$  im Bereich von etwa 300 bis 3 000 liegt.

12. Klebezusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei die vinylaromatische Verbindung die Formel besitzt:



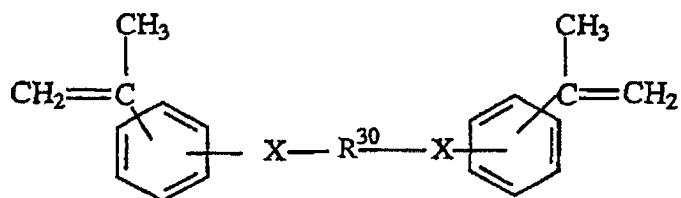
wobei  $\text{X}$  eine zweiwertige organische Gruppe oder eine kovalente Bindung ist; und  
 $\text{R}^{30}$  eine organische Gruppe ist;  
 wobei das gesamte Molekulargewicht von  $\text{X}$  plus  $\text{R}^{30}$  100 oder größer ist.

13. Klebezusammensetzung gemäß Anspruch 12, wobei die vinylaromatische Verbindung der Formel (1) eine monofunktionelle vinylaromatische Verbindung ist, die aus der Gruppe ausgewählt ist, welche aus folgendem besteht:



und  
 wobei  $m$  im Bereich von etwa 0 bis 50 liegt;  
 und  
 $n$  im Bereich von etwa 0 bis 48 liegt.

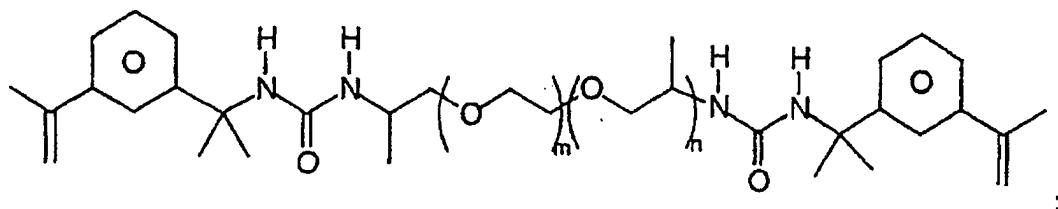
14. Klebezusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei die vinylaromatische Verbindung die Formel:



besitzt, wobei X eine zweiwertige organische Gruppe oder eine kovalente Bindung ist; und R<sup>30</sup> eine organische Gruppe ist;

wobei das gesamte Molekulargewicht von jedem X plus R<sup>30</sup> 100 oder mehr ist.

15. Klebezusammensetzung gemäß Anspruch 14, wobei die vinylaromatische Verbindung der Formel (1) eine difunktionelle vinylaromatische Verbindung ist, die ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus:

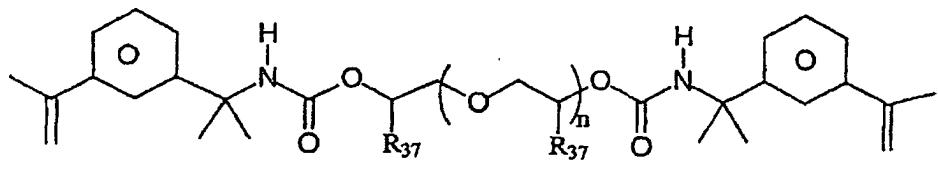


wobei m im Bereich von etwa 0 bis 50 liegt;

und

n im Bereich von etwa 0 bis 50 liegt;

und

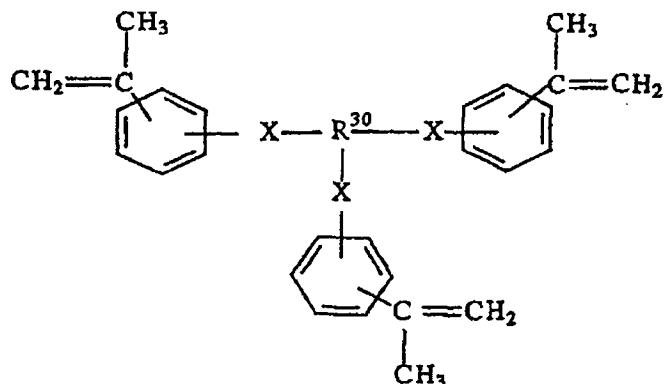


wobei n im Bereich von etwa 0 bis 140 liegt;

und

R<sub>37</sub> Methyl oder Wasserstoff ist.

