

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
16. März 2006 (16.03.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/027387 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09J 7/00, 11/06, C08G 18/62, 18/08, B05D 1/28, 1/26, 5/10
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/054506
- (22) Internationales Anmeldedatum:
9. September 2005 (09.09.2005)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2004 044 086.7
9. September 2004 (09.09.2004) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): TESA AG [DE/DE]; Kst. 9500 - Bf. 645, Quickbornstrasse 24, 20253 Hamburg (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ZÖLLNER, Stephan [DE/DE]; Osterkamp 11, 22043 Hamburg (DE). HANSEN, Sven [DE/DE]; Bahrenfelder Strasse 127, 22765 Hamburg (DE). BRANDES, Kay [DE/DE]; Barmstedter Strasse 1000, 24568 Kaltenkirchen-Moorkaten (DE). SPEER, Jörg [DE/DE]; Eken 1c, 25563 Wrist (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: TESA AG; Kst. 9500 - Bf. 645, Quickbornstrasse 24, 20253 Hamburg (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING AN ADHESIVE STRIP COMPRISING A THERMALLY CROSS-LINKED ACRYLATE HOT-MELT ADHESIVE LAYER

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES KLEBBANDES MIT THERMISCH VERNETZTER ACRYLATSCHMELZKLEBER-SCHICHT

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing an adhesive strip comprising an acrylate hot-melt self-adhesive layer which is cross-linked on a single side or on both sides. According to said method, a cross-linking agent is added, in the melt, to a polyacrylate copolymer (polyacrylate) based on acrylic acid esters and/or methacrylic acid esters, and the polyacrylate provided with the cross-linking agent is transferred to a coating unit and applied to a strip-type layer. Once applied, it is homogeneously cross-linked. The cross-linking agent is a thermal cross-linking agent and part of the acrylic acid esters and/or methacrylic acid esters contains primary hydroxy groups and is preferably added in an extruder.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung eines Klebbandes mit ein- oder beidseitiger vernetzter Acrylatschmelzhaftkleber-Schicht, bei welchem in der Schmelze zu einem Polyacrylatcopolymer („Polyacrylat“) auf Basis von Acrylsäureestern und/oder Methacrylsäureestern ein Vernetzer zugesetzt wird, das mit dem Vernetzer versehene Polyacrylat zu einer Beschichtungseinheit gefördert wird und dort auf eine bahnförmige Schicht aufgebracht wird und nach der Aufbringung homogen vernetzt wird, wobei der Vernetzer ein thermischer Vernetzer ist und ein Teil der Acrylsäureester und/oder Methacrylsäure-ester primäre Hydroxygruppen enthält und bevorzugt in einem Extruder zugesetzt wird.

WO 2006/027387 A1

**tesa Aktiengesellschaft
Hamburg**

5

Beschreibung

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES KLEBBANDES MIT THERMISCH
VERNETZTER ACRYLATSCHMELZKLEBER-SCHICHT

10

Die Erfindung betrifft durch thermische Behandlung vernetzte Polyacrylate, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Anwendung.

15

Der technologische Prozess zur Herstellung von Haftklebmassen entwickelt sich immer weiter. In der Industrie sind Heißschmelzverfahren (Hotmeltverfahren) mit lösungsmittelfreier Beschichtungstechnik zur Herstellung von Haftklebmassen von anwachsender Bedeutung. Diese Entwicklung wird durch immer größer werdende Umweltauflagen und steigende Preise für Lösemittel weiter forciert. Daher möchte man Lösungsmittel so weit wie möglich aus dem Fertigungsprozeß für Haftklebebänder eliminieren. Die Einführung der Hotmelt-Technologie stellt wachsende Anforderungen an die Klebmassen. Insbesondere Acrylathaftklebmassen werden sehr intensiv auf Verbesserungen hin untersucht. Für hochwertige industrielle Anwendungen werden Polyacrylate bevorzugt, da diese transparent und witterungsstabil sind. Neben diesen Vorteilen müssen die Acrylathaftklebmassen aber auch hohen Anforderungen im Bereich der Scherfestigkeit gerecht werden. Dies wird durch Polyacrylate mit hohem Molekulargewicht, hoher Polarität und anschließender effizienter Vernetzung erreicht. Eine effiziente Vernetzung wird im einfachsten Fall durch Metall-Chelate erreicht, die bei höheren Temperaturen mit Carbonsäurefunktionen reagieren und somit die Acrylathaftklebmasse vernetzen. Diese Methode ist Stand der Technik für lösungsmittelhaltige Haftklebmassen.

30

Für Hotmeltprozesse ist die Elektronenstrahlhärtung (ES-Härtung oder ESH) bevorzugt, da hiermit auch größere Schichtdicken vernetzt werden können. Für die Elektronenstrahlhärtung wird keine thermische Energie benötigt, und die Vernetzung verläuft in relativ kurzer Zeit.

35

Die ersten ES-härtenden Polyacrylat-Hotmelts wurden in der DE 21 31 059 A1 beschrieben. Weitere ES-härtende Hotmelts wurden in der JP 05017726 entwickelt. In der US 5,194,55 wurde der Zusatz von N-tert.-Butylacrylamid als Monomer beschrieben, um die ES-Härtung zu forcieren.

5

Ein allgemeiner Nachteil der ESH ist die Trägerschädigung. Neben der Klebmasse wird auch das Trägermaterial oder das Trennpapier von den Elektronenstrahlen durchdrungen. Dadurch kommt es zu Schädigungen, die sich in Verfärbungen oder in hohen Abrollkräften für das Klebeband bemerkbar machen. Daher besteht der Bedarf für eine
10 den Träger schonende, aber auch effiziente Vernetzungsmethode für Schmelzhaftkleber.

Seit einiger Zeit sind UV-vernetzbare Schmelzhaftkleber kommerziell unter dem Handelsnamen acResin® erhältlich. Diese Massen lassen sich aufgrund ihres relativ niedrigen gewichtsmittleren Molekulargewichts (M_w ca. 200.000 – 300.000 g/mol) sehr gut
15 beschichten und anschließend durch UV-Bestrahlung vernetzen. Nachteilig sind allerdings die Inhomogenität der Vernetzung durch ein Dosisprofil, geringe Effizienz bei harzmodifizierten Acrylatmassen und die Schichtdickenbegrenzung auf deutlich unter 100 μ m, die einen Einsatz für wesentliche Bereiche industrieller Klebebänder ausschließen.

20 Es wird auch vorgeschlagen, reaktive Gruppen zu schützen und sie dann erst nach der Beschichtung durch einen Mechanismus in Gegenwart von Vernetzern wie multifunktionalen Isocyanaten oder Epoxiden freizusetzen und somit die Vernetzung durchzuführen. Als Beispiel für diese Art der Vernetzung, die durch UV-Initierung mit Hilfe eines Photoacidgenerators durchgeführt wird, ist die Anmeldung EP 1 127 907 A2 genannt. Nachteilig
25 an diesem Verfahren ist die Freisetzung der Schutzgruppe; in diesem konkreten Fall die Freisetzung gasförmigen Isobutens.

Eine direkte thermische Vernetzung von Acrylat-Hotmeltmassen, die NCO-reaktive Gruppen enthalten, wird in EP 0 752 435 A1 beschrieben. Die verwendeten blockierungsmittelfreien Isocyanate, insbesondere sterisch gehinderte und dimerisiertes Isocyanate,
30 benötigen sehr drastische Vernetzungsbedingungen, so dass eine sinnvolle technische Umsetzung nicht möglich ist.

Die in der EP 0 752 435 A1 beschriebene Vorgehensweise führt bei den Bedingungen, wie sie bei einer Verarbeitung aus der Schmelze herrschen, zu einer raschen, relativ weitgehenden Vernetzung, so dass eine Verarbeitung der Masse, insbesondere in Hinblick
35

auf eine Beschichtung von Trägermaterialien, schwierig ist. Insbesondere können keine sehr homogenen Klebstoffschichten erhalten werden, wie sie für viele technische Anwendungen von Klebebändern erforderlich sind.

5 Weiterhin ist die Verwendung von blockierten Isocyanaten Stand der Technik. Nachteilig an diesem Konzept ist die Freisetzung von Blockierungsgruppen bzw. Fragmenten, die einen negativen Effekt auf die klebtechnischen Eigenschaften haben. Ein Beispiel ist US 4.524.104. Hier werden Acrylatschmelzhaftkleber beschrieben, die mit blockierten Polyisocyanaten zusammen mit Cycloamidinen oder Salzen davon als Katalysator vernetzt
10 werden können. Bei diesem System können zum einen der notwendige Katalysator, vor allem aber das entstehende HCN, Phenol, Caprolactam oder dergleichen die Produkteigenschaften stark beeinträchtigen. Zudem sind auch bei diesem Konzept drastische Bedingungen zur Freisetzung der reaktiven Gruppen benötigen. Ein nennenswerter Produkteinsatz ist bislang nicht bekannt und erscheint zudem unattraktiv.

15

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur thermischen Vernetzung von Acrylatschmelzhaftklebern anzubieten. Insbesondere soll das Verfahren zur Herstellung eines Klebebandes, welches mindestens auf einer Seite mit einem thermisch vernetzten Acrylatschmelzhaftkleber ausgerüstet ist, geeignet sein. Dabei wird auf die Möglichkeit
20 zur Herstellung von möglichst gleichmäßigen und homogenen Schichten Wert gelegt. Das erfindungsgemäße Verfahren soll die Freisetzung von chemischen Verbindungen, die die klebtechnischen Eigenschaften verschlechtern, weitestgehend vermeiden.

25

Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren, bei welchem ein lösemittelfreies funktionalisiertes Acrylatcopolymer, welches nach Zudosieren eines thermisch reaktiven Vernetzers eine für das Compoundieren, Fördern und Beschichten ausreichend lange Verarbeitungszeit hat, bevorzugt mittels eines Walzenverfahrens auf eine bahnförmige Schicht eines weiteren Materials, insbesondere ein bandförmiges Trägermaterial oder eine Klebmassenschicht, beschichtet wird und welches nach der Beschichtung unter milden
30 Bedingungen nachvernetzt, bis eine für Haftklebebänder ausreichende Kohäsion erreicht wird.

35

Entsprechend betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Klebebandes, welches mindestens auf einer Seite mit einem thermisch vernetzten Acrylatschmelzhaftkleber ausgerüstet ist. Bei dem Verfahren wird einem Polyacrylatcopolymer (im fol-

genden einfach als „Polyacrylat“ bezeichnet) auf Basis von Acrylsäureestern und/oder Methacrylsäureestern in der Schmelze zumindest ein thermischer Vernetzer zugesetzt, wobei das mit dem Vernetzer versehene Polyacrylat zu einer Beschichtungseinheit gefördert wird, dort auf eine bahnförmige Schicht eines weiteren Materials, insbesondere

5 ein bandförmiges Trägermaterial oder eine Klebmassenschicht, beschichtet wird, und wobei die Vernetzung des Polyacrylats auf der bahnförmigen Schicht des weiteren Materials stattfindet. Erfindungsgemäß enthält ein Teil der Acrylsäureester und/oder Methacrylsäureester primäre Hydroxygruppen. Erfindungsgemäß bevorzugt wird der thermische Vernetzer in einem Extruder zugesetzt.

10

Als Klebebänder im erfindungsgemäßen Sinne sollen dabei alle ein- oder beidseitig mit Klebmasse beschichteten flächigen Trägergebilde verstanden werden, also neben klassischen Bändern auch Etiketten, Abschnitte, Stanzlinge, zweidimensional ausgedehnte Gebilde und dergleichen.

15

In einer sehr vorteilhaften Ausführungsform ist der zugesetzte thermische Vernetzer ein Isocyanat, bevorzugt ein trimerisiertes Isocyanat. In besonders bevorzugter Weise sind die trimerisierten Isocyanate aliphatische und/oder mit Aminen deaktivierte Isocyanate.

20

Geeignete Isocyanate sind insbesondere trimerisierte Derivate von MDI [4,4-Methylendi(phenylisocyanat)], HDI [Hexamethylendiisocyanat, 1,6-Hexylendiisocyanat] und/oder IPDI [Isophorondiisocyanat, 5-Isocyanato-1-isocyanatomethyl-1,3,3-trimethyl-cyclohexan], beispielsweise die Typen Desmodur® N3600 und XP2410 (jeweils BAYER AG: Aliphatische Polyisocyanate, niedrigviskose HDI-Trimerisate). Auch sehr gut

25 geeignet ist die oberflächendeaktivierte Dispersion von mikronisiertem trimerisiertem IPDI BUEJ 339®, jetzt HF9 ® (BAYER AG).

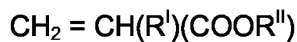
30

Grundsätzlich zur Vernetzung geeignet sind aber auch andere Isocyanate wie Desmodur VL 50 (Polyisocyanate am MDI-Basis, Bayer AG), Basonat F200WD (aliphatisches Polyisocyanate, BASF AG), Basonat HW100 (wasseremulgierbares polyfunktionelles Isocyanat auf HDI-Basis, BASF AG), Basonat HA 300 (allophanatmodifiziertes Polyisocyanat auf Isocyanurat. HDI-Basis, BASF) oder Bayhydur VPLS2150/1 (hydrophil modifiziertes IPDI, Bayer AG) wobei diese Aufzählung nicht abschließend ist.

Bei dem Verfahren wird einem Polyacrylatcopolymer (im folgenden einfach als „Polyacrylat“ bezeichnet) auf Basis von Acrylsäureestern und/oder Methacrylsäureestern ausgegangen, wobei zumindest ein Teil der Acrylsäureester und/oder Methacrylsäureester primäre Hydroxygruppen enthält. Der Anteil der primäre Hydroxygruppen enthaltenden Acryl- und/oder Methacrylsäureester beträgt in bevorzugter Vorgehensweise bis zu 25 Gew.-%, bezogen auf das Polyacrylat. Es kann außerdem von Vorteil sein, wenn das Polyacrylat zum Teil einpolymerisierte Acrylsäure aufweist.

Für das erfindungsgemäße Verfahren wird insbesondere vorzugsweise ein Polyacrylat eingesetzt, welches auf die folgende Eduktmischung, enthaltend Monomere der folgenden Zusammensetzung, zurückgeführt werden kann:

a1) Acrylsäureester und/oder Methacrylsäureester der folgenden Formel



wobei $\text{R}^I = \text{H}$ oder CH_3 und R^{II} eine Alkylkette mit 1 bis 20 C-Atomen ist, mit einem Anteil von 65 - 99 Gew.-%,

a2) Acrylate und/oder Methacrylate, deren Alkoholkomponente zumindest eine primäre Hydroxyl-Gruppe enthält, und/oder mit Acrylaten copolymerisierbare Vinylverbindungen, die zumindest eine primäre Hydroxyl-Gruppe enthalten, mit einem Anteil von 1 bis 20 Gew.-%,

a3) und, sofern sich die Anteile von a1) und a2) nicht zu 100 Gew.-% addieren, olefinisch ungesättigte Monomere mit funktionellen Gruppen, mit einem Anteil von 0 bis 15 Gew.-%.

Die Monomere werden bevorzugt dermaßen gewählt, dass die resultierenden Polymere bei Raumtemperatur als Haftklebmassen eingesetzt werden können, insbesondere derart, dass die resultierenden Polymere haftklebrige Eigenschaften entsprechend des „Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology“ von Donatas Satas (van Nostrand, New York 1989, Seite 444 - 514) besitzen.

Die Monomere werden bevorzugt dermaßen gewählt, dass die resultierenden Polymere eine Glasübergangstemperatur von $T_g \leq 25$ °C aufweisen, im Sinne einer dynamischen Glasübergangstemperatur für amorphe Systeme und der Schmelztemperatur für semikristalline Systeme verstanden, die durch dynamisch mechanische Analyse (DMA) bei geringen Frequenzen bestimmt werden können.

Zur Erzielung einer für Haftklebmassen bevorzugten Glasübergangstemperatur T_G der Polymere von $T_G \leq 25$ °C werden entsprechend dem vorstehend gesagten die Monomere sehr bevorzugt derart ausgesucht und die mengenmäßige Zusammensetzung der Monomermischung vorteilhaft derart gewählt, dass sich nach einer Gleichung (G1) in
 5 Analogie zur **Fox**-Gleichung (vgl. T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1 (1956) 123) der gewünschte T_G -Wert für das Polymer ergibt.

$$\frac{1}{T_G} = \sum_n \frac{w_n}{T_{G,n}} \quad (G1)$$

10 Hierin repräsentiert n die Laufzahl über die eingesetzten Monomere, w_n den Massenanteil des jeweiligen Monomers n (Gew.-%) und $T_{G,n}$ die jeweilige Glasübergangstemperatur des Homopolymers aus den jeweiligen Monomeren n in K.

