



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 24 091 T2** 2008.11.27

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 461 396 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 24 091.3**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US02/32378**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 806 109.1**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/057791**

(86) PCT-Anmeldetag: **10.10.2002**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **17.07.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **29.09.2004**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **12.12.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **27.11.2008**

(51) Int Cl.⁸: **C09J 4/02 (2006.01)**
C09J 11/02 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

37058 31.12.2001 US

(73) Patentinhaber:

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

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(72) Erfinder:

MOREN, Dean M., Saint Paul, MN 55133-3427, US

(54) Bezeichnung: **METALLSALZMODIFIKATOREN FÜR HAFTMITTEL**

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

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

Beschreibung

Gebiet

[0001] Die Erfindung betrifft Klebezusammensetzungen, insbesondere Klebezusammensetzungen für Substrate mit geringer Oberflächenenergie und reaktive Zwei-Komponenten-Klebezusammensetzungen. Die Klebezusammensetzungen sind besonders nützlich zur Herstellung von verklebten Verbundstoffen, insbesondere von Substraten mit geringer Oberflächenenergie.

Hintergrund

[0002] Ein effizientes, wirksames Mittel zum adhäsiven Verbinden bzw. Verkleben von Substraten mit geringer Oberflächenenergie, wie Polyethylen, Polypropylen und Polytetrafluorethylen (z. B. TEFLON) ist seit langem gesucht worden. Die Schwierigkeiten beim adhäsiven Verbinden dieser Materialien sind wohlbekannt. Siehe zum Beispiel "Adhesion Problems at Polymer Surfaces" (Haftungsprobleme an Polymeroberflächen) von D.M. Brewis, was in Progress in Rubber and Plastic Technology (Fortschritt in der Gummi- und Kunststofftechnologie), Band 1, Seite 1 (1985) erschien.

[0003] Die herkömmlichen Methoden verwenden oft komplexe und kostspielige Substratoberflächen-Präparierungstechniken, wie Flammbehandlung, Koronaentladung, Plasmabehandlung, Oxidation durch Ozon oder oxidierende Säuren und Sputterätzen bzw. Ionenätzen. Alternativ kann die Substratoberfläche durch Beschichten mit einem Material mit hoher Oberflächenenergie geprimt werden. Allerdings kann es zur Erreichung einer angemessenen Haftung des Primers erforderlich sein, zunächst die oben beschriebenen Oberflächenpräparierungstechniken anzuwenden. Alle diese Techniken sind allgemein bekannt, wie in Treatise on Adhesion and Adhesives (Abhandlung über Adhäsion und Klebstoffe) (J.D. Minford, Herausgeber, Marcel Dekker, 1991, New York, Band 7, Seiten 333–435) berichtet. Die bekannten Verfahrensweisen werden häufig für die Verwendung mit spezifischen Substraten kundenspezifisch gestaltet. Als ein Ergebnis davon sind sie möglicherweise nicht nützlich für das allgemeine Verkleben von Substraten mit geringer Oberflächenenergie.

[0004] Darüber hinaus machen die Komplexität und die Kosten der gegenwärtig bekannten Methoden diese nicht besonders geeignet für die Verwendung durch den Endverbraucher (z. B. Reparaturen zu Hause, Do-it-yourself-Kunden etc.) oder bei niedervolumigen Operationen. Ein ständiges Problem ist die Reparatur zahlreicher billiger, gängiger Haushaltsgegenstände, die aus Polyethylen, Polypropylen oder Polystyrol bestehen, wie Abfallkörbe, Wäschekörbe und Spielzeug.

[0005] Eine Reihe von Patenten, die an Zharov et al. erteilt wurden (US-Pat. Nr. 5 539 070, 5 690 780 und 5 691 065) berichtet von einer polymerisierbaren Acryl-Klebezusammensetzung, welche mindestens ein Acrylmonomer, eine wirksame Menge bestimmter Organoboranaminkomplexe und eine wirksame Menge einer Säure zum Starten der Polymerisation des Acrylmonomers umfasst. Die Acrylzusammensetzung ist besonders nützlich als Acryl-Klebstoff zum Verkleben von Polymeren mit geringer Oberflächenenergie.

[0006] Eine weitere Reihe von Patenten, die an Pocius et al. erteilt wurden (US-Pat. Nr. 5 616 796, 5 684 102 und 5 795 657) berichtet von polymerisierbaren Acryl-Klebezusammensetzungen, die Acrylmonomer, Organoboran-Polyamin-Komplex und ein mit Amin reaktives Material umfassen. Polymerisierbare Acrylmonomerzusammensetzungen, die als Klebstoffe zum Verkleben von Polymeren mit geringer Oberflächenenergie nützlich sind, können hergestellt werden. Das Polyamin ist das Reaktionsprodukt eines zweifach Primär-Aminterminierten Materials, und eines Materials mit mindestens zwei Gruppen, die mit einem primären Amin reaktiv sind.