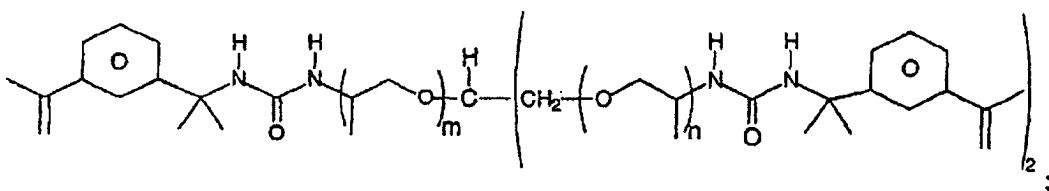
16. Klebezusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei die vinylaromatische Verbindung die Formel:



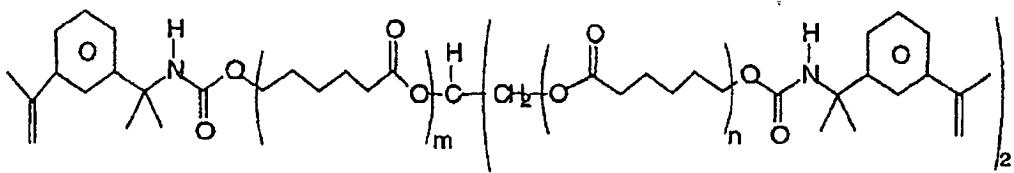
aufweist, wobei X eine zweiwertige organische Gruppe oder eine kovalente Bindung ist; und R<sup>30</sup> eine organische Gruppe ist;

wobei das gesamte Molekulargewicht von jedem X plus R<sup>30</sup> 100 oder mehr beträgt.

17. Klebezusammensetzung gemäß Anspruch 16, wobei die vinylaromatische Verbindung der Formel (1) eine trifunktionelle vinylaromatische Verbindung ist, die aus der Gruppe ausgewählt ist, welche aus folgendem besteht:



wobei (n + m) im Bereich von etwa 5 bis 85 liegt; und



wobei (n + m) im Bereich von etwa 2 bis 18 liegt.

18. Klebezusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei die Klebezusammensetzung umfasst: 0,003 bis 1,5 Gew.-% Bor in Form eines Organoborans; 25 bis 95 Gew.-% polymerisierbares Monomer; und 5 bis 25 Gew.-% vinylaromatische Verbindung gemäß der allgemeinen Formel (1).

19. Klebezusammensetzung gemäß Anspruch 1, ferner einen Dekomplexer enthaltend.

20. Klebezusammensetzung gemäß Anspruch 19, wobei das Organoboran mit einem komplexierenden Mittel komplexiert ist, welches aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Aminen, Aminen, Hydroxiden, Alkoxiden und Kombinationen davon besteht.

21. Klebezusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei das mindestens eine polymerisierbare Monomer aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus (Meth)acrylaten, Säureamiden und Mischungen davon ausgewählt ist.

22. Klebezusammensetzung gemäß Anspruch 21, wobei das mindestens eine polymerisierbare Monomer aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus (Meth)acrylestern von einwertigen Alkoholen und (Meth)acrylsäureestern von mehrwertigen Alkoholen besteht.

23. Klebezusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei die Klebezusammensetzung mindestens 90% oder mehr Überlappungsscherfestigkeit bei 10 Minuten Offenhaltezeit beibehält.

24. Klebezusammensetzung gemäß Anspruch 1, ferner enthaltend ein Kern-Hüllen-Polymer.

25. Klebezusammensetzung gemäß Anspruch 1, ferner enthaltend ein reaktives Verdünnungsmittel.

26. Klebezusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei die Klebezusammensetzung eine reaktive, härtbare Zwei-Komponenten-Klebezusammensetzung ist, umfassend:

(a) eine erste Komponente, umfassend:

ein Organoboran;

(b) eine zweite Komponente, umfassend:

ein polymerisierbares Monomer;

wobei mindestens eines von der ersten Komponente oder der zweiten Komponente ferner eine vinylaromatische Verbindung gemäß der allgemeinen Formel (1) enthält.

27. Klebezusammensetzung gemäß Anspruch 26, wobei die erste Komponente und die zweite Komponente in einem ganzzahligen Verhältnis von etwa 1:10 bis etwa 1:1 kombiniert sind.

28. Klebezusammensetzung gemäß Anspruch 26, wobei das Organoboran mit einem Amin komplexiert ist und die zweite Komponente ferner einen Dekomplexer umfasst.

29. Klebezusammensetzung gemäß Anspruch 26, wobei die erste Komponente ferner eine vinylaromatische Verbindung gemäß der allgemeinen Formel (1) enthält.

30. Verklebter Verbundstoff, umfassend ein erstes Substrat und ein zweites Substrat, die miteinander durch eine Schicht einer gehärteten Klebezusammensetzung gemäß Anspruch 1 adhäsiv verklebt sind.

31. Verklebter Verbundstoff gemäß Anspruch 30, wobei mindestens eines von dem ersten und dem zweiten Substrat ein polymeres Material mit niedriger Oberflächenenergie ist.

32. Verklebter Verbundstoff gemäß Anspruch 31, wobei das erste und das zweite Substrat jeweils unabhängig voneinander aus polymeren Materialien mit niedriger Oberflächenenergie ausgewählt sind.

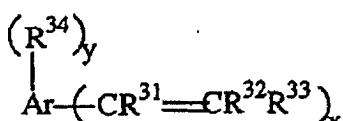
33. Verklebter Verbundstoff gemäß Anspruch 31, wobei mindestens eines von dem ersten und zweiten Substrat aus der Gruppe ausgewählt ist, welches aus Polyethylen, Polypropylen und Polytetrafluorethylen besteht.