In einer sehr bevorzugten Weise werden für a1) Acryl- oder Methacrylmomomere einge-
 15 setzt, die aus Acryl- und Methacrylsäureester mit Alkylgruppen aus 1 bis 20 C-Atomen bestehen, bevorzugt 4 bis 9 C-Atomen umfassen. Spezifische Beispiele, ohne sich durch diese Aufzählung einschränken zu wollen, sind Methacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, n-Pentylacrylat, n-Hexylacrylat, n-Heptylacrylat, n-Octylacrylat, n-Octylmethacrylat, n-Nonylacrylat, Laurylacrylat, Stearylacrylat,
 20 Behenylacrylat, und deren verzweigten Isomere, wie z.B. Isobutylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Isooctylacrylat, Isooctylmethacrylat. Weitere einzusetzende Verbindungsklassen für a1) sind monofunktionelle Acrylate bzw. Methacrylate von überbrückten Cycloalkylalkoholen, bestehend aus zumindestens 6 C-Atomen. Die Cycloalkylalkohole können auch substituiert sein, z.B. durch C-1-6-Alkylgruppen, Halogenatomen oder Cyanogruppen. Spezifische Beispiele sind Cyclohexylmethacrylate, Isobornylacrylat, Isobornylmethacrylate und 3,5-Dimethyladamantylacrylat.
 25

In einer sehr bevorzugten Vorgehensweise werden für a2) Monomere eingesetzt, die Hydroxylgruppen, sehr bevorzugt primäre Hydroxylgruppen enthalten. Beispiel für a2) sind Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxypropyl-
 30 methacrylat, 6-Hydroxyhexylmethacrylat, 4-Hydroxystyrol, Allyalkohol wobei diese Aufzählung nicht abschließend ist.

Monomere für a3) sind z.B. olefinisch ungesättigte Monomere mit funktionellen Gruppen wie

Carboxylsäuregruppen, Säureanhydridgruppen, Phosphonsäuregruppen, Amid- oder Imid- oder Aminogruppen, Isocyanatgruppen, Epoxygruppen oder Thiolgruppen. Beispiele für a3) sind Acrylsäure oder Methacrylsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Itaconsäure, Glyceridylmethacrylat, Glycerylmethacrylat, Vinyllessigsäure, β -Acryloyloxypropionsäure, Trichloracrylsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Aconitsäure, Acrylonitril Dimethylacrylsäure, N,N-Dialkylsubstituierte Amide, wie z.B. N,N-Dimethylacrylamid, N,N-Dimethylmethacrylamid, N-tert.-Butylacrylamid, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylactam, Dimethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat, N-Methylolmethacrylamid, N-(Butoxymethyl)methacrylamid, N-Methylolacrylamid, N-(Ethoxymethyl)acrylamid, N-Isopropylacrylamid, wobei diese Aufzählung nicht abschließend ist.

Für die erfindungsgemäße Weiterverarbeitung besonders geeignet sind die Polyacrylate, wenn sie durch Bulk-, Lösungs- oder Emulsionspolymerisation hergestellt werden und gegebenenfalls anschließend, insbesondere falls sie flüchtige Bestandteile einhalten, aufkonzentriert werden.

Die Polyacrylate haben in einer bevorzugten Vorgehensweise ein gewichtsmittleres Molekulargewicht M_w von mindestens 300.000 g/mol bis maximal 1.500.000 g/mol. Die Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes erfolgt über Größenausschlusschromatographie (GPC) oder Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisations-Massenspektrometrie (MALDI-MS). Die Polyacrylate enthalten mindestens ein Comonomer, welches eine oder mehrere primäre Hydroxygruppen enthält. Es kann notwendig sein, die Polymerisation in Gegenwart von Polymerisationsreglern wie Thiolen, Halogenverbindungen und insbesondere Alkoholen (Isopropanol) durchzuführen, um das gewünschte ein gewichtsmittlere Molekulargewicht M_w einzustellen.

Die Polymerisationszeit beträgt – je nach Umsatz und Temperatur – zwischen 2 und 72 Stunden.

Für das erfindungsgemäße Verfahren besonders geeignet sind auch Polyacrylate, die eine enge Molekulargewichtsverteilung (Polydispersität < 4) haben. Diese Massen sind bei relativ niedrigem Molekulargewicht nach dem Vernetzen besonders scherfest. Da im Vergleich zu einem normal verteilten Polyacrylat bei einem eng verteilten bei gleichem

Kohäsionsniveau ein niedrigeres Molekulargewicht erforderlich ist, reduzieren sich Viskosität und Prozesstemperaturen. Somit ermöglicht ein eng verteiltes Polyacrylate eine besonders lange Verarbeitungszeit.

Eng verteilte Polyacrylate können durch anionische Polymerisation oder durch kontrollierte radikalische Polymerisationsmethoden hergestellt werden, wobei letzteres besonders gut geeignet ist. Beispiele sind in US 6,765,078 B2 und DE 10036901 A1 bzw. US 2004/0092685 A1 beschrieben. Auch die Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) läßt sich in vorteilhafter Weise zur Synthese eng verteilter Polyacrylate einsetzen, wobei als Initiator bevorzugt monofunktionelle oder difunktionelle sekundäre oder tertiäre Halogenide und zur Abstraktion des(r) Halogenids(e) Cu-, Ni-, Fe-, Pd-, Pt-, Ru-, Os-, Rh-, Co-, Ir-, Ag- oder Au-Komplexe (EP 0 824 111 A1; EP 826 698 A1; EP 824 110 A1; EP 841 346 A1; EP 850 957 A1) eingesetzt werden. Die unterschiedlichen Möglichkeiten der ATRP sind ferner in den Schriften US 5,945,491 A, US 5,854,364 A und US 5,789,487 A beschrieben.

Optional können die üblichen klebrigmachenden Harze dem Polyacrylat in der Schmelze oder noch vor der Aufkonzentration in Lösung zugesetzt werden. Als zuzusetzende klebrigmachende Harze sind ausnahmslos alle vorbekannten und in der Literatur beschriebenen Klebharze einsetzbar. Genannt seien stellvertretend die Pinen-, Inden- und Kolophoniumharze, deren disproportionierte, hydrierte, polymerisierte, veresterte Derivate und Salze, die aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffharze, Terpenharze und Terpenphenolharze sowie C₅-, C₉- sowie andere Kohlenwasserstoffharze. Beliebige Kombinationen dieser und weiterer Harze können eingesetzt werden, um die Eigenschaften der resultierenden Klebmasse wunschgemäß einzustellen. Besonders vorteilhaft lassen sich alle mit dem entsprechenden Polyacrylat kompatiblen (löslichen) Harze einsetzen, insbesondere sei verwiesen auf alle aliphatischen, aromatischen, alkylaromatischen Kohlenwasserstoffharze, Kohlenwasserstoffharze auf Basis reiner Monomere, hydrierte Kohlenwasserstoffharze, funktionelle Kohlenwasserstoffharze sowie Naturharze. Ein bevorzugtes Terpenphenolharze ist beispielsweise Dertophene T 110, ein bevorzugtes hydriertes Kolophoniumderivat Foral 85.

Optional können auch pulver- und granulatformige Füllstoffe, Farbstoffe und Pigmente, besonders auch abrasive und verstärkende, wie z.B. Kreiden (CaCO₃) Titandioxide, Zinkoxide und Ruße auch zu hohen Anteilen, das heißt von 1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt Rezeptur, hervorragend in die Polyacrylatschmelze dosiert, homogen ein-

gearbeitet und am 2-Walzenauftragswerk beschichtet werden. Hier versagen oftmals die konventionellen Verfahren aufgrund der dann sehr hohen Viskosität des Gesamtcompounds.

5 Sehr bevorzugt können verschiedene Kreideformen als Füllstoff eingesetzt werden, wobei besonders bevorzugt Mikrosöhl-Kreide (Fa. Söhlde) eingesetzt wird. Bei bevorzugten Anteilen bis zu 30 Gew% verändern sich die klebtechnischen Eigenschaften (Scherfestigkeit bei RT, Sofortklebkraft auf Stahl und PE) durch den Füllstoffzusatz praktisch nicht.

10

Weiterhin können schwerentflammbare Füllstoffe, wie beispielsweise Ammoniumpolyphosphat, weiterhin elektrisch leitfähige Füllstoffe, wie beispielsweise Leitruß, Kohlenstofffasern und/oder silberbeschichtete Kugeln, weiterhin ferromagnetische Additive, wie beispielsweise Eisen-(III)-oxide, weiterhin Additive zur Herstellung geschäumter Schichten, wie beispielsweise Blähmittel, Glasvollkugeln, Glashohlkugeln, expandierbare Microballons, Alterungsschutzmitteln, Lichtschutzmitteln, Ozonschutzmitteln vor oder nach der Aufkonzentration des Polyacrylat zugegeben oder eincompoundiert werden.

15

Optional können die üblichen Weichmacher in Konzentrationen bis zu 5 Gew.-% zugesetzt werden. Als Weichmacher können z.B. niedermolekulare Polyacrylate, Phthalate, wasserlösliche Weichmacher, Weichharze, Phosphate oder Polyphosphate zudosiert werden.

20

Weiterhin optional kann das thermisch vernetzbare Acrylathotmelt auch mit anderen Polymeren geblendet bzw. abgemischt werden. Hierzu eignen sich Polymere auf Basis von Naturkautschuk, Synthetikautschuk, EVA, Siliconkautschuk, Acrylkautschuk, Polyvinylether.

25

Hierbei erweist sich als zweckmäßig, diese Polymere in granulierter oder andersartig zerkleinerter Form dem Acrylhotmelt vor Zugabe des thermischen Vernetzers zuzusetzen. Die Herstellung der Polymerblends erfolgt in einem Extruder, bevorzugt in einem Mehrwellenextruder oder in einem Planetwalzenmischer. Zur Stabilisierung der thermisch vernetzten Acrylathotmelts, insbesondere auch der Polymerblends aus thermische vernetzten Acrylathotmelt und anderen Polymeren kann es sinnvoll sein, das ausgeformte Material mit Elektronenbestrahlung geringer Dosen zu bestrahlen. Optional können zu

30

diesem Zweck dem Polyacrylat Vernetzungspromotoren wie di-, tri-, oder multifunktionelle Acrylat bzw. Polyester oder Urethanacrylat zugesetzt werden.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von vernetzten Polyacrylaten
5 werden die reaktiven Vernetzer dem zu vernetzenden Polyacrylat unter genauer Temperatur- und Zeitkontrolle zugesetzt wird. Die Masse wird zu einer Beschichtungseinheit gefördert und auf einen Träger übertragen, bevorzugt mittels 2-Walzen, Mehrwalzen- oder Düsenbeschichtung.

Die Zeit nach Zudosierung des Vernetzungssystems im Compoundieraggregat bis zum
10 Ausformen auf einen Träger wird als Verarbeitungszeit bezeichnet. Innerhalb dieser Zeit kann die nun vernetzende Haftklebmasse gelfrei und mit optisch gutem Strichbild beschichtet werden. Die Vernetzung erfolgt dann hauptsächlich nach der Beschichtung auf der Bahn unter milden Bedingungen, die weder Träger noch Liner schädigen.

15 Die Zugabe des thermischen Vernetzers zu dem Polyacrylat erfolgt in der Schmelze, bevorzugt unter genauer Temperatur- und Zeitkontrolle.

Die Zugabe und Einarbeitung des thermisch reaktiven Vernetzungssystems in die Polyacrylatmatrix erfolgt in erfinderischem Sinne besonders vorteilhaft in kontinuierlich arbeitenden Compoundierungsaggregaten. Diese Aggregate sind erfindungsgemäß so konzipiert,
20 piert, dass bei guter Durchmischung und gleichzeitig geringem Eintrag von Scherenergie eine kurze Verweilzeit der Masse nach der Dosierung des Vernetzungssystems gewährleistet wird. Vorzugsweise sind die Compoundierungsaggregate Doppelschnecken- und/oder Planetwalzenextruder. Dabei ist es besonders vorteilhaft, wenn die Spindeln des Extruders temperierbar und/oder kühlbar sind.

25 Die Zugabe der Vernetzer erfolgt an einer oder an mehreren Stellen der Aggregate, vorzugsweise in druckfreien Zonen. Günstig ist auch, wenn die thermisch reaktiven Vernetzersubstanzen fein verteilt dem Polyacrylat zugesetzt werden, beispielsweise als Aerosol, in feinen Tröpfchen oder verdünnt in einem geeigneten Verdünnungsmittel wie einem polymerverträglichen Weichmacher.

30 Bevorzugt geht man vor, indem man den thermischen Vernetzer, insbesondere das trimerisierte Isocyanat, zu 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere zu 0,2 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Polyacrylat, einsetzt.

Bei einer Weiterentwicklung des erfindungsgemäßen Verfahrens beträgt die Temperatur des Polyacrylats bei der Zugabe des thermischen Vernetzers zwischen 60 °C und 120 °C, besonders bevorzugt zwischen 70 °C und 100 °C.

5 Vorteilhaft beträgt der Restmonomergehalt im Polyacrylat bei Zugabe des thermischen Vernetzers nicht mehr als 1 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 0,3 Gew.-%, bezogen auf das Polyacrylat. Weiter vorteilhaft beträgt der Restlösemittelgehalt im Polyacrylat nach Aufkonzentration und bei Zugabe des thermischen Vernetzers nicht mehr als 1 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 0,3 Gew.-%, bezogen auf das Polyacrylat.

10

Das mit dem Vernetzer versehene Polyacrylat wird zu einer Beschichtungseinheit gefördert, besonders bevorzugt mit einem Extruder, noch mehr bevorzugt mit dem Compoundierungsextruder, in dem bereits der Vernetzer zugesetzt wurde und in dem ggf. bereits die Aufkonzentration des Polyacrylates stattgefunden hat; vgl. hierzu die schematische
15 Darstellung in Figur 1; dabei bedeuten: 1.1 Polyacrylateingabe, 1.2: Vernetzerzugabe, 1.3: Extruder, RW: Rakelwalze; BW: Beschichtungswalze). Es ist also erfindungsgemäß vorteilhaft, die Aufkonzentration des Polyacrylats, die Vernetzerzugabe und –compoundierung und den Massetransport in einem einzigen Extruder oder in Extruderlinien zu realisieren, so dass man ausgehend von dem lösungsmittelhaltigen Basispolymerisat am
20 Ausgang des Extruders bzw. der Extruderlinie ohne zusätzliche Produktionschritte die erfindungsgemäße, fertig compoundingierte, weitgehend lösungsmittelfreie, harz-, füllstoff- und vernetzerabgemischte Selbstklebmasse erhält und dann der Beschichtung zuführt.

Bei der Beschichtung wird die Polyacrylatmasse auf ein Trägermaterial übertragen,
25 bevorzugt mittels Zweiwalzen-, Mehrwalzen- oder Düsenbeschichtung. Beschichtung heißt in diesem Zusammenhang das Ausformen der mit Vernetzer abgemischten, weitestgehend lösungsmittelfreien Klebmasse in dünne Schichten und Auftragen auf ein bahnförmiges Trägermaterial. Die Verarbeitungszeit beträgt in der Regel 3-30 Minuten, bevorzugt 5-20 Minuten, besonders bevorzugt 5-10 Minuten. Niedrigviskose Systeme
30 werden vorzugsweise mit Düsen, höher viskose mit Mehrwalzenwerken beschichtet.

Als Trägermaterial, beispielsweise für Klebebänder, lassen sich hierbei die dem Fachmann geläufigen und üblichen Materialien, wie Folien (Polyester, PET, PE, PP, BOPP, PVC), Vliese, Gewebe und Gewebefolien und/oder gegebenenfalls Trennpapier verwenden.
35 Diese Aufzählung soll nicht abschließend sein.

Der Träger kann dabei ein Permanentträger (insbesondere zur Herstellung von Trägerbasierten Klebebändern) oder ein Temporärträger (insbesondere zur Herstellung von Transferklebebändern) sein.

5 Die Beschichtung der Selbstklebmassen erfolgt bevorzugt mit Walzenauftragswerken, auch Beschichtungskalander genannt. Die Beschichtungskalander können vorteilhaft aus zwei, drei, vier oder mehr Walzen bestehen.

Vorteilhaft ist zumindest eine der Walzen mit einer anti-adhäsiven Walzenoberfläche versehen, bevorzugt alle Walzen, die mit dem Polyacrylat in Berührung kommen. Es können
10 in günstiger Vorgehensweise alle Walzen des Kalanders anti-adhäsiv ausgerüstet sein.

Als anti-adhäsive Walzenoberfläche wird besonders bevorzugt ein Stahl-Keramik-Silikon-Verbundwerkstoff eingesetzt. Derartige Walzenoberflächen sind gegen thermische und mechanische Belastungen resistent.

Im Folgenden werden verschiedene erfinderisch geeignete Ausführungsformen beschrieben. Durch die Angabe der Beschichtungsverfahren soll die Erfindung jedoch nicht
15 unnötig beschränkt werden.

Variante A: Zweiwalzenauftragswerk (Fig. 2)

Ein Zweiwalzenkalander (vgl. Fig. 2) eignet sich insbesondere zur Herstellung von Klebebändern mit Schichtdicken zwischen 5 µm und 5000 µm bei niedrigen und moderaten
20 Beschichtungsgeschwindigkeiten von 1 m/min bis 50 m/min.

Die zwei Walzen (W1) und (W2) sind derart angeordnet, dass sie einen Spalt bilden, in welchem die Selbstklebmasse (3) beispielsweise mittels einer Verteilerdüse (1) eingebracht wird. Die erste Walze (BW) [„Beschichtungswalze“] führt den Träger (2), auf den
25 die Selbstklebmasse (3) beschichtet werden soll. Die zweite Walze (RW) [„Rakelwalze“] führt einen antiadhäsiv ausgerüsteten Hilfsträger (5) und presst mittels des Hilfsträgers auf die Klebmasse, so dass diese auf den Träger (2) als Schicht (4) abgelegt wird. An der Position (6) wird der antiadhäsiv ausgerüstete Hilfsträger (5) von der Selbstklebmassenschicht (4) wieder abgenommen, und das Klebeband (6) bestehend aus der Klebmassenschicht (4) auf dem Träger (2) wird aus der Beschichtungsanlage herausgeführt.
30

Bei Schichtdicken bis ca. 500 µm kann auf den antiadhäsiv ausgerüsteten Hilfsträger (5) verzichtet werden, so dass die Klebmasse (3) direkten Kontakt zur Rakelwalze (RW) hat. Als Materialien für den Träger (2) können nahezu alle in der Klebebandherstellung
35 bekannten Trägermaterialien verwendet werden, so zum Beispiel thermoplastische Folien

PE, PP, PET, Papiere, Gewebe, auch Trennfolien und andere antiadhäsive ausgerüstete Trägertypen. Die Oberflächentemperaturen der Walzen werden zwischen 25 °C und 200 °C, bevorzugt zwischen 60 °C und 150 °C und besonders bevorzugt zwischen 80 °C und 120 °C eingestellt. Als Oberflächen für die beiden verwendeten Kalandervalzen eignen sich die dem Fachmann geläufigen Materialien wie Stahl, verchromter Stahl, rostfreier Stahl, Kunststoffe, Silikone, Keramiken sowie denkbare Kombinationen aus den genannten Materialien.

5 Wenn Schichtdicken bis ca. 500 µm beschichtet werden sollen und auf den Hilfsträger (5) verzichtet wird, ist eine antiadhäsiv ausgerüstete Walzenoberfläche der Rakelwalze (RW) vorteilhaft. Solche eine Walzenoberfläche kann beispielsweise aus dem Material mit der Bezeichnung PALLAS SK-B-012/5 der Fa. PALLAS OBERFLÄCHENTECHNIK GMBH, Deutschland oder aus dem Material mit der Bezeichnung AST 9984-B der Fa. ADVANCED SURFACE TECHNOLOGIES, Deutschland, bestehen. Bei diesen Oberflächen handelt es sich um Metall-Keramik-Silikon-Verbundwerkstoffe, die sich durch gute
10 antiadhäsive Eigenschaften bei gleichzeitig hoher Standfestigkeit unter den gewählten Prozessbedingungen auszeichnen.

Variante B: Dreiwalzenkalanders (Fig. 3)

Sehr vorteilhaft lassen sich Mehrwalzensysteme (besonders mit drei Walzen) zur Beschichtung einsetzen. Fig. 3 zeigt das Prinzip des Dreiwalzenauftragswerkes: Über
20 eine Verteilerdüse (1) wird die Klebmasse (3) wiederum in einen durch eine erste Walze (ÜW) [„Überführungswalze“] und eine Rakelwalze (RW) gebildeten Spalt gegeben. Die Selbstklebmasse wird dabei zeitweilig auf der Überführungswalze (ÜW) abgelegt und von dieser zu einer dritten Walze (FW) [„Führungswalze“] geführt, die das Trägermaterial (2) an die Klebmassenschicht heranbringt. Beim Durchlauf durch den zwischen der Überführungswalze (ÜW) und der Führungswalze (BW) gebildeten Spalt wird die Klebmassenschicht (4) von der Oberfläche der Überführungswalze (ÜW) auf das Trägermaterial (2) abgelegt und als Klebeband (6) aus der Beschichtungsanlage herausgeführt.

Die Drehrichtungen der einzelnen Walzen ist in der Figur durch die jeweilige Pfeilrichtung
30 dargestellt.

Für den Fachmann völlig überraschend ist die Tatsache, dass die zum Teil stark eigenklebrigen, mit Klebharz abgemischten, lösungsmittelfreien Selbstklebmassen auf Polyacrylatbasis mittels 3-Walzenkalanders beschichtet werden können, und zwar erstaunlicherweise auch auf antiadhäsiv ausgerüstete Trägermaterialien wie Trennpapiere und
35 Trennfolien. Zu erwarten gewesen wäre vielmehr, dass die Klebmasse nach dem Verlas-

sen der Verteilerdüse zumindest teilweise auf der Rakelwalze (RW) verbleiben und nicht als homogener Selbstklebemassefilm auf die Überführungswalze (ÜW) übertragen würde. Des weiteren wäre nicht zu vermuten gewesen, dass die auf Überführungswalze (ÜW) ausgeformte Selbstklebemasse mit optisch weitgehend homogenem Beschichtungsbild auf das Trägermaterial übertragen werden kann. Vielmehr wäre zu erwarten gewesen wäre, dass der Klebmassenfilm auf der Überführungswalze (ÜW) verbleiben oder nur unvollständig auf den Träger übergeben würde. Erstaunlicherweise werden stattdessen sogar Klebebänder mit gutem Beschichtungsbild, d.h. mit optisch weitgehend homogener Oberfläche, erzeugt.

5

10

15

20

Besonders gute Ergebnisse werden durch die Verwendung von Kalandervalzen erzielt, die mit antiadhäsiven Oberflächen ausgerüstet sind; dies gilt insbesondere vorteilhaft für die Überführungswalze ÜW. Diese Oberflächen tragen in besonders vorteilhafter Weise zu einem Gelingen des Beschichtungsverfahrens bei, da anti-adhäsive Walzenoberflächen die Übertragung der Polyacrylatmasse selbst auf anti-adhäsive Trägeroberflächen ermöglichen. Verschiedene Arten antiadhäsiver Oberflächenbeschichtungen können für die Kalandervalzen verwendet werden. Als besonders geeignet haben sich auch hier zum Beispiel die bereits vorstehend genannten Metall-Keramik-Silikon-Verbundwerkstoffe PALLAS SK-B-012/5 der Fa. PALLAS OBERFLÄCHENTECHNIK GMBH, Deutschland sowie AST 9984-B der Fa. ADVANCED SURFACE TECHNOLOGIES, Deutschland, erwiesen.

25

Aufgrund der hohen in den Walzenspalten auftretenden Drücken, gegebenenfalls auch Differenzgeschwindigkeiten der Walzen zueinander, erscheinen reine Silikon- oder TEFLON[®]-Beschichtungen nur bedingt geeignet, da sie entweder mechanisch zerstört werden und/oder mit der Zeit ihre antiadhäsiven Eigenschaften verlieren.

Mit dem beschriebenen 3-Walzenbeschichtungskalender können insbesondere Selbstklebemassen mit Schichtdicken zwischen 5 µm und 300 µm auf Trägermaterialien beschichtet werden, bevorzugt mit Schichtdicken zwischen 20µm und 250µm und besonders bevorzugt mit Schichtdicken zwischen 50 µm und 200 µm.

30

Die Beschichtungsgeschwindigkeit, gemeint ist hier die Umfangsgeschwindigkeit der Führungswalze (FW), die damit der Bahngeschwindigkeit des Trägermaterials entspricht, kann vorteilhaft zwischen 1 m/min und 400 m/min, bevorzugt zwischen 10 m/min und 300 m/min eingestellt werden. Die Umfangsgeschwindigkeit der Überführungswalze (ÜW) kann vorteilhaft auf 5 % bis 110 % der Bahngeschwindigkeit eingestellt werden, bevorzugt auf 50 % bis 110 % der Bahngeschwindigkeit und besonders bevorzugt auf 80 % bis

35

110 % der Bahngeschwindigkeit. Die Umfangsgeschwindigkeit der Rakelwalze (RW) kann vorteilhaft auf 0 m/min („statischer Andruck“) bis auf 5 % der Bahngeschwindigkeit eingestellt werden.

Neben den Walzenumfangsgeschwindigkeiten sind auch die Walzenspalte einzustellen.

- 5 Gemeint sind hier die Abstände der Rakelwalze (RW) zur Überführungswalze (W2) sowie der Abstand der Überführungswalze (W1) zur Führungswalze (FW).

Die Walzenspalte werden bevorzugt so eingestellt, dass die oben beschriebenen Schichtdicken bei den oben beschriebenen Walzenoberflächengeschwindigkeiten erreicht werden.

- 10 Die Walzenoberflächentemperaturen werden vorteilhaft auf 40 °C bis 160 °C eingestellt, bevorzugt auf 60 °C bis 140 °C und besonders bevorzugt auf 80 °C bis 120 °C. Dabei können alle drei Walzen des Kalanders auf die gleiche Temperatur eingestellt werden, es können aber auch pro Walze unterschiedliche Oberflächentemperaturen eingestellt werden. Die Walzenoberflächentemperaturen sind jeweils der Beschaffenheit der Walzen-
- 15 oberflächen, der zu beschichtenden Klebmasse und der zu beschichtenden Träger anzupassen.

Es folgt beispielhaft eine Übersicht geeigneter Walzenoberflächen, die sich als besonders vorteilhaft erwiesen haben:

Rakelwalze (RW)

- 20 - SK-B-012/5 der Fa. PALLAS OBERFLÄCHENTECHNIK GmbH, Deutschland
 - AST 9984-B der Fa. ADVANCED SURFACE TECHNOLOGIES, Deutschland
 - verchromter Stahl
 - Stahl, Oberflächenrauhigkeit RZ 10 bis RZ 35
 - TEFLON®
- 25 - Silikon

Überführungswalze (ÜW)

- SK-B-012/5 der Fa. PALLAS OBERFLÄCHENTECHNIK GmbH, Deutschland
 - AST 9984-B der Fa. ADVANCED SURFACE TECHNOLOGIES, Deutschland

Führungswalze (FW)

- 30 - Silikon-Gummi, 60 bis 80 shore

Variante C: Vierwalzenkalender (Gleich-Gleichlauf) (vgl. Fig. 4)

- In Fig. 4 ist eine weitere günstige Beschichtungsanlage dargestellt. Ausgehend von der vorstehend beschriebenen Anlage ist zwischen der ersten Überführungswalze (Ü1W) und
- 35 der Führungswalze (FW) eine zweite Überführungswalze (Ü2W) vorgesehen. Im Spalt

zwischen der ersten Überführungswalze (Ü1W) und der zweiten Überführungswalze (Ü2W) wird die Klebmassenschicht (4) von der ersten Überführungswalze (Ü1W) abgenommen und auf die zweite Überführungswalze (Ü2W) aufgelegt. Von dieser zweiten Überführungswalze wird die Klebmassenschicht (4) wieder auf das Trägermaterial übertragen, wie es analog beim Dreiwalzenauftragswerk bereits beschrieben wurde.

Die Walzen sind dabei im Gleich-Gleichlauf geschaltet, vergleiche die in der Fig. 4 durch Pfeile angezeigten Drehrichtungen der einzelnen Walzen.

Mit dem beschriebenen Vierwalzenbeschichtungskalanders (Gleich-Gleichlauf-Betrieb) können – wie mit dem als Variante B beschriebenen Dreiwalzenverfahren – sehr vorteilhaft Selbstklebmassen mit Schichtdicken zwischen 5 µm und 300 µm auf Trägermaterialien beschichtet werden, bevorzugt mit Schichtdicken zwischen 20 µm und 250 µm und besonders bevorzugt mit Schichtdicken zwischen 50 µm und 200 µm. Diese Kalanderskonfiguration kann insbesondere besonders bevorzugt gewählt werden, wenn Klebmassen mit hoher Viskosität beschichtet werden sollen oder wenn eine besonders glatte Oberflächenstruktur des fertigen Klebebandes gefordert ist.

Die Beschichtungsgeschwindigkeit (wieder im Sinne der Umfangsgeschwindigkeit der Führungswalze (FW) und der Bahngeschwindigkeit) kann vorteilhaft zwischen 0,5 m/min und 400 m/min, bevorzugt zwischen 10 m/min und 300 m/min eingestellt werden.

Die Umfangsgeschwindigkeit der Rakelwalze (RW) kann auch hier vorteilhaft auf 0 m/min bis auf 5 % der Bahngeschwindigkeit eingestellt werden.

Die Umfangsgeschwindigkeit der ersten Überführungswalze (Ü1W) kann bevorzugt auf 5 % bis 80 % der Bahngeschwindigkeit eingestellt werden, mehr bevorzugt auf 10 % bis 50 % der Bahngeschwindigkeit und besonders bevorzugt auf 20 % bis 30 % der Bahngeschwindigkeit.

Die Umfangsgeschwindigkeit der zweiten Überführungswalze (Ü2W) kann bevorzugt auf 10 % bis 110 % der Bahngeschwindigkeit eingestellt werden, mehr bevorzugt auf 50 % bis 110 % der Bahngeschwindigkeit und besonders bevorzugt auf 80 % bis 110 % der Bahngeschwindigkeit.

Die Walzenspalte (jeweils zwischen den Walzen AW und Ü1W, Ü1W und Ü2W bzw. Ü2W und FW) werden wiederum bevorzugt so eingestellt, dass die vorstehend beschriebenen Schichtdicken bei den vorstehend beschriebenen Walzenoberflächengeschwindigkeiten erreicht werden.

Die Walzenoberflächentemperaturen werden vorteilhaft auf 40 °C bis 160 °C eingestellt, bevorzugt auf 60 °C bis 140 °C und besonders bevorzugt auf 80 °C bis 120 °C. Dabei können alle 4 Walzen des Kalanders auf die gleiche Temperatur eingestellt werden, es

können aber auch pro Walze unterschiedliche Oberflächentemperaturen eingestellt werden. Die Walzenoberflächentemperaturen sind jeweils der Beschaffenheit der Walzenoberflächen, der zu beschichtenden Klebmasse und der zu beschichtenden Träger anzupassen.

- 5 Die Vorteile anti-adhäsiven Walzenoberflächen ergeben sich in analoger Weise wie in der Verfahrens-Variante B.

Es folgt auch hier eine Übersicht der erfindungsgemäß besonders vorteilhaft einsetzbaren Walzenoberflächen, ohne dass die Erfindung durch diese Angabe unnötig eingeschränkt werden soll:

- 10 Rakelwalze (RW)
- SK-B-012/5 der Fa. PALLAS OBERFLÄCHENTECHNIK GMBH, Deutschland
 - AST 9984-B der Fa. ADVANCED SURFACE TECHNOLOGIES, Deutschland
 - verchromter Stahl
 - Stahl, Oberflächenrauhigkeit RZ 10 bis RZ 35
- 15
- TEFLON®
 - Silikon

Erste Überführungswalze (Ü1W)

- AST 9984-B der Fa. ADVANCED SURFACE TECHNOLOGIES, Deutschland

Zweite Überführungswalze (Ü2W)

- 20
- SK-B-012/5 der Fa. PALLAS OBERFLÄCHENTECHNIK GMBH, Deutschland

Führungswalze

- Silikon-Gummi, 60 bis 80 shore

Verfahren D: Vierwalzenkalander (Gleich-Gegenlauf) (vgl. Fig. 5)

- 25 Die Fig. 5 zeigt einen ebenfalls vorteilhaft einsetzbaren Vierwalzenkalander, der jedoch im Gleich-Gegenlauf betrieben wird. In der Betriebsführung unterscheidet sich die Variante D von der Variante C dadurch, dass die Klebmassenschicht nicht zwischen den Überführungswalze Ü1W und Ü2W hindurchgezogen wird und dabei von der ersten Überführungswalze Ü1W auf die zweite Überführungswalze Ü2G übergeben wird, sondern durch die gleiche Drehrichtung der ersten und der zweiten Überführungswalze erfährt die Klebmasse beim Übergang von der ersten auf die zweiten Überführungswalze eine Richtungsänderung (Gegenlauf), vgl. hierzu die Darstellung in Fig. 5 und insbesondere die dort gezeigten Drehrichtungen der Walzen.
- 30

- 35 Mit dem hier beschriebenen Vierwalzenbeschichtungskalander können wie mit der in Verfahren C beschriebenen Vierwalzenkalanderkonfiguration hervorragend Selbstklebe-

massen beschichtet werden. Diese Kalanderkonfiguration zeichnet sich dadurch aus, dass die zweite Überführungswalze Ü2W eine der ersten Überführungswalze Ü1W entgegengesetzte Drehrichtung am Walzenspalt zwischen diesen beiden Walzen aufweist. Dadurch ist es möglich, Klebebänder mit hohen Schichtdicken zwischen 100 µm und

5 1000 µm herzustellen, bevorzugt mit Schichtdicken zwischen 200 µm und 800 µm und besonders bevorzugt mit Schichtdicken zwischen 300 µm und 600 µm.

Die Beschichtungsgeschwindigkeit, gemeint ist wiederum die Umfangsgeschwindigkeit der Führungswalze FW, kann vorteilhaft zwischen 0,5 m/min und 400 m/min, bevorzugt zwischen 10 m/min und 300 m/min eingestellt werden.

10 Die Umfangsgeschwindigkeit der Rakelwalze AW kann vorteilhaft auf 0 m/min bis auf 5 % der Bahngeschwindigkeit eingestellt werden.

Die Umfangsgeschwindigkeit der ersten Überführungswalze Ü1W kann vorteilhaft auf 5 % bis 130 % der Bahngeschwindigkeit eingestellt werden, bevorzugt auf 10 % bis 50 % der Bahngeschwindigkeit und besonders bevorzugt auf 20 % bis 30 % der Bahngeschwindigkeit.

15

Die Umfangsgeschwindigkeit der zweiten Überführungswalze Ü2W kann vorteilhaft auf 10 % bis 110 % der Bahngeschwindigkeit eingestellt werden, bevorzugt auf 50 % bis 110 % der Bahngeschwindigkeit und besonders bevorzugt auf 80 % bis 110 % der Bahngeschwindigkeit.

20 Auch bei dieser Variante werden die Walzenspalte werden eingestellt, dass die oben beschriebenen Schichtdicken bei den oben beschriebenen Walzenoberflächengeschwindigkeiten erreicht werden.

Die Walzenoberflächentemperaturen werden erfindungsgemäß günstig auf 40 °C bis 160 °C eingestellt, bevorzugt auf 60 °C bis 140 °C und besonders bevorzugt auf 80 °C

25 bis 120 °C. Dabei können alle 4 Walzen des Kalanders auf die gleiche Temperatur eingestellt werden, es können aber auch pro Walze unterschiedliche Oberflächentemperaturen eingestellt werden. Die Walzenoberflächentemperaturen sind jeweils der Beschaffenheit der Walzenoberflächen, der zu beschichtenden Klebmasse und der zu beschichtenden Träger anzupassen.

30 Für diese Variante D wird ebenfalls eine Übersicht der eingesetzten Walzenoberflächen gegeben, ohne sich unnötig den erfinderischen Gegenstand beschränken zu wollen:

Rakelwalze AW

- SK-B-012/5 der Fa. PALLAS OBERFLÄCHENTECHNIK GMBH, Deutschland
- AST 9984-B der Fa. ADVANCED SURFACE TECHNOLOGIES, Deutschland
- 35 - verchromter Stahl

- Stahl, Oberflächenrauigkeit RZ 10 bis RZ 35
- TEFLON®
- Silikon

Überführungswalze Ü1W

- 5 - AST 9984-B der Fa. ADVANCED SURFACE TECHNOLOGIES, Deutschland

Überführungswalze Ü2W

- SK-B-012/5 der Fa. PALLAS OBERFLÄCHENTECHNIK GMBH, Deutschland

Führungswalze FW

- Silikon-Gummi, 60 bis 80 shore

10

Variante E: Zweiwalzenverfahren für Mehrschichtprodukte (Fig.6)

Die Fig. 6 zeigt eine Verfahrensführung, die insbesondere vorteilhaft zur Herstellung von dreischichtigen Klebebändern eingesetzt wird, bei welcher die thermisch vernetzende Acrylatmasse den Träger des Klebebandes bildet. Der Aufbau des Dreischichtensystems
15 Klebmasse-Polyacrylatträger-Klebmasse erfolgt bevorzugt über eine Zweiwalzenanlage Mittels einer Verteilerdüse (1) oder einer anderen geeigneten Einheit wird die mit dem Vernetzer und ggf. mit Füllstoffen fertig compoundierte viskoelastische Masse (3), die das spätere Trägermaterial bildet, dem Walzenspalt zugeführt und dort zwischen die beiden Klebmassenschichten (6a, 6b), die zuvor einer Vorbehandlung, insbesondere
20 einer Corona-Behandlung (8) unterzogen wurden, eingebracht. Die insbesondere auf anti-adhäsiv ausgerüstete Hilfsträger (7a, 7b) beschichteten Klebmassen werden dabei über die Walzen W1 und W2 in die Apparatur eingebracht, und zwar derart, dass die Klebmassenseiten einander zugewandt sind.

Die Ausformung der viskoelastischen Masse zu einem viskoelastischen Film erfolgt zwischen den Kalanderwalzen W1 und W2 im Walzenspalt, dabei kommt es gleichzeitig zur Beschichtung mit den beiden zugeführten Selbstklebmassen (6a, 6b). Die Vorbehandlung der Klebmassen, insbesondere innerhalb einer Corona-Station (8), dient der besseren Verankerung der Klebmassen auf der ausgeformten, viskoelastischen Trägerschicht. Durch diese Behandlung entstehen aktive OH-Gruppen an der Oberfläche der
30 Selbstklebmassen, die nach der Herstellung des Dreischichtverbundes zu einer verbesserten chemischen Anbindung an die viskoelastische Trägerschicht führen.

Durch die Breite des Walzenspalts und den Druck der Walzen wird dabei die Schichtdicke des Trägers bestimmt.

Das vorstehend dargestellte Verfahren eignet sich insbesondere zur Herstellung von
35 viskoelastischen Dreischichtaufbauten mit Schichtdicken zwischen 100 µm und

10.000 μm , bevorzugt zwischen 300 μm und 5.000 μm , mit Herstellgeschwindigkeiten zwischen 0,5 m/min und 100 m/min.

Die Oberflächentemperaturen der Walzen werden abhängig von den verwendeten viskoelastischen Massen und anti-adhäsiven Trägermaterialien bevorzugt zwischen 25 °C und 200 °C, mehr bevorzugt zwischen 60 °C und 150 °C und besonders bevorzugt zwischen 80 °C und 120 °C eingestellt. Als Oberflächen für die beiden verwendeten Kalandervalzen eignen sich alle dem Fachmann geläufigen Materialien wie Stahl, verchromter Stahl, rostfreier Stahl, Kunststoffe, Silikone, Keramiken sowie Kombinationen aus den genannten Materialien.

10 Erstaunlicher Weise und für den Fachmann überraschend ist, dass sich der im Walzenspalt rotierende Massewulst nicht mit den zugeführtem Selbstklebmassen vermischt. Zu erwarten gewesen wäre, dass sich die Selbstklebmasse zumindest teilweise vom anti-adhäsiv ausgerüsteten Träger löst und mit dem rotierenden Massewulst vermischt.

15 Direkt nach der Beschichtung mittels Walzenauftrag – bevorzugt nach einem der vorstehend genannten Verfahren – oder Extrusionsdüse ist die Klebmasse nur leicht vernetzt, aber noch nicht ausreichend vernetzt. Die Vernetzungsreaktion verläuft vorteilhaft auf dem Träger.

Die Reaktion insbesondere mit Isocyanaten verläuft bevorzugt ohne Katalyse. Die Vernetzungsreaktion verläuft auch ohne Wärmezufuhr bei Normalbedingungen (Raumtemperatur) vollständig ab. In der Regel ist nach einer bis zu 14-tägigen, insbesondere einer vier- bis zehntägigen Lagerung die Vernetzungsreaktion mit dem multifunktionalisierten Isocyanat weitestgehend abgeschlossen und die endgültige Kohäsion der Masse erreicht.

25

Durch die Vernetzung mit Isocyanaten bilden sich Urethangruppen aus, die die Polymerketten verknüpfen. Durch die Verknüpfung erhöhen sich die Kohäsion der Klebmasse und damit auch die Scherfestigkeit. Diese Gruppen sind bekanntermaßen sehr stabil. Dies ermöglicht sehr alterungsstabile und wärmebeständige Selbstklebebänder.

30

Bei funktionalisierten Acrylatcopolymeren, die keine einpolymerisierte Acrylsäure enthalten, verläuft die Reaktion bevorzugt mit aromatischen und/oder aliphatischen Isocyanaten bei leicht erhöhten Temperaturen.

Bei funktionalisierten Acrylatcopolymeren, die einpolymerisierte Acrylsäure enthalten, ist die Reaktionsgeschwindigkeit schneller. Hier gelingt ein prozessstabiler Prozess bevorzugt mit den langsameren aliphatischen Isocyanaten oder oberflächendeaktivierten Isocyanatemulsionen.

5

Die physikalischen Eigenschaften des Endproduktes, insbesondere dessen Viskosität, Klebkraft und Anfassklebrigkeit, können durch den Grad der Vernetzung beeinflusst werden, so dass sich durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen das Endprodukt optimieren lässt. Diverse Faktoren bestimmen das Prozessfenster dieses Verfahrens. Die wichtigsten Einflussgrößen sind Prozess- und Beschichtungstemperatur, Verweilzeit in Compoundierextruder und Beschichtungsaggregat, Vernetzertyp (deaktiviert, aliphatisch, aromatisch), Vernetzerkonzentration, Anteil an Hydroxygruppen im Polymer, Anteil an copolymerisierten Säuregruppen im Polymer sowie das mittlere Molekulargewicht des Polyacrylats.

15

Im Folgenden werden einige Zusammenhänge bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Selbstklebemasse beschrieben, die das Verfahren zur Herstellung optimieren, aber nicht einschränkend für den erfindungsgemäßen Gedanken sind:

Bei gleich bleibender Vernetzerkonzentration führt eine Erhöhung der Prozesstemperatur zu einer verringerten Viskosität, dies verbessert die Beschichtbarkeit der Masse, reduziert jedoch die Verarbeitungszeit. Eine Erhöhung der Verarbeitungszeit erhält man durch Verringerung der Vernetzerkonzentration, Erniedrigung des Molekulargewichts, Verringerung der Konzentration an Hydroxygruppen im Polymer, Verringerung des Säureanteils im Polymer, Verwendung von weniger reaktiven Isocyanaten und Verringerung der Prozesstemperatur. Eine Kohäsionsverbesserung der Masse kann man durch unterschiedliche Wege erhalten. Entweder wird die Vernetzerkonzentration erhöht, was die Verarbeitungszeit reduziert. Man kann bei gleich bleibender Vernetzerkonzentration auch das Molekulargewicht des Polyacrylats erhöhen, was möglicherweise effizienter ist. Je nach gewünschtem Anforderungsprofil der Masse bzw. des Produktes müssen die oben genannten Parameter in geeigneter Weise angepasst werden.

Das mit dem erfindungsgemäßen Verfahren herzustellende Polyacrylat wird insbesondere als Haftklebemasse verwendet, insbesondere als Haftklebemasse für ein Klebeband, wobei die Acrylathaftklebemasse als ein- oder doppelseitiger Film auf einer Trägerfolie vorliegt. Zudem kann das Polyacrylat als viskoelastisches Träger für einseitig

35

oder doppelseitig mit Klebmassen beschichtete Klebebänder verwendet werden. Der viskoelastische Träger bildet dann hauptsächlich die Mittelschicht dreischichtig aufgebauter Klebebänder.

- 5 Dieses Verfahren eignet sich auch besonders gut zur Herstellung von dreidimensionalen haftklebrigen oder auch nicht haftklebrigen Formkörpern. Ein besonderer Vorteil dieses Verfahrens ist, dass eine Schichtdickenbegrenzung des zu vernetzenden, auszuformenden Polyacrylats im Gegensatz zu UV- und ESH härtenden Verfahren nicht vorhanden ist. Entsprechend der Wahl des Beschichtungs- oder Ausformungsaggregate lassen sich
10 somit beliebig geformte Gebilde herstellen, die dann unter milden Bedingungen zu gewünschter Festigkeit nachvernetzen können.

Besonders geeignet ist dieses Verfahren auch zur Herstellung besonders dicker Schichten, insbesondere von Haftklebeschichten oder viskoelastischen Acrylatschichten mit
15 einer Dicke oberhalb von 80 μm . Derartige Schichten sind mit der Lösemitteltechnik schlecht herstellbar (Blasenbildung, sehr langsame Beschichtungsgeschwindigkeit, Kaschieren dünner Schichten übereinander ist aufwendig und birgt Schwachstelle).

Dicke Haftklebeschichten können ungefüllt als Reinacrylat oder harzabgemischt oder mit organischen oder anorganischen Füllstoffen gefüllt vorliegen. Auch nach den bekannten
20 Verfahren offenzellig oder geschlossenzellig geschäumte Schichten sind möglich. Als Methode zur Schäumung ist die Schäumung über komprimierte Gase wie Stickstoff oder CO_2 möglich, oder die Schäumung über Blähmittel wie Hydrazine oder expandierbare Mikroballons. Im Falle der Verwendung von expandierenden Mikroballons wird die Masse bzw. die ausgeformte Schicht vorteilhaft in geeigneter Weise mittels Wärmeeintrag akti-
25 viert werden. Die Schäumung kann im Extruder oder nach der Beschichtung erfolgen. Es kann zweckmäßig sein, die geschäumte Schicht durch geeignete Walzen oder Trennfolien zu glätten sind. Zur Herstellung schäumenanaloger Schichten können dem haftklebrigen thermisch vernetzten Acrylatschmelzhaftkleber auch Glashohlkugeln oder bereits expandierte polymere Mikroballons zugesetzt werden.

30 Insbesondere können mit diesem Verfahren auch dicke Schichten hergestellt werden, die als Trägerschicht beidseitig mit Haftklebmasse beschichtete Klebebänder verwendet werden können, insbesondere bevorzugt gefüllte und geschäumte Schichten, die als Trägerschichten für schaumartige Klebebänder genutzt werden können. Auch bei diesen
35 Schichten ist es sinnvoll, dem Polyacrylat vor dem Zusatz des thermischen Vernetzers

Glasvollkugeln, Glashohlkugeln oder expandierende Mikroballons zuzusetzen. Im Falle der Verwendung von expandierenden Mikroballons wird die Masse bzw. die ausgeformte Schicht in geeigneter Weise mittels Wärmeeintrag aktiviert. Die Schäumung kann im Extruder oder nach der Beschichtung erfolgen. Es kann zweckmäßig sein, die geschäumte Schicht durch geeignete Walzen oder Trennfolien oder durch das Zukaschieren einer auf ein Trennmaterial beschichtete Haftklebemassenzu glätten. Zu einer derartigen schaumartigen, viskoelastischen Schicht kann mindestens einseitig eine Haftklebeschicht zukaschiert werden. Bevorzugt wird beidseitig eine Corona-vorbehandelte Polyacrylatschicht zukaschiert. Es können alternativ anders vorbehandelte Klebeschichten, also Haftklebeschichten und/oder hitzeaktivierbare Schichten auf der Basis anderer Polymere als auf Acrylatbasis zu der viskoelastischen Schicht zukaschiert werden. Geeignete Basispolymere sind Klebmassen auf Basis von Naturkautschuk, Synthetikautschuke, Acrylatblockcopolymeren, Styrolblockcopolymeren, EVA, bestimmte Polyolefine, spezielle Polyurethane, Polyvinylether, und Silikone. Bevorzugt sind jedoch Massen, die keine nennenswerten Anteils an migrierfähigen Bestandteilen haben, die mit dem Polyacrylat so gut verträglich sind, dass in signifikanter Menge in die Acrylatschicht eindiffundieren und dort die Eigenschaften verändern.

Statt beidseitig eine Haftklebeschicht zu kaschieren, kann auch mindestens einseitig eine Schmelzklebeschicht oder thermisch aktivierbare Klebschicht verwendet werden. Derartige asymmetrische Klebbänder erlauben das Verkleben kritischer Substrate mit hoher Verklebungsfestigkeit.

Wird die thermisch vernetzte Acrylathotmeltschicht als viskoelastische Trägerschicht verwendet, dann kann der Glasübergangsbereich des Polyacrylats auch oberhalb von +25 °C liegen. Je nach Anteil hartmachender Comonomere wie beispielsweise tert.-Butylacrylat, Isobornylacrylat oder Styrol ist ein T_g von bis zu 80 °C möglich.

Ein besonderer Vorteil der thermisch vernetzten Acrylathotmeltschicht ist, dass diese Schichten, ob als viskoelastischer Träger oder als Haftklebemasse genutzt, bei gleicher Oberflächengüte kein Vernetzungsprofil durch die Schicht im Gegensatz zu UV- und ESH-Vernetzten Schichten zeigen. Dadurch lässt sich die Balance zwischen adhäsiven und kohäsiven Eigenschaften durch die Vernetzung ideal für die gesamte Schicht steuern und einstellen. Bei strahlenchemisch vernetzten Schichten ist immer eine Seite oder eine Teilschicht über oder untervernetzt.

Weitere geeignete Füllstoffe für eine thermisch vernetzte Acrylathotmeltschicht, die als viskoelastischer Träger verwendet wird sind hydrophile oder hydrophobe Kieselgele wie Aerosile oder Ultrasile, anorganische Füllstoffe wie Kreide, Titandioxid, Calcium- und Bariumsulfat aber auch organisch Füllstoffe wie Polymerkugeln oder Fasern auf Basis
5 von Cellulose, Polyethylen, Polypropylen, Polyamid, Polyacrylonitril, Polyester, Polymethacrylat und/oder Polyacrylat.

Als weitere hartmachende Comonomere können auch Makromonomere in das Polyacrylat einpolymerisiert sein. Besonders geeignet sind Makromonomere wie in EP 1361260 B1
10 beschrieben, beispielsweise 2-Polystyroläthylmethacrylat mit einem Molekulargewicht M_w von 13000 g/mol. Diese Makromonomer-modifizierten thermisch vernetzten Acrylathotmeltschichten können als Haftklebmasse oder auch als viskoelastischer Träger verwendet werden.

Für bestimmte Anwendungen kann das dann als Zwischenprodukt vorliegende erfindungsgemäße Klebeband durch zusätzliche Bestrahlung mittels aktinischer Strahlung
15 (beispielsweise UV-Licht oder Elektronenstrahlen) weiter den Erfordernissen angepasst bzw. verbessert werden.

20 **Beispiele**

Die folgenden beispielhaften Experimente sollen die Erfindung näher erläutern, ohne dass durch die Wahl der angegebenen Beispiele die Erfindung unnötig eingeschränkt werden soll.

25 Testmethoden:

Feststoffgehalt:

Der Feststoffgehalt ist ein Maß für den Anteil an nicht Verdampfbareren in einer Polymerlösung. Er wird gravimetrisch bestimmt, indem man die Lösung einwiegt, dann für 2
30 Stunden bei 120°C im Trockenschrank die verdampfbareren Anteile abdampft und den Rückstand zurückwiegt.

K-Wert (nach FIKENTSCHER):

Der K-Wert ist ein Maß für die durchschnittliche Molekülgröße hochpolymerer Stoffe. Zur Messung wurden einprozentige (1g/100 ml) toluolische Polymerlösungen hergestellt und mit Hilfe eines VOGEL-OSSAG-Viskosimeters deren kinematische Viskositäten bestimmt. Nach Normierung auf die Viskosität des Toluols wird die relative Viskosität erhalten, aus der sich nach FIKENTSCHER der K-Wert errechnen lässt (Polymer 8/1967, 381 ff.)

Gelpermeationschromatographie GPC

Die Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes M_w und der Polydispersität PD erfolgte durch die Firma Polymer Standards Service in Mainz. Als Eluent wurde THF mit 0.1 Vol.-% Trifluoressigsäure eingesetzt. Die Messung erfolgte bei 25°C. Als Vorsäule wurde PSS-SDV, 5 μ , 10^3 Å, ID 8.0 mm x 50 mm verwendet. Zur Auftrennung wurden die Säulen PSS-SDV, 5 μ , 10^3 sowie 10^5 und 10^6 mit jeweils ID 8.0 mm x 300 mm eingesetzt. Die Probenkonzentration betrug 4 g/l, die Durchflußmenge 1.0 ml pro Minute. Es wurde gegen PMMA-Standards gemessen

15

180° Klebkrafttest

Ein 20 mm breiter Streifen einer auf Polyester als Schicht aufgetragenen Acrylathafklebmasse wurde auf Stahlplatten aufgebracht. Der Haftklebestreifen wurde zweimal mit einem 2 kg-Gewicht auf das Substrat aufgedrückt. Das Klebeband wurde anschließend sofort mit 300 mm/min und im 180° Winkel vom Substrat abgezogen. Die Stahlplatten wurden zweimal mit Aceton und einmal mit Isopropanol gewaschen. Die Meßergebnisse sind in N/cm angegeben und sind gemittelt aus drei Messungen. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Analog wurde die Klebkraft auf Polyethylen (PE) bestimmt.

25

Scherstandzeit

Ein 13 mm breiter Streifen des Klebebandes wurde auf eine glatte Stahloberfläche, die dreimal mit Aceton und einmal mit Isopropanol gereinigt wurde, aufgebracht. Die Auftragsfläche betrug 20 mm * 13 mm (Länge * Breite). Anschließend wurde mit 2 kg Anpreßdruck das Klebeband viermal auf den Stahlträger gedrückt. Bei Raumtemperatur wurde ein 1 kg-Gewicht an dem Klebeband befestigt. Die gemessenen Scherstandzeiten sind in Minuten angegeben und entsprechen dem Mittelwert aus drei Messungen. Die

30

Messung wird bei Normalklima (23 °C, 55 % Luftfeuchtigkeit) und bei 70 °C in einem Wärmeschrank durchgeführt.

5 SAFT – Shear Adhesive Failure Temperatur

Dieser Test dient der Schnellprüfung der Scherfestigkeit von Klebebändern unter Temperaturbelastung.

10 Messprobenpräparation: Die Klebebandprobe (auf 50µm PET-Folie beschichtete Haftklebemasse) wird auf eine geschliffene, mit Aceton gereinigte Stahl-Prüfplatte verklebt und anschließend mit einer 2 kg-Stahlrolle und einer Geschwindigkeit von 10 m/min sechsmal überrollt. Die Verklebungsfläche der Probe beträgt Höhe x Breite = 13 mm x 10 mm, die Probe wird senkrecht aufgehängt, überragt am oberen Rand die Stahl-Prüfplatte um 2 mm und wird bündig mit einem stabilen Klebestreifen verstärkt, der als Auflage für den Wegmessfühler dient.

15 Messung: Die zu messende Probe wird am unteren Ende mit einem Gewicht von 50 g belastet. Die Stahl-Prüfplatte mit der verklebten Probe wird beginnend bei 25 °C mit einer Rate von 9 °C pro Minute auf die Endtemperatur von 200 °C aufgeheizt. Gemessen wird der Rutschweg der Probe mittels Wegmessfühler in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit. Der maximale Rutschweg ist auf 1000µm festgelegt, bei überschreiten wird der Test
20 abgebrochen. Prüfklima: Raumtemperatur 23 ± 3 °C, relative Luftfeuchtigkeit 50 ± 5 %.

Positives Testergebnis:

- Rutschweg nach Erreichen der Endtemperatur(200°C) angegeben in µm.

Negatives Testergebnis:

25 °C.
- Temperatur bei Erreichen des maximalen Rutschweges (1000µm) angegeben in

Herstellung der Ausgangspolymere für die Beispiele 1 bis 9

30 Im Folgenden wird die Präparation der Ausgangspolymere beschrieben. Die untersuchten Polymere werden konventionell über eine freie radikalische Polymerisation in Lösung hergestellt.

HEMA = Hydroxyethylmethacrylat

AIBN = [2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril)]

Perkadox 16 = Bis-(4-t-Butylcyclohexyl)peroxidicarbonat

Basispolymer P1

Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 27 kg 2-Ethylhexylacrylat, 27 kg n-Butylacrylat, 4,8 kg Methylacrylat, 0,6 kg Acrylsäure, 0,6 kg HEMA und 40 kg Aceton/Isopropanol (90:10) befüllt. Nach 45minütiger Durchleitung von Stickstoffgas unter Rühren wurde der Reaktor auf 58 °C hochgeheizt und 30 g AIBN hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 75 °C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 1 h wurden erneut 30 g AIBN zugegeben und nach 4 h wurde mit 10 kg Aceton/Isopropanol Gemisch verdünnt.

Nach 5 sowie nach 7 h wurde jeweils mit 90 g Perkadox 16 nachinitiiert. Nach 22 h Reaktionszeit wurde die Polymerisation abgebrochen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Polyacrylat hat einen K-Wert von 62, einen Feststoffgehalt von 54,6 %, ein mittleres Molekulargewicht von $M_w = 605000$ g/mol, Polydispersität (M_w/M_n) = 8,6

15 Basispolymer P2

Analog Beispiel B1 wurden 26,1 kg 2-Ethylhexylacrylat, 26,1 kg n-Butylacrylat, 4,8 kg Methylacrylat, 1,8 kg Acrylsäure und 1,2 kg HEMA in 40 kg Aceton/Isopropanol (90:10) polymerisiert. Initiiert wurde zweimal mit jeweils 30 g AIBN, zweimal mit jeweils 90 g Perkadox 16 und verdünnt mit 10 kg Aceton/Isopropanol Gemisch (90:10). Nach 22 h Reaktionszeit wurde die Polymerisation abgebrochen und auf Raumtemperatur abgekühlt.

Das Polyacrylat hat einen K-Wert von 58, einen Feststoffgehalt von 54,8 %, ein mittleres Molekulargewicht von $M_w = 583000$ g/mol, Polydispersität (M_w/M_n) = 7,8

25 Basispolymer P3

Analog Beispiel B1 wurden 26,4 kg 2-Ethylhexylacrylat, 26,7 kg n-Butylacrylat, 4,8 kg Methylacrylat, 1,8 kg Acrylsäure und 0,3 kg HEMA in 40 kg Aceton/Isopropanol (95:5) polymerisiert. Initiiert wurde zweimal mit jeweils 30 g AIBN, zweimal mit jeweils 90 g Perkadox 16 und verdünnt mit 10 kg Aceton/Isopropanol Gemisch (95:5). Nach 22 h Reaktionszeit wurde die Polymerisation abgebrochen und auf Raumtemperatur abgekühlt.

Das Polyacrylat hat einen K-Wert von 72,5, einen Feststoffgehalt von 53,5 %, ein mittleres Molekulargewicht von $M_w = 702000$ g/mol, Polydispersität (M_w/M_n) = 7,3

35 Basispolymer P4

Analog Beispiel B1 wurden 44,0 kg 2-Ethylhexylacrylat, 44,0 kg n-Butylacrylat, 10 kg Methylacrylat, und 2 kg HEMA in 66,66 kg Aceton/Isopropanol (95:5) polymerisiert.

Das Polyacrylat hat einen K-Wert von 80, einen Feststoffgehalt von 55,0 %, ein mittleres Molekulargewicht von $M_w = 890000$ g/mol, Polydispersität (M_w/M_n) = 8,2

5

Basispolymer P5

Es wurde analog Beispiel B1 vorgegangen. Zur Polymerisation wurden 27 kg 2-Ethylhexylacrylat, 27,0 kg n-Butylacrylat, 4,8 kg Methylacrylat, 0,6 kg Acrylsäure und 0,6 kg HEMA in 40 kg Aceton/Isopropanol (92,5:7,5) polymerisiert. Initiiert wurde zweimal mit jeweils 30 g AIBN, zweimal mit jeweils 90 g Perkadox 16 und verdünnt mit 10 kg Aceton/Isopropanol Gemisch (92,5:7,5). Nach 22 h Reaktionszeit wurde die Polymerisation abgebrochen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Polyacrylat hat einen K-Wert von 68, einen Feststoffgehalt von 54,6 % und ein mittleres Molekulargewicht von $M_w = 681000$ g/mol, Polydispersität (M_w/M_n) = 8,6

15

Basispolymer P6

Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 27 kg 2-Ethylhexylacrylat, 27 kg n-Butylacrylat, 4,8 kg Methylacrylat, 0,6 kg Acrylsäure, 0,6 kg HEMA, 40 g Dithiobenzoessäurebenzylester und 40 kg Aceton befüllt. Nach 45minütiger Durchleitung von Stickstoffgas unter Rühren wurde der Reaktor auf 58 °C hochgeheizt und 30 g AIBN hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 75 °C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 1 h wurden erneut 30 g AIBN zugegeben. Nach 4 h verdünnte man mit 5 kg Aceton. Nach 5 und nach 7 h erfolgte eine Zugabe von jeweils 90 g Perkadox 16™ (Fa. Akzo). Nach 22 h Reaktionszeit wurde die Polymerisation abgebrochen und auf Raumtemperatur abgekühlt.

25

Das Polyacrylat hat einen K-Wert von 52, einen Feststoffgehalt von 55,2 %, ein mittleres Molekulargewicht von $M_w = 462000$ g/mol, Polydispersität (M_w/M_n) = 2,8.

30

Verfahren 1: Aufkonzentration / Herstellung von Schmelzhafkleber:

Die mit Hydroxy-Gruppen funktionalisierten Acrylatcopolymere (Basispolymere P1 bis P6) werden mittels BERSTORFF-Einschneckenextruder (Aufkonzentrationsextruder) weitestgehend vom Lösemittel befreit. Exemplarisch sind hier die Parameter der Aufkonzentration des Basispolymeren P1 dargestellt. Die Drehzahl der Schnecke betrug 170 U/min,

35

der Motorstrom 17 A, es wurde ein Durchsatz von 62,3 kg flüssig/h realisiert. Zur Aufkonzentration wurde an 3 verschiedenen Domen ein Vakuum angelegt. Die Unterdrücke betragen jeweils 340 mbar, 50 mbar und 7 mbar, wobei das geringste Vakuum im ersten Dom angelegt wurde. Die Austrittstemperatur des aufkonzentrierten Hotmelts lag bei 105 °C. Der Feststoffgehalt betrug nach diesem Aufkonzentrationsschritt 99,7%.

Verfahren 2: Herstellung Harz-modifizierter Schmelzhaftkleber

Die nach dem oben erläuterten Verfahren 1 hergestellten Acrylatschmelzhaftkleber wurden direkt in einen nachgeschalteten WELDING-Doppelschneckenextruder (WELDING Engineers, Orlando, USA; Model 30 MM DWD; Schneckendurchmesser 30mm, Länge Schnecke 1 = 1258 mm; Länge Schnecke 2 = 1081 mm; 3 Zonen) gefördert. Über ein Feststoffdosiersystem wurden 30 Gew% des Harzes Dertophene T110 (Hersteller DRT, Frankreich) in Zone 1 zudosiert und homogen eingemischt. Exemplarisch sind hier für die Harzcompounding mit dem Basispolymer P1 die Parameter dargelegt. Drehzahl betrug 474 U/min, der Motorstrom 44 A, es wurde ein Durchsatz von 31,3 kg/h realisiert. Die Temperaturen der Zonen 1 und 2 betragen jeweils 100 °C, die Schmelzetemperatur in Zone 1 betrug 112 °C und die Massetemperatur bei Austritt (Zone 3) 90 °C.

Verfahren 3: Herstellung der erfindungsgemäßen Klebebänder, Abmischung mit dem thermischen Vernetzer und Beschichtung (Beispiele 1 bis 9)

Die nach den Verfahren 1 – 2 hergestellten Acrylatschmelzhaftkleber wurden in einem Fütterextruder (Einschneckenförderextruder der Firma TROESTER) aufgeschmolzen und mit diesem als Polymerschmelze in einen Doppelschneckenextruder gefördert (Fa. LEISTRITZ, Deutschland, Bez. LSM 30/34. Das Aggregat wird von außen elektrisch beheizt und über verschiedene Gebläse luftgekühlt und ist so konzipiert, dass bei guter Verteilung des Vernetzungssystems in der Polymermatrix gleichzeitig eine kurze Verweilzeit der Klebmasse im Extruder gewährleistet ist. Dazu wurden die Mischwellen des Doppelschneckenextruders so angeordnet, dass sich fördernde und mischende Elemente abwechseln. Die Zugabe der jeweiligen Vernetzungssysteme erfolgt mit geeignetem Dosierequipment gegebenenfalls an mehreren Stellen und gegebenenfalls unter Verwendung von Dosierhilfsmitteln in die druckfreien Förderzonen des Doppelschneckenextruders.

Nach Austritt der fertig compoundingten, mit Vernetzer abgemischten Klebmasse aus dem Doppelschneckerextruder (Austritt: Runddüse, 5 mm Durchmesser) erfolgt die Beschichtung direkt mittels nachgeschaltetem 2-Walzenauftragswerk auf eine 50 µm-

Polyester-Folie gemäß dem Beschichtungsverfahren nach Variante A (Fig.2). Wie oben erwähnt, wird die Zeit zwischen Zudosierung des Vernetzungssystems bis zum optisch homogenen Ausformen auf einen Träger als Verarbeitungszeit bezeichnet. Die Verarbeitungszeit ist stark abhängig von Prozesstemperatur, Vernetzertyp und -menge, sowie von der Funktionalisierung der Acrylatmasse mit Carboxy- und Hydroxygruppen und gibt den Zeitraum an, in welcher die mit Vernetzer abgemischte Klebmasse mit optisch gutem Strichbild (gelfrei, stippenfrei) beschichtet werden kann. Die Beschichtung erfolgt mit Bahngeschwindigkeiten zwischen 1 m/min und 20 m/min, die Rakelwalze des 2-Walzenauftragswerk wird nicht angetrieben.

10 In den nachfolgenden Beispielen und in der Tabelle 1 werden die Prozessbedingungen, Dosierverhältnisse und Formulierungen näher erläutert.

Beispiel B1

15 Das Basispolymer P1 wurde gemäß Verfahren 1 aufkonzentriert (Feststoffgehalt 99,7%) und anschließend gemäß Verfahren 3 mit 30 % Harz Dertophene T 110 abgemischt. Diese harzmodifizierte Acrylat-Hotmeltmasse wurde gemäß Verfahren 4 mit 0,25 Gew.% (bezogen auf Acrylatcopolymer) des trimerisierten aliphatischen Diisocyanates Desmodur XP 2410 (Fa. BAYER AG, Deutschland) abgemischt. Zur Verbesserung der Dosierfähigkeit wurde das trimerisierte Diisocyanat mit dem flüssigen Phosphatester REOFOS 65 (Fa. GREAT LAKES, USA) im Verhältnis 1 zu 3 verdünnt. Die Prozessparameter sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die Verarbeitungszeit des Compounds betrug 9 Minuten bei einer effektiven Masstemperatur von 82 °C nach dem Verlassen des LEISTRITZ-Extruders. Die Beschichtung erfolgt am 2-Walzenauftragswerk bei Walzentemperaturen von 100 °C und einem Masseauftrag von 85 g/m² auf PET-Folie. Von dem so hergestellten Klebeband wurden SAFT-Messungen in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer der Muster bei Raumtemperatur durchgeführt. Nach 5 Tagen Raumtemperlagerung ist die Vernetzung der Muster abgeschlossen, der SAFT-Rutschweg erreicht ein stabiles Niveau bei ca. 540µm. Die Ergebnisse sind grafisch in Fig. 8 gezeigt. Weitere klebtechnische Daten des Beispiels 1 sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Beispiel B2

35 Das gemäß Verfahren 1 aufkonzentrierte und gemäß Verfahren 2 mit 30 % Harz Dertophene T110 abgemischte Basispolymer P1 wurde analog Beispiel B1 mit Vernetzer abgemischt und beschichtet. Zugesezt wurden 0,45 Gew.% (bezogen auf Acrylatcopo-

lymer) des trimerisierten HDI-Polyisocyanates Desmodur N3600 (BAYER AG, Deutschland) gemäß Verfahren 3. Die Extruderdrehzahl des LEISTRITZ-Doppelschneckenextruders betrug 50 Umdrehungen pro Minute, der Massedurchsatz 13,0 kg/h. Die Verarbeitungszeit betrug 7 min bei einer effektiven Massetemperatur von 85 °C nach dem Verlassen des Extruders. Mittels Walzenauftragswerk wurden mit einem Masseauftrag von 105 g/m² auf 23 µm PET-Folie beschichtet. Von dem so hergestellten Klebeband wurden SAFT-Messungen in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer der Muster bei Raumtemperatur durchgeführt. Nach 5 Tagen Raumtemperaturlagerung ist die Vernetzung der Muster nahezu abgeschlossen, der SAFT-Rutschweg erreicht ein stabiles Niveau bei ca. 540 µm. Nach 5 Tagen Raumtemperaturlagerung ist die Vernetzung abgeschlossen, der SAFT-Rutschweg erreicht ein Plateau (Fig. 9). Zu klebtechnischen Daten siehe Beispiel B2 in Tabelle 2.

Beispiel B3

Das gemäß Verfahren 1 aufkonzentrierte und gemäß Verfahren 2 mit 30 % Harz Dertophene T110 abgemischte Basispolymer P2 wurde analog Beispiel B1 mit Vernetzer abgemischt und beschichtet. Gemäß Verfahren 3 wurden 0,25 Gew.% (fest auf fest, bezogen auf das Acrylatcopolymer) einer wässrigen Suspension (Feststoffgehalt 34 %) des oberflächlich mit Diisopropylamin deaktivierten mikronisierten IPDI Trimerisats HF9 (BAYER AG, Deutschland) der Acrylat-Hotmeltmasse zugesetzt. Zu Prozessbedingungen siehe Tabelle 1. Anschließend wurde am Walzenauftragswerk mit einem Masseauftrag von 77 g/m² auf 23 µm PET-Folie beschichtet. Die Verarbeitungszeit betrug 6 min bei einer effektiven Massetemperatur von 78 °C nach dem Verlassen des Compoundier-Extruders. Von dem so hergestellten Klebeband wurde die Scherstandzeit bei Normalklima (23 °C, 55 % Luftfeuchtigkeit) in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Schertestwerte steigen innerhalb der ersten 10 Tage auf ca. 2500 min und bleiben dann auf diesem Niveau über die gesamte beobachtete Zeit von 270 Tagen. Die Ergebnisse sind grafisch in Fig. 10 gezeigt. Zu weiteren klebtechnischen Daten siehe Beispiel B3 in Tabelle 2.

30

Beispiel B4:

Analog Beispiel B1 wurde das Basispolymer P1 gemäß Verfahren 1 aufkonzentriert, gemäß Verfahren 2 mit 30 Gew% DT 110 abgemischt und gemäß Verfahren 3 mit 0,39 Gew % Desmodur XP 2410 abgemischt und mit einem Masseauftrag von 65 g/m² auf

23µm PET Folie beschichtet. Die Prozessbedingungen sind in Tabelle 1 dargestellt. Zu klebtechnischen Daten siehe Beispiel B4 in Tabelle 2.

Beispiel B5:

5 Analog Beispiel B1 wurde das Basispolymer P3 gemäß Verfahren 1 aufkonzentriert, gemäß Verfahren 2 mit 30 Gew% DT 110 abgemischt und gemäß Verfahren 3 mit 0,40 Gew % Desmodur XP 2410 abgemischt und mit einem Masseauftrag von 85 g/m² auf 23 µm PET Folie beschichtet. Die Prozessbedingungen sind in Tabelle 1 dargestellt. Zu klebtechnischen Daten siehe Beispiel B5 in Tabelle 2.

10

Beispiel B6:

Analog Beispiel B1 wurde das Basispolymer P3 gemäß Verfahren 1 aufkonzentriert und ohne Zusatz von Harzen oder Füllstoffen gemäß Verfahren 3 mit 0,20 Gew % Desmodur XP 2410 abgemischt und mit einem Masseauftrag von 90 g/m² auf 23µm PET Folie
15 beschichtet. Die Prozessbedingungen sind in Tabelle 1 dargestellt. Zu klebtechnischen Daten siehe Beispiel B6 in Tabelle 2.

Beispiel B7:

Analog Beispiel B1 wurde das Basispolymer P4 gemäß Verfahren 1 aufkonzentriert und
20 ohne Zusatz von Harzen oder Füllstoffen gemäß Verfahren 3 mit 0,40 Gew % Desmodur XP 2410 abgemischt und mit einem Masseauftrag von 100 g/m² auf 23 µm PET Folie beschichtet. Die Prozessbedingungen sind in Tabelle 1 dargestellt. Zu klebtechnischen Daten siehe Beispiel B7 in Tabelle 2.

25 Beispiel B8:

Analog Beispiel B1 wurde das Basispolymer P5 gemäß Verfahren 1 aufkonzentriert und in einen WELDING-Doppelschneckenextruder (WELDING Engineers, Orlando, USA) gefördert.

Über Feststoffdosiersysteme wurden jeweils 30 Gew.-% Harz Dertophene T110 und 30
30 Gew.-% Mikrosöhl-Kreide (MS 40, Fa. Söhlde) in Zone 1 zudosiert und anschließend homogenisiert.

Durch Einbau von 2 Staelementen wurde die Scherung erhöht. Folgende Parameter wurden eingestellt: Drehzahl 460 U/min, Motorstrom 58 A, Durchsatz Polymer 40,0 kg/h, Temperaturen Zone 1 = 110 °C, Temperatur Zone 2 = 100 °C, Schmelztemperatur in
35 Zone 1 = 154 °C und die Massetemperatur bei Austritt (Zone 3) 134 °C. Zu dieser Masse

wurden gemäß Verfahren 3 0,40 Gew.-% Desmodur XP2410 zugemischt und mittels 2-Walzenverfahren mit 85 g/m² auf 23 µm PET Folie beschichtet. Die Prozessbedingungen sind in Tabelle 1 dargestellt. Zu klebtechnischen Daten siehe Beispiel B8 in Tabelle 2.

5 Beispiel B9:

Analog Beispiel B1 wurde das Basispolymer P6 gemäß Verfahren 1 aufkonzentriert, gemäß Verfahren 2 mit 30 Gew.-% DT 110 abgemischt und gemäß Verfahren 3 mit 0,50 Gew.-% Desmodur XP 2410 versetzt und mit einem Masseauftrag von 100 g/m² auf 23 µm PET Folie beschichtet. Die Prozessbedingungen sind in Tabelle 1 dargestellt. Zu
10 klebtechnischen Daten siehe Beispiel B9 in Tabelle 2.

Das erfindungsgemäße Verfahren bietet überraschenderweise eine hervorragende Lösung der eingangs gestellten Aufgabe an. So können durch die Minimierung des Ver-
15 arbeitungsweges – Zugabe des Vernetzers im Extruder, während einer guten Durchmischung der Masse bereits der Transport bis zur Beschichtungseinheit und dann direkt anschließend eine optimierte Beschichtungsweise, insbesondere durch die vorgestellten Kalander – gut beschichtbare Acrylatschmelzhaftkleber hergestellt werden, deren Beschichtungsbilder sehr gleichmäßig und homogen sind. Durch die vorteilhafte thermi-
20 sche Vernetzung, die vorteilhaft direkt auf dem Trägermaterial stattfindet, ist es zudem möglich, Schichten anzubieten, die durch die Schichtdicke hindurch kein Vernetzungsprofil aufweisen. Bei keiner anderen mit einem thermischen Vernetzer versehenen Masse konnten zuvor derart positive Verarbeitungseigenschaften festgestellt werden, und keine anderen aus dem Stand der Technik bekannten Massen ließen solche guten Verarbei-
25 tungseigenschaften bei Variation des Vernetzers erwarten.

Für den Fachmann völlig überraschend ist dabei die Beschichtbarkeit der Hotmelt-Klebmasse nach Zugabe und Einmischung des Isocyanat-Vernetzungssystems in die Polyacrylat-Klebmasse bei den im Compoundieraggregat herrschenden Temperaturen zwischen 60 °C und 120 °C, vorzugsweise zwischen 70 °C und 100 °C. Unter Beschichtbar-
30 keit wird in diesem Zusammenhang die Eignung zum Ausformen der mit Vernetzer abgemischten Klebmasse in dünne Schichten und zum Aufbringen auf ein bahnförmiges Trägermaterial mittels Beschichtungsdüse oder Walzenbeschichtungswerk verstanden. Zu erwarten war eine Vernetzung bzw. Vergelung der Klebmasse, so dass eine nachfol-
35 gende Beschichtung nicht mehr möglich gewesen wäre. Tatsächlich können die

beschriebenen Klebmassen aber innerhalb eines gewissen Zeitraumes nach der Vernetzerdosierung und Compoundierung beschichtet werden. Die Verarbeitungszeit ist stark abhängig von Molekulargewicht und Hydroxy-Funktionalisierung der Polyacrylat-Klebmasse, sowie von Typ und Menge des verwendeten Vernetzungssystem und den herrschende Prozessbedingungen wie z.B. Masstemperatur und geometrische Beschaffenheit des Compoundieraggregates.

Gemäß des bekannten Standes der Technik hätte der Fachmann eine sofortige Reaktion der Isocyanate mit den im Polyacrylat enthaltenen OH-Gruppen mit resultierender Unbeschichtbarkeit der anvernetzten Masse erwartet. Zur Vermeidung hätte er blockierte Isocyanate bei extrem hohen Temperaturen mit dem Nachteil der in der Klebmasse verbleibenden und störenden Blockierungsmittel einsetzen müssen.

Ebenfalls war es für den Fachmann nicht zu erwarten, dass eine effektive Nachvernetzung der Klebmassen bei Raumtemperatur ohne kontrollierten Einflusses aktinischer Strahlung möglich war, signifikant zu zeigen durch SAFT und SSZ-Stahl 10N.

Wie den Daten der Tabelle 2 zu entnehmen ist, lassen sich mit diesem Verfahren sehr leistungsstarke Klebmassen herstellen. Die Adhäsionswerte sind insbesondere bei den harzmodifizierten Massen sehr gut, die Kohäsion – gemessen durch die Scherstandzeiten bei 23 und 70°C – ist ebenfalls gut. Für den Fachmann überraschend gut ist die Wärmebeständigkeit gemessen durch den SAFT Test. In jedem Fall ist die Verklebung bis zu einer Temperatur von 200 °C stabil.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens können zusammenfassend durch ein Verlaufsprofil, wie es in Fig. 7 (grafische Darstellung: Vernetzungsgrad ρ gegen die Zeit t) dargestellt ist, veranschaulicht wird:

- eine während der Beschichtung nicht vernetzte Masse, die sich mit einem homogenen Strichbild beschichten lässt (Bereich [1], gekennzeichnet durch die Verarbeitungszeit t_T , also die Zeit zwischen der Vernetzerzugabe und der Beschichtung),
- eine hinreichende (selbst ablaufende) Vernetzung der Masse innerhalb weniger Tage bis zu einem Vernetzungsgrad (ρ_{soil}), der garantiert, dass das Produkt den durch die Anwendungsgebiete der Haftklebmasse gestellten Anforderungen hinsichtlich Temperaturstabilität genügt (Bereich [2], gekennzeichnet durch die Reifezeit t_R , also die

Zeit zwischen der Beschichtung und dem Erreichen des gewünschten Vernetzungsgrades ρ_{soll}),

- selbst eintretende Beendigung der Vernetzungsreaktion nach dem Erreichen des gewünschten Vernetzungsgrades ρ_{soll} , so dass es nicht zu einer Übervernetzung der Klebmasse kommt (Bereich [3]).

5

t_0 bezeichnet den Zeitpunkt der Vernetzerzugabe, t_B den Zeitpunkt der Beschichtung.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es somit erstmals, die Nachteile des Standes der Technik zu vermeiden.

10

Das erfindungsgemäß Klebeband kann in vorteilhafter Weise auch als stripfähiges Klebeband verwendet werden, insbesondere derart, dass es durch Zug im wesentlichen in der Verklebungsebene rückstandsfrei wiederabgelöst werden kann.

Tabelle 1: Die wichtigsten Parameter der Einarbeitung des Vernetzers in den AC-Schmelzhaftkleber nach Verfahren 3, Musterherstellung

Beispiel	Basispolymer		Compoundieren Verfahren 2	Vernetzereinbarung und Beschichtung nach Verfahren 3									
	Polymer	K-Wert		Vernetzer – Typ und Menge [% Vernetzer auf Polymer]	Masse- durch- satz DSE [kg/h]	Dreh- zahl DSE [1/min]	Soll- tempe- ratur DSE [°C]	Strom- auf- nahme DSE [A]	Druck Ausgang DSE [bar]	Masse- temperat- ur nach DSE [°C]	Beschichtungs- temperatur Rakelwaize / Beschichtungs- walze [°C]	Verar- bei- tungs- zeit [min]	Masse- auftrag [g/m ²]
B 1	P 1	62	30 % DT110	0,25% Desmodur XP2410	12,5	50	80	8,5	13	82	100/100	9	85
B 2	P 1	62	30 % DT110	0,45% Desmodur N3600	13,0	50	80	8,5	14	85	100/80	7	105
B 3	P 2	58	30% DT110	0,25% HF9	12	50	50	14,5	27	78	100/100	6	77
B 4	P 1	62	30% DT110	0,39% Desmodur XP2410	12,5	50	80	8,5	14	83	100/80	9	65
B 5	P 3	72,5	30% DT110	0,40% Desmodur XP2410	12,0	100	80	15,0	30	98	100/100	5	85
B 6	P 3	72,5	-	0,20 % Desmodur XP2410	10,0	100	100	18,0	35	107	100/100	3	90
B 7	P 4	80	-	0,40% Desmodur XP2410	12,5	100	70	14	20	86	100/100	10	100
B 8	P 5	68	30%DT110 und 30% Mikrosöhl	0,40% Desmodur XP 2410	13,0	150	70	12,5	15	103	100/100	8	85
B 9	P 6	52	30 % DT 110	0,5% Desmodur XP 2410	14	100	70	11,5	11	83	100/100	20	100

DSE = Doppelschneckenextruder

5

Tabelle 2: Die wichtigsten klebtechnischen Eigenschaften der Beispiele 1 - 9

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Klebebandes mit ein- oder beidseitiger vernetzter Acrylschmelzhaftkleber-Schicht, bei welchem in der Schmelze zu einem Polyacrylatcopolymer („Polyacrylat“) auf Basis von Acrylsäureestern und/oder Methacrylsäureestern ein Vernetzer zugesetzt wird, das mit dem Vernetzer versehene Polyacrylat zu einer Beschichtungseinheit gefördert wird und dort auf eine bahnförmige Schicht aufgebracht wird und nach der Aufbringung homogen vernetzt wird, dadurch gekennzeichnet, dass der Vernetzer ein thermischer Vernetzer ist und ein Teil der Acrylsäureester und/oder Methacrylsäure-ester primäre Hydroxygruppen enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der thermische Vernetzer in einem Extruder zugesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der thermische Vernetzer ein Isocyanat ist.
4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das weitere Material ein Trägermaterial ist.
5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das weitere Material eine Klebmasse ist, insbesondere eine vernetzte Klebmasse.
6. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der thermische Vernetzer ein trimerisiertes Isocyanat ist.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die trimerisierten Isocyanate aliphatische oder mit Aminen deaktivierte Isocyanate sind.
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur des Polyacrylats bei Zugabe des trimerisierten Isocyanates zwischen 60 °C und 120°C, bevorzugt zwischen 70 °C und 100 °C, beträgt.

9. Verfahren nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass
der Restmonomergehalt im Polyacrylat bei Zugabe des Vernetzers nicht mehr als
5 1 Gew.-%, bezogen auf das Polymere, beträgt.
10. Verfahren nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass
der Anteil der primäre Hydroxygruppen enthaltenden Acrylsäureester und/oder Meth-
10 acrylsäureester bis zu 25 Gew.-%, bezogen auf das Polyacrylat, beträgt.
11. Verfahren nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass
die Beschichtungseinheit ein Mehrwalzenbeschichtungskalender ist, der insbesondere
15 zwei bis vier Walzen aufweist.
12. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass
zumindest eine der Walzen mit einer anti-adhäsiv ausgerüsteten Walzenoberfläche ver-
sehen ist.
20
13. Verfahren nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass
die anti-adhäsiv ausgerüstete Walzenoberfläche aus einem Stahl-Keramik-Silikon-Ver-
bundwerkstoff besteht.
25
14. Verfahren nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyacrylat auf die folgende Eduktmischung zurückgeführt werden kann:
a1) Acrylsäureester und/oder Methacrylsäureester der allgemeinen Formel
30
$$\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{R}^1)(\text{COOR}^{\text{II}})$$

wobei $\text{R}^1 = \text{H}$ oder CH_3
 $\text{R}^{\text{II}} =$ Alkylkette mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen,
mit einem Anteil von 65 bis 99 Gew.-%;

- a2) Acrylate und/oder Methacrylate, deren Alkoholkomponente zumindest eine primäre Hydroxyl-Gruppe enthält, und/oder mit Acrylaten copolymerisierbare Vinylverbindungen, die zumindest eine primäre Hydroxyl-Gruppe enthalten, mit einem Anteil von 1 bis 20 Gew.-%,
- 5 a3) und, sofern sich die Anteile von a1) und a2) nicht zu 100 Gew.-% addieren, olefinisch ungesättigte copolymerisierbare Monomere mit funktionellen Gruppen, mit einem Anteil von 0 bis 15 Gew.-%.
15. Klebeband mit einer homogen vernetzten Polyacrylatschicht.
- 10 16. Klebeband nach Anspruch 15, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem Ansprüche 1 bis 8.
- 15 17. Verwendung von trimerisierten Isocyanaten als Vernetzer für Polyacrylate, insbesondere zur Herstellung von Klebmassen oder Trägermaterialien für Klebebänder.

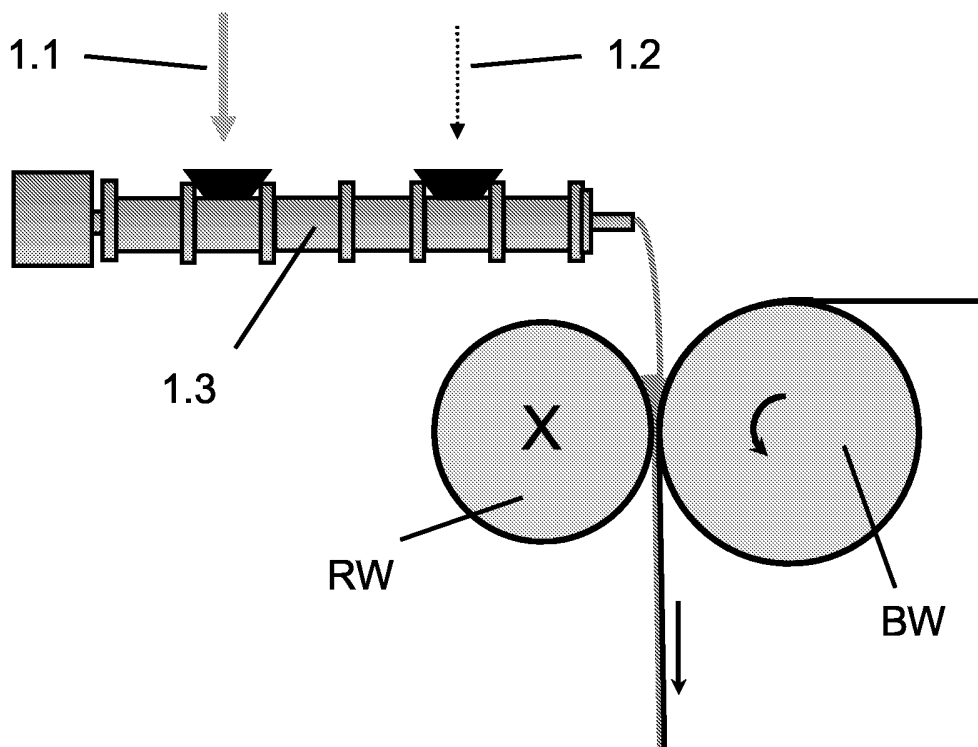


Fig. 1

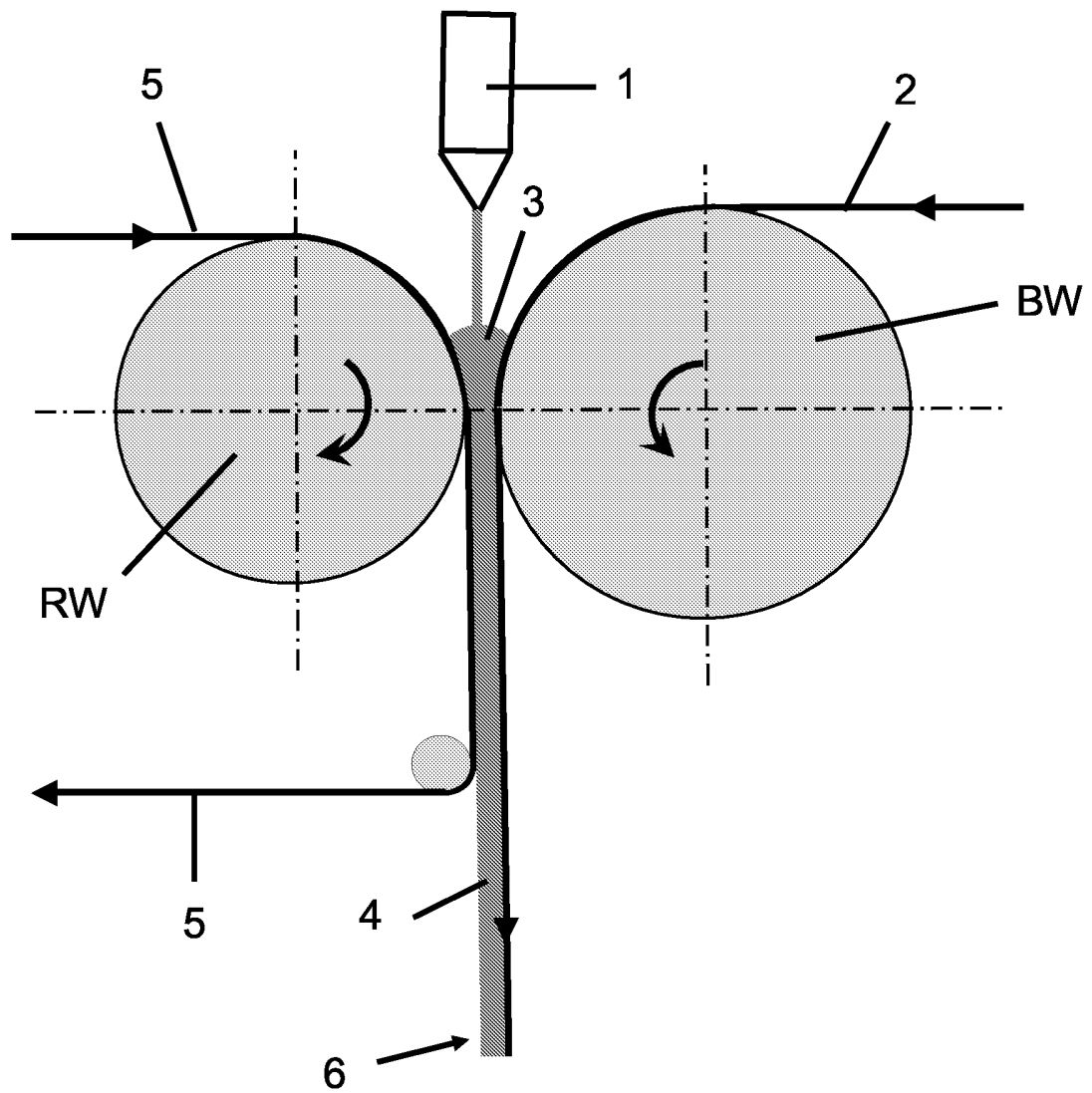


Fig. 2

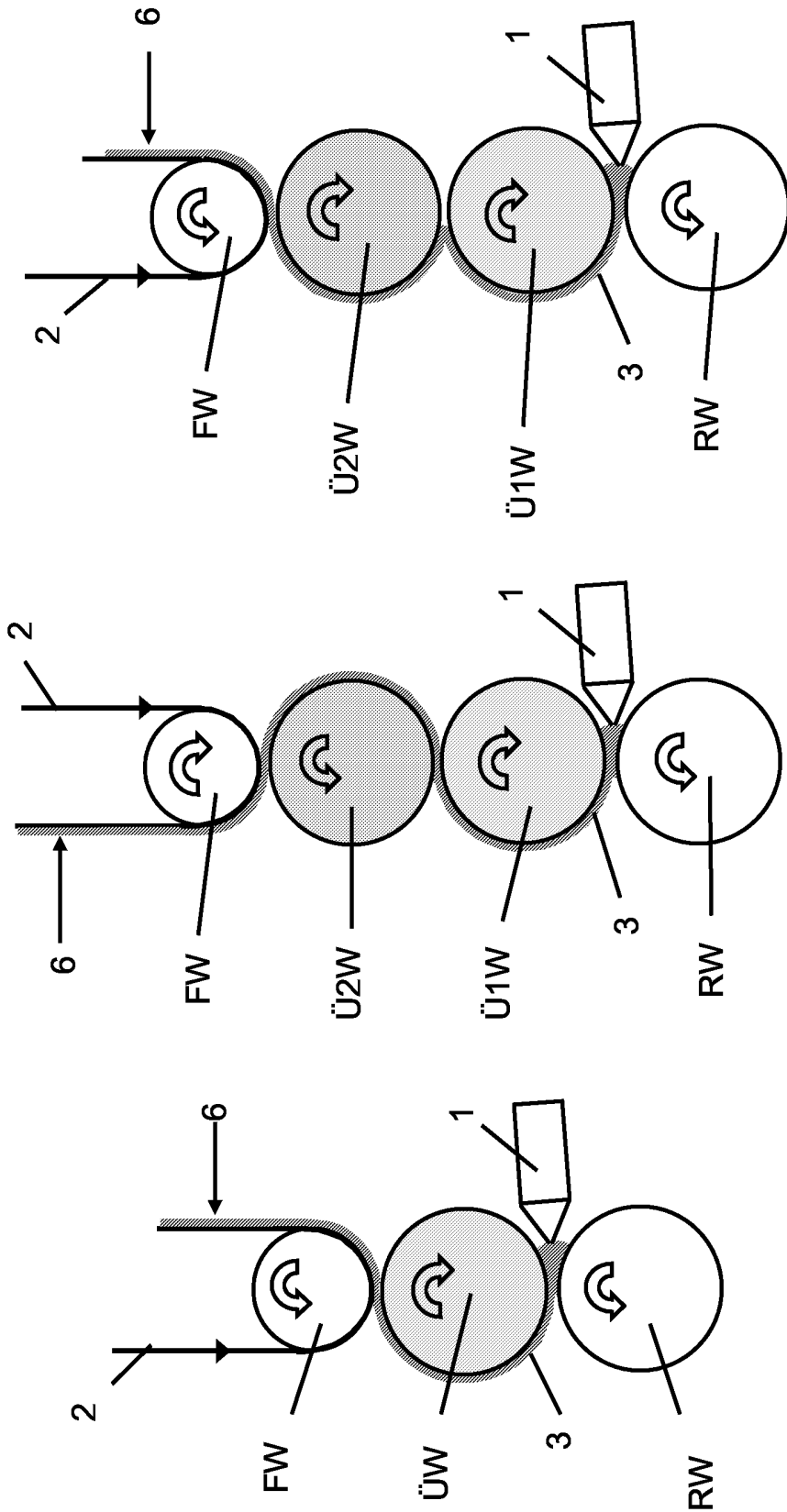


Fig. 3

Fig. 4

Fig. 5

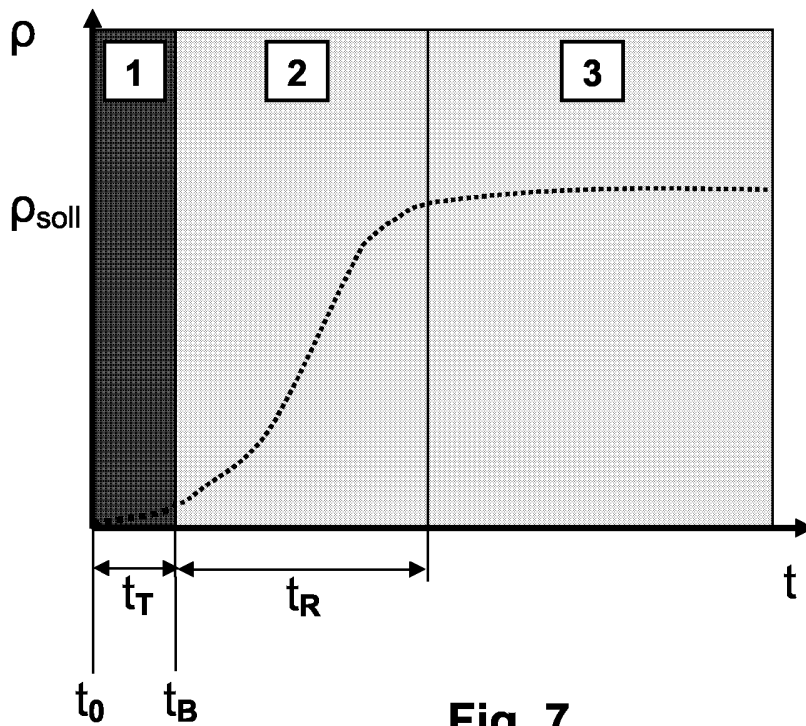


Fig. 7

5

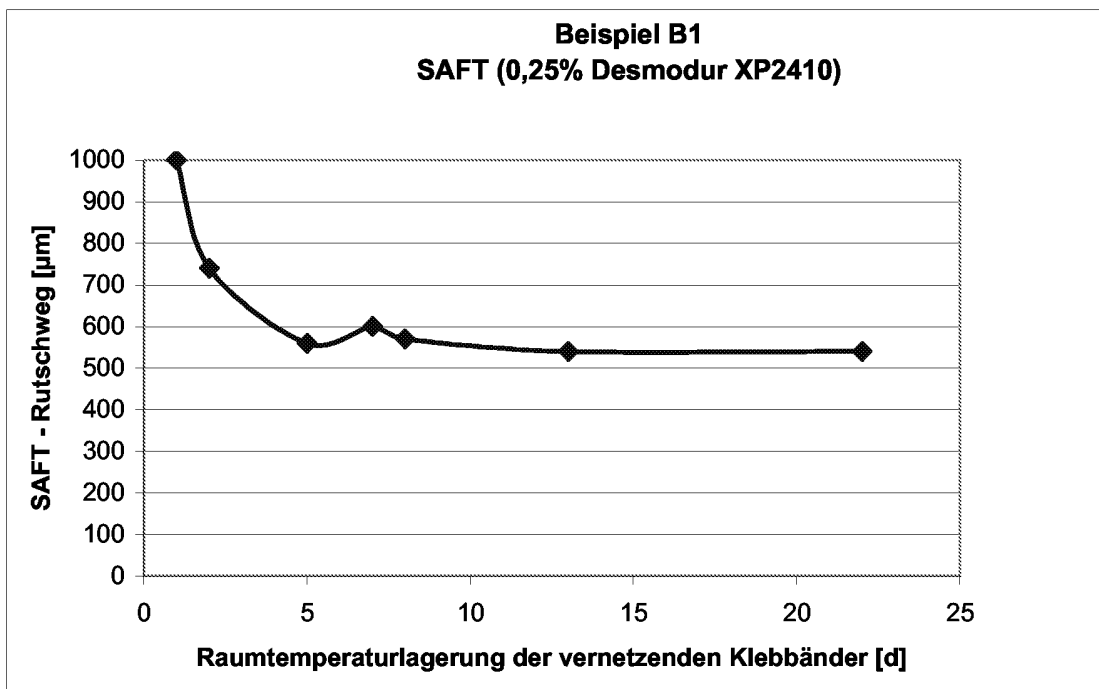


Fig. 8

10

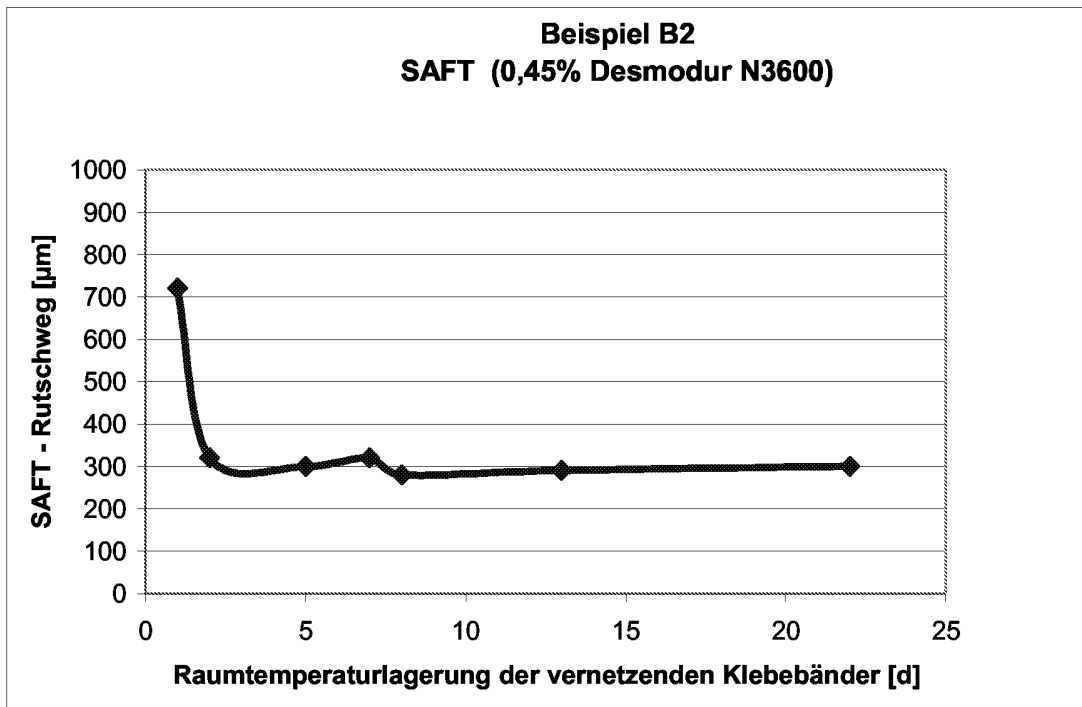


Fig. 9

5

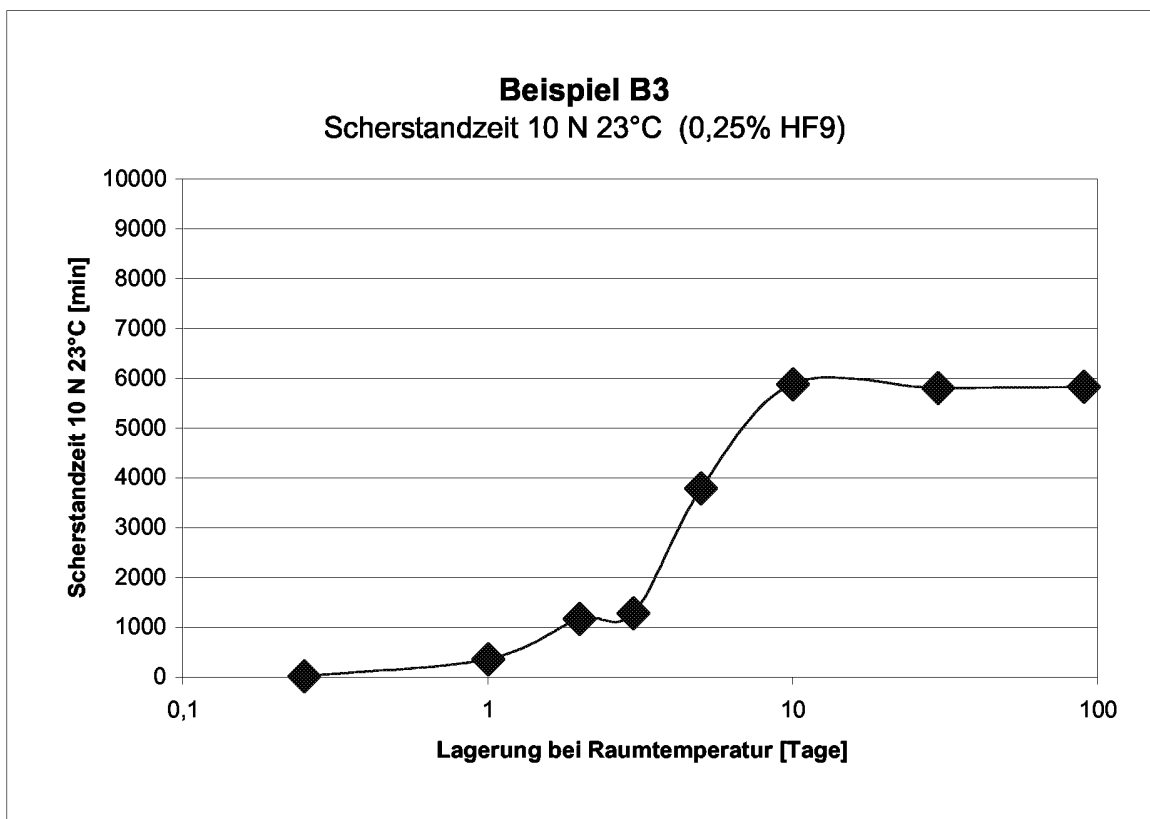


Fig. 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/054506

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09J7/00 C09J11/06 C08G18/62 C08G18/08 B05D1/28
B05D1/26 B05D5/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09J C08G B05D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 101 63 545 A1 (TESA AG) 10 July 2003 (2003-07-10) cited in the application	15, 17
Y	paragraphs '0036! - '0053!, '0062!, '0084!, '0092! - '0102!, '0117!, '0118!	1-14, 16
Y	EP 1 078 966 A (BEIERSDORF AG; TESA AG) 28 February 2001 (2001-02-28) paragraph '0090! - paragraph '0095!	1-14, 16
X	US 2003/017332 A1 (TAKIZAWA YOUICHI ET AL) 23 January 2003 (2003-01-23) abstract	15, 17
Y	paragraphs '0016! - '0018!, '0021! - '0027!, '0032!, '0033!, '0055! - '0058!	1-14, 16
	-/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- | | |
|--|--|
| <p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> | <p>*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>*&* document member of the same patent family</p> |
|--|--|

Date of the actual completion of the international search

11 November 2005

Date of mailing of the international search report

18/11/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Meier, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/054506

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 648 425 A (EVERAERTS ET AL) 15 July 1997 (1997-07-15)	1-10, 14-17
Y	abstract column 3, lines 34-49 column 4, line 59 - column 5, line 6 column 7, line 27 - column 8, line 58; examples 40-42	11-13
X	----- WO 2004/050784 A (TESA AG; HUSEMANN, MARC; ZOELLNER, STEPHAN) 17 June 2004 (2004-06-17)	1-10, 14-17
Y	abstract page 2, line 30 - page 4, line 18 page 12, line 20 - page 13, line 11 page 15, lines 17-27; claims 1,3,7	11-13
P,X	----- WO 2005/059052 A (TESA AG; HUSEMANN, MARC; ZOELLNER, STEPHAN) 30 June 2005 (2005-06-30) abstract page 4, line 10 - page 5, line 20 page 7, lines 3-9 page 15, lines 29,30 page 18, lines 10-19; example 3 -----	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/054506

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10163545	A1	10-07-2003	EP 1321268 A2 25-06-2003 JP 2003193007 A 09-07-2003 US 2003143338 A1 31-07-2003
EP 1078966	A	28-02-2001	DE 19939076 A1 22-02-2001 ES 2230009 T3 01-05-2005 JP 2001055547 A 27-02-2001
US 2003017332	A1	23-01-2003	WO 0151531 A1 19-07-2001
US 5648425	A	15-07-1997	AU 665606 B2 11-01-1996 AU 3278493 A 28-07-1993 AU 665613 B2 11-01-1996 AU 3418593 A 28-07-1993 BR 9206999 A 05-12-1995 BR 9207011 A 05-12-1995 CA 2126981 A1 08-07-1993 CA 2126982 A1 08-07-1993 CN 1073962 A 07-07-1993 DE 69214163 D1 31-10-1996 DE 69214163 T2 15-05-1997 DE 69214164 D1 31-10-1996 DE 69214164 T2 06-03-1997 EP 0619830 A1 19-10-1994 EP 0619831 A1 19-10-1994 ES 2092806 T3 01-12-1996 ES 2092809 T3 01-12-1996 JP 3532565 B2 31-05-2004 JP 7502558 T 16-03-1995 JP 7502560 T 16-03-1995 KR 270155 B1 16-10-2000 MX 9207574 A1 01-06-1993 NO 942460 A 23-08-1994 NO 942461 A 30-08-1994 WO 9313147 A1 08-07-1993 WO 9313148 A1 08-07-1993
WO 2004050784	A	17-06-2004	AU 2003283381 A1 23-06-2004 DE 10256511 A1 24-06-2004 EP 1570018 A1 07-09-2005
WO 2005059052	A	30-06-2005	DE 10359349 A1 14-07-2005 US 2005129936 A1 16-06-2005

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2005/054506

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C09J7/00 C09J11/06 C08G18/62 C08G18/08 B05D1/28
 B05D1/26 B05D5/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE
 Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C09J C08G B05D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
 EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 101 63 545 A1 (TESA AG) 10. Juli 2003 (2003-07-10) in der Anmeldung erwähnt	15,17
Y	Absätze '0036! - '0053!, '0062!, '0084!, '0092! - '0102!, '0117!, '0118!	1-14,16
Y	EP 1 078 966 A (BEIERSDORF AG; TESA AG) 28. Februar 2001 (2001-02-28) Absatz '0090! - Absatz '0095!	1-14,16
X	US 2003/017332 A1 (TAKIZAWA YOUICHI ET AL) 23. Januar 2003 (2003-01-23) Zusammenfassung	15,17
Y	Absätze '0016! - '0018!, '0021! - '0027!, '0032!, '0033!, '0055! - '0058!	1-14,16
	----- -/--	

<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
---	--

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
---	--

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 11. November 2005	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 18/11/2005
---	---

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Meier, S
---	--

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 648 425 A (EVERAERTS ET AL) 15. Juli 1997 (1997-07-15)	1-10, 14-17
Y	Zusammenfassung Spalte 3, Zeilen 34-49 Spalte 4, Zeile 59 - Spalte 5, Zeile 6 Spalte 7, Zeile 27 - Spalte 8, Zeile 58; Beispiele 40-42	11-13
X	----- WO 2004/050784 A (TESA AG; HUSEMANN, MARC; ZOELLNER, STEPHAN) 17. Juni 2004 (2004-06-17)	1-10, 14-17
Y	Zusammenfassung Seite 2, Zeile 30 - Seite 4, Zeile 18 Seite 12, Zeile 20 - Seite 13, Zeile 11 Seite 15, Zeilen 17-27; Ansprüche 1,3,7	11-13
P,X	----- WO 2005/059052 A (TESA AG; HUSEMANN, MARC; ZOELLNER, STEPHAN) 30. Juni 2005 (2005-06-30) Zusammenfassung Seite 4, Zeile 10 - Seite 5, Zeile 20 Seite 7, Zeilen 3-9 Seite 15, Zeilen 29,30 Seite 18, Zeilen 10-19; Beispiel 3	1-17

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/054506

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 10163545	A1	10-07-2003	EP	1321268 A2	25-06-2003
			JP	2003193007 A	09-07-2003
			US	2003143338 A1	31-07-2003
EP 1078966	A	28-02-2001	DE	19939076 A1	22-02-2001
			ES	2230009 T3	01-05-2005
			JP	2001055547 A	27-02-2001
US 2003017332	A1	23-01-2003	WO	0151531 A1	19-07-2001
US 5648425	A	15-07-1997	AU	665606 B2	11-01-1996
			AU	3278493 A	28-07-1993
			AU	665613 B2	11-01-1996
			AU	3418593 A	28-07-1993
			BR	9206999 A	05-12-1995
			BR	9207011 A	05-12-1995
			CA	2126981 A1	08-07-1993
			CA	2126982 A1	08-07-1993
			CN	1073962 A	07-07-1993
			DE	69214163 D1	31-10-1996
			DE	69214163 T2	15-05-1997
			DE	69214164 D1	31-10-1996
			DE	69214164 T2	06-03-1997
			EP	0619830 A1	19-10-1994
			EP	0619831 A1	19-10-1994
			ES	2092806 T3	01-12-1996
			ES	2092809 T3	01-12-1996
			JP	3532565 B2	31-05-2004
			JP	7502558 T	16-03-1995
			JP	7502560 T	16-03-1995
			KR	270155 B1	16-10-2000
			MX	9207574 A1	01-06-1993
			NO	942460 A	23-08-1994
			NO	942461 A	30-08-1994
			WO	9313147 A1	08-07-1993
			WO	9313148 A1	08-07-1993
WO 2004050784	A	17-06-2004	AU	2003283381 A1	23-06-2004
			DE	10256511 A1	24-06-2004
			EP	1570018 A1	07-09-2005
WO 2005059052	A	30-06-2005	DE	10359349 A1	14-07-2005
			US	2005129936 A1	16-06-2005