[0007] Mit ständig steigenden Endverbraucher-Ansprüchen sehen sich Formulatoren von Klebezusammensetzungen ständig der Herausforderung gegenüber, sowohl die Anwendungsleistung (z. B. Topfzeit bzw. Verarbeitungszeit, Rate der Festigkeitszunahme und Härtingszeit) als auch die Leistungscharakteristik der physikalischen Eigenschaften (z. B. T- bzw. Winkelschälfestigkeit) von Klebezusammensetzungen zu verbessern. Es ist sehr häufig der Fall, dass eine Formulierungsveränderung, die eine Eigenschaft einer Klebezusammensetzung verbessert, in schädlicher Weise eine zweite Eigenschaft der Klebezusammensetzung beeinflusst. Aufgrund dessen muss der Formulator möglicherweise weniger als ein erwünschtes Gleichgewicht zwischen den konkurrierenden Eigenschaften akzeptieren. Aus diesem Grund sind Klebstoff-Formulatoren ständig auf der Suche nach neuen Materialien, die ein günstigeres Gesamtgleichgewicht von Eigenschaften bei Klebezusammensetzungen vorsehen.

[0008] In zahlreichen industriellen und Verbraucheranwendungen für Klebezusammensetzungen ist eine lan-

ge Topfzeit ein sehr erwünschtes Merkmal. Die Topfzeit bezieht sich allgemein auf die maximale Zeitspanne, die zur Verfügung steht, um die Klebezusammensetzung mit dem/den zu verklebenden Substrat(en) in Kontakt zu bringen (d. h. Schließen der Verbindung) nach der Einleitung der Härtung der Klebezusammensetzung. Wenn die Substrate mit der Klebezusammensetzung in Kontakt gebracht werden, nachdem die Topfzeit abgelaufen ist, wird die letztendliche Festigkeit der zwischen den Substraten gebildeten Verbindung beeinträchtigt.

[0009] Über mehrere Techniken zur Erhöhung der Topfzeit von Klebezusammensetzungen ist berichtet worden. Bei einer bekannten Technik wird die Topfzeit durch Verlangsamen der Härtungsgeschwindigkeit der Klebezusammensetzung erhöht, zum Beispiel durch Verringern der Menge an Polymerisationsstarter in der Klebezusammensetzung und/oder der chemischen Reaktivität des Starters. Diese Technik kann jedoch typischerweise die Gesamthärtungszeit verlängern und kann die Rate der Festigkeitszunahme der Klebezusammensetzung verlangsamen. Über die Zugabe bestimmter polymerisierbarer Monomere zu Klebezusammensetzungen zur Erhöhung der Topfzeit ist ebenfalls berichtet worden. Das US-Pat. Nr. 5 859 160 (Righettini et al.) berichtet von einer durch freie Radikale härtbaren Zusammensetzung, die als ein Zwei-Komponenten-Klebstoff nützlich ist, welche eine radikalisch härtbare Verbindung und eine vinylaromatische Verbindung einschließt, die sich chemisch von der radikalisch härtbaren Verbindung unterscheidet. Eine weitere bekannte Technik zur Erhöhung der Topfzeit ist in dem US-Pat. Nr. 6 291 593 (Cheng) mit der Zugabe eines retardierenden Additivs, gewählt aus der Gruppe bestehend aus nicht-protischen Lewis-Säuren, Zinksalzen und Mischungen davon, offenbart. Die Verlängerung der Topfzeit wurde nicht für diese retardierenden Additive für Organoboran-basierte Systeme gezeigt.

[0010] Obwohl die oben berichteten Techniken zur Erhöhung der Topfzeit von Klebezusammensetzungen angewandt werden können, können andere Eigenschaften der Klebezusammensetzung, wie die Rate des Festigkeitsaufbaus, Härtungszeit und T-Schälfestigkeit als eine Folge der erhöhten Topfzeit geopfert werden. Angesichts des zuvor Gesagten sind verbesserte Zusammensetzungen mit einem günstigen Gleichgewicht von langer Topfzeit der Klebezusammensetzung und einer schnellen Rate für den Festigkeitsaufbau erwünscht.

Zusammenfassung

[0011] Die vorliegende Erfindung stellt Klebezusammensetzungen bereit, die beim Verbinden von Substraten mit geringer Oberflächenenergie miteinander (z. B. Polyethylen, Polypropylen und Polytetrafluorethylen) nützlich sind. Klebezusammensetzungen der vorliegenden Erfindung schließen ein Organoboran, ein polymerisierbares Monomer und ein Metallsalz, welches die Funktion hat, die Härtungskinetik der Klebezusammensetzung zu modifizieren, und zwar zur Bereitstellung eines günstigen Gleichgewichts von langer Topfzeit der Klebezusammensetzung und einer schnellen Rate für den Festigkeitsaufbau, ein.

[0012] In einer Ausführungsform sieht die vorliegende Erfindung eine Klebezusammensetzung vor, umfassend:

- (i) ein Organoboran;
- (ii) mindestens ein radikalisch polymerisierbares Monomer; und
- (iii) mindestens 60 ppm eines Metallsalzes gemäß Formel (1):



worin:

M ein Kation ist, welches aus der Gruppe gewählt wird, die aus Vanadium, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Molybdän, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Antimon, Platin und Cer besteht;

X ein Gegenion mit der Ladung $-m$ ist, wobei m eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 3 ist;

L ein kovalent gebundener Ligand ist; und

n eine ganze Zahl im Bereich von 0 bis 10 ist, welche die Anzahl an Liganden darstellt, welche an das Metallkation kovalent gebunden sind.

[0013] Repräsentative Beispiele für das Metallkation M mit zwei chemisch erreichbaren Oxidationszuständen schließen Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Molybdän, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Antimon, Platin und Cer ein. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die zwei chemisch erreichbaren Oxidationszustände durch eine Ladungseinheit voneinander getrennt.

[0014] Repräsentative Beispiele für das Gegenion X schließen Halogenide, Borate, Sulfonate und Carboxylate, stärker bevorzugt Chlorid, Bromid, Tetrafluorborat, Trifluormethansulfonat, Naphthenat und 2-Ethylhexanoat ein.

[0015] Repräsentative Beispiele für den Liganden L schließen Ammoniak, Amin, Carbonyl, Isonitrile, Phosphine, Phosphite, Arsine, Nitrosyl, Ethylen und Alkene ein.

[0016] Beispiele für die Metallsalze, welche für die Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeignet sind, schließen Kupfer(II)-bromid, Kupfer(II)-chlorid, Kupfer(II)-2-ethylhexanoat, Eisen(III)-bromid, Vanadium(III)-bromid, Chrom(III)-bromid, Ruthenium(III)-bromid, Kupfer(II)-tetrafluoroborat, Kupfer(II)-trifluormethansulfonat, Kupfer(II)-naphthenat, Kupfer(I)-bromid, Eisen(II)-bromid, Mangan(II)-bromid, Kobalt(II)-bromid, Nickel(II)-bromid, Antimon(III)-bromid und Palladium(II)-bromid ein.

[0017] Typischerweise liegt das Metallsalz in einer Menge von über 0 ppm und weniger als etwa 40 000 ppm (bezogen auf die Klebezusammensetzung), stärker bevorzugt in einer Menge im Bereich von etwa 60 ppm bis etwa 20 000 ppm (bezogen auf die Klebezusammensetzung) und am meisten bevorzugt in einer Menge im Bereich von etwa 100 ppm bis etwa 2 000 ppm (bezogen auf die Klebezusammensetzung) vor.

[0018] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das Organoboran mit einem Komplexbildner als Komplex gebildet, und die Klebezusammensetzung schließt weiterhin einen Dekomplexierer ein. Bevorzugte Komplexbildner schließen zum Beispiel Amine, Amidine, Hydroxide, Alkoxide und Kombinationen davon ein. Bevorzugte Dekomplexierer schließen zum Beispiel Säure, Anhydrid, Aldehyd, β -Ketonverbindung, Isocyanat, Säurechlorid, Sulfonylchlorid und Kombinationen davon ein.

[0019] Klebezusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können eine Topfzeit, wie in dem Topfzeit-Testverfahren (Worklife Test Method) definiert, von etwa 5 Minuten oder mehr, stärker bevorzugt von etwa 10 Minuten oder mehr, und am meisten bevorzugt von etwa 20 Minuten oder mehr aufweisen.

[0020] In einer weiteren Ausführungsform stellt die vorliegende Erfindung einen verklebten Verbundstoff bereit mit:

einem ersten Substrat; und einem zweiten Substrat, die durch eine Schicht aus einer gehärteten Klebezusammensetzung adhäsiv miteinander verbunden sind.

[0021] In einer bevorzugten Ausführungsform ist mindestens eines aus dem ersten und zweiten Substrat ein polymeres Material mit einer geringen Oberflächenenergie, zum Beispiel Polyethylen, Polypropylen und Polytetrafluorethylen.

[0022] In einer weiteren Ausführungsform stellt die vorliegende Erfindung eine reaktive Zwei-Komponenten-Zusammensetzung bereit mit:

- (a) einer Starterkomponente, die ein Organoboran umfasst; und
- (b) einer polymerisierbaren Zusammensetzung, umfassend: mindestens ein radikalisch polymerisierbares Monomer und ein Metallsalz gemäß der Formel (1), wie oben beschrieben.

[0023] Die erste Komponente und die zweite Komponente werden typischerweise in einem ganzzahligen Verhältnis von etwa 1:10 bis etwa 1:1 kombiniert.

[0024] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das Organoboran mit einem Komplexbildner als Komplex gebildet, und die zweite Komponente umfasst weiter einen Dekomplexierer.

[0025] Wie hierin verwendet, kann der Ausdruck "organische Gruppen" für aliphatische Gruppen oder cyclische Gruppen stehen. Im Kontext der vorliegenden Erfindung bedeutet der Ausdruck "aliphatische Gruppe" eine gesättigte oder ungesättigte, lineare oder verzweigte Kohlenwasserstoffgruppe. Dieser Ausdruck wird verwendet, um zum Beispiel Alkyl-, Alkenyl-, Alkyl-, Alkenyl- und Alkylgruppen zu umfassen. Der Ausdruck "Alkylgruppe" bedeutet eine einwertige, gesättigte, lineare oder verzweigte Kohlenwasserstoffgruppe (z. B. eine Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, t-Butyl-, Heptyl-, Dodecyl-, Octadecyl-, Amyl- oder 2-Ethylhexylgruppe und dergleichen). Der Ausdruck "Alkyl-" bedeutet eine mehrwertige, gesättigte, lineare oder verzweigte Kohlenwasserstoffgruppe. Der Ausdruck "Alkenylgruppe" bedeutet eine einwertige, ungesättigte, lineare oder verzweigte Kohlenwasserstoffgruppe mit einer oder mehreren Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen (z. B. eine Vinylgruppe). Der Ausdruck "Alkenyl-" bedeutet eine mehrwertige, ungesättigte, lineare oder verzweigte Kohlenwasserstoffgruppe mit einer oder mehreren Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen. Der Ausdruck "Alkylgruppe" bedeutet eine einwertige, ungesättigte, lineare oder verzweigte Kohlenwasserstoffgruppe mit einer oder mehreren Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindungen. Der Ausdruck "Alkyl-" bedeutet eine mehrwertige, ungesättigte, lineare oder verzweigte Kohlenwasserstoffgruppe mit einer oder mehreren Kohlen-

stoff-Kohlenstoff-Dreifachbindungen.

[0026] Der Ausdruck "cyclische Gruppe" bedeutet eine Kohlenwasserstoffgruppe aus einem geschlossenen Ring, die als eine alicyclische Gruppe, aromatische Gruppe oder heterocyclische Gruppe klassifiziert ist. Der Ausdruck "alicyclische Gruppe" bedeutet eine cyclische Kohlenwasserstoffgruppe mit Eigenschaften, die denjenigen von aliphatischen Gruppen ähneln. Der Ausdruck "aromatische Gruppe" oder "Arylgruppe" bedeutet eine mononukleare aromatische Kohlenwasserstoffgruppe oder eine polynukleare aromatische Kohlenwasserstoffgruppe.

[0027] Organische Gruppen oder organische Verknüpfungsgruppen, wie hierin verwendet, können Heteroatome (z. B. O-, N- oder S-Atome), wie im Fall von heterocyclischen Gruppen, sowie funktionelle Gruppen (z. B. Carbonylgruppen) einschließen.

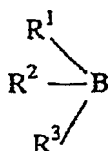
Ausführliche Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen

[0028] Die vorliegende Erfindung stellt Klebezusammensetzungen bereit, die besonders nützlich sind beim Verkleben von Substraten mit geringer Oberflächenenergie miteinander (z. B. Polyethylen, Polypropylen und Polytetrafluorethylen). Klebezusammensetzungen der vorliegenden Erfindung schließen ein Organoboran, ein polymerisierbares Monomer und ein Metallsalz, welches die Funktion hat, die Härtungskinetik der Klebezusammensetzung zu modifizieren, und zwar zur Bereitstellung eines erwünschten Gleichgewichts einer langen Topfzeit des Klebstoffs und einer schnellen Rate des Festigkeitsaufbaus, ein. Klebezusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können in der Form einer Zwei-Komponenten-Klebezusammensetzung bereitgestellt werden mit: einer Starterkomponente, die ein Organoboran umfasst; einer polymerisierbaren Zusammensetzung, die mindestens ein polymerisierbares Monomer umfasst; und einem Metallsalz.

[0029] Die einzelnen Komponenten der Klebezusammensetzungen der vorliegenden Erfindung werden weiter unten ausführlich beschrieben.

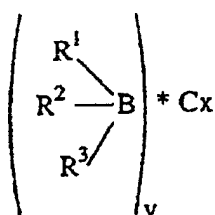
Organoboran:

[0030] Das Organoboran leitet die radikalische Polymerisation des polymerisierbaren Monomers zur Bildung eines Polymers ein, das als Klebezusammensetzung nützlich sein kann, zum Beispiel ein Acryl-Klebstoff. Der Organoboran-Starter kann durch die folgende allgemeine Formel dargestellt werden:



worin R^1 eine Alkylgruppe mit 1 bis etwa 10 Kohlenstoffatomen ist. R^2 und R^3 können dasselbe oder verschieden sein und werden unabhängig aus Alkylgruppen mit 1 bis etwa 10 Kohlenstoffatomen und Arylgruppen gewählt. Vorzugsweise werden R^1 , R^2 und R^3 unabhängig gewählt aus Alkylgruppen mit 1 bis etwa 5 Kohlenstoffatomen. Folglich können R^1 , R^2 und R^3 alle verschieden sein, oder es kann mehr als eines aus R^1 , R^2 und R^3 identisch sein. Zusammen bilden R^1 , R^2 und R^3 zusammen mit dem Boratom (B), an welches sie gebunden sind, den Starter. Spezifische Organoboran-Starter schließen zum Beispiel Trimethylboran, Triethylboran, Tri-n-propylboran, Triisopropylboran, Tri-n-butylboran, Triisobutylboran und Tri-sec-butylboran ein.

[0031] Vorzugsweise werden Organoboran-Starter mit einem Komplexbildner als Komplex gebildet und können durch die folgende allgemeine Formel dargestellt werden:



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

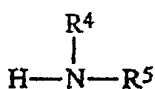
Komplexbildner:

[0032] Nützliche Komplexbildner (Cx) schließen zum Beispiel Amine, Amidine, Hydroxide und/oder Alkoxide ein. Das Verhältnis von Boratomen zu Komplexbildner (Cx) in dem Komplex wird durch "v" angegeben und wird vorzugsweise so gewählt, dass ein wirksames Verhältnis des Komplexbildners und von Boratomen vorgesehen wird. Das Boratom-zu-Komplexbildner-Verhältnis in dem Komplex ist vorzugsweise etwa 1:1. Ein Boratom-zu-Komplexbildner-Verhältnis von größer als 1:1 könnte freies Organoboran zurücklassen, ein Material, das leicht pyrophor bzw. luftentzündlich ist.

Amin-Komplexbildner:

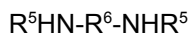
[0033] Amin-Komplexbildner (Cx) können durch eine Vielzahl von Materialien mit mindestens einer Amingruppe, einschließlich Mischungen verschiedener Amine, bereitgestellt werden. Amin-Komplexbildner können auch Polyamine sein (d. h. Materialien mit zwei oder mehr Amingruppen, wie zwei bis vier Amingruppen).

[0034] In einer Ausführungsform kann der Amin-Komplexbildner ein primäres oder sekundäres Monoamin sein, wie jene, die durch die Struktur

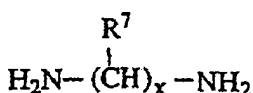


dargestellt sind, worin R⁴ und R⁵ unabhängig gewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff und organischen Gruppen, vorzugsweise Alkylgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, Alkylarylgruppen, in denen die Amingruppe nicht direkt an die Arylstruktur gebunden ist, und Polyoxyalkylengruppen. Alternativ können R⁴ und R⁵ zusammen mit dem Stickstoffatom, an welches sie gebunden sind, verbunden sein unter Bildung eines 4- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Rings. Spezielle Beispiele dieser Amine schließen Ammoniak, Ethylamin, Butylamin, Hexylamin, Octylamin, Benzylamin, Morpholin, Piperidin, Pyrrolidin und Polyoxyalkylenmonoamine ein (z. B. JEFFAMINES von Huntsman Chemical Company, wie M715 und M2005).

[0035] In einer weiteren Ausführungsform kann das Amin ein Polyamin sein, wie jene, die durch die Struktur:

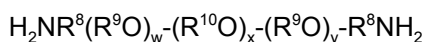


beschrieben sind, worin R⁵ wie oben definiert ist und worin R⁶ eine organische Gruppe