34. Verklebter Verbundstoff gemäß Anspruch 32, wobei das erste und das zweite Substrat jeweils unabhängig voneinander aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Polyethylen, Polypropylen und Polytetrafluorethylen besteht.

35. Verklebter Verbundstoff gemäß Anspruch 30, wobei der verklebte Verbundstoff einen Winkel-schäl-Wert, gemessen in Übereinstimmung mit dem T-Schäl-Testverfahren, von etwa 17,5 N/cm oder mehr besitzt.

36. Klebezusammensetzung, umfassend:

- (i) ein Organoboran;
- (ii) mindestens ein polymerisierbares Monomer; und
- (iii) eine vinylaromatische Verbindung gemäß der allgemeinen Formel (2);



(2)

wobei:

x eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 oder mehr ist;

y eine ganze Zahl mit einem Wert von 0 oder mehr ist;

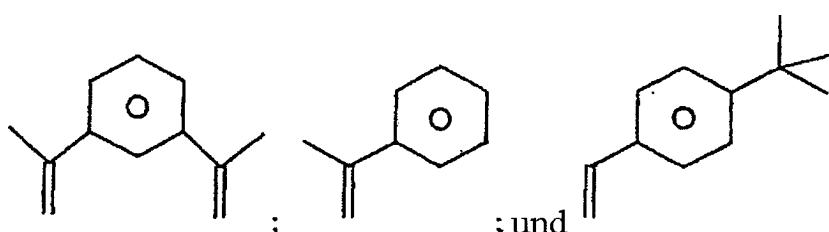
Ar eine substituierte Arylgruppe ist;

R<sup>31</sup> aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Alkyl, Aryl und Halogen besteht;

R<sup>32</sup> und R<sup>33</sup> unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe, die aus Wasserstoff, Alkyl, Aryl und Halogen besteht; und

R<sup>34</sup> eine organische Gruppe ist, wobei jedes R<sup>34</sup> unabhängig voneinander aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Alkyl, Alkoxy, Alkanoyl, Alkanoyloxy, Aryloxy, Aroyl, Aroyloxy und Halogen besteht.

37. Klebezusammensetzung gemäß Anspruch 36, wobei die vinylaromatische Verbindung aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus folgendem besteht:

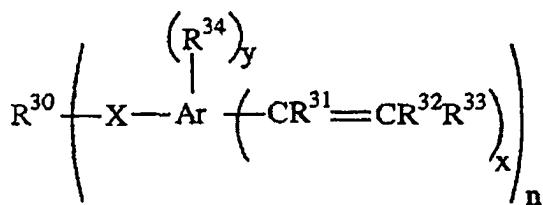


38. Klebezusammensetzung gemäß Anspruch 36, wobei die vinylaromatische Verbindung etwa 5 Gew.-% oder mehr der Klebezusammensetzung ausmacht.

39. Klebezusammensetzung gemäß Anspruch 36, ferner ein oligomeres (Meth)acrylat umfassend.

40. Polymerisations-Initiatorsystem, umfassend:

- (i) ein Organoboran; und
- (ii) eine vinylaromatische Verbindung gemäß der allgemeinen Formel (1);



(1)

wobei:

n eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 oder größer ist;

x eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 oder größer ist;

y eine ganze Zahl mit einem Wert von 0 oder größer ist;

Ar eine substituierte Arylgruppe ist;

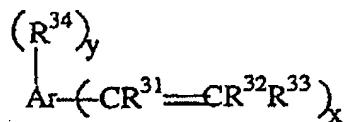
R<sup>31</sup> aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Alkyl, Aryl und Halogen besteht;R<sup>32</sup> und R<sup>33</sup> unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe, die aus Wasserstoff, Alkyl, Aryl und Halogen besteht;R<sup>34</sup> eine organische Gruppe ist, wobei jedes R<sup>34</sup> unabhängig voneinander aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Alkyl, Alkoxy, Alkanoyl, Alkanoyloxy, Aryloxy, Aroyl, Aroyloxy und Halogen besteht;

X eine zweiwertige organische Gruppe oder eine kovalente Bindung ist; und

R<sup>30</sup> eine organische Gruppe ist;wobei das gesamte Molekulargewicht von jedem X plus R<sup>30</sup> 100 oder mehr ist.

41. Polymerisations-Initiatorsystem, umfassend:

- (i) ein Organoboran; und
- (ii) eine vinylaromatische Verbindung gemäß der allgemeinen Formel (2);



(2)

wobei:

x eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 oder mehr ist;

y eine ganze Zahl mit einem Wert von 0 oder mehr ist;

Ar eine substituierte Arylgruppe ist;

R<sup>31</sup> aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Alkyl, Aryl und Halogen besteht;R<sup>32</sup> und R<sup>33</sup> unabhängig voneinander aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Wasserstoff, Alkyl, Aryl und Halogen besteht; undR<sup>34</sup> unabhängig aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Alkyl, Alkoxy, Alkanoyl, Alkanoyloxy, Aryloxy, Aroyl, Aroyloxy und Halogen besteht.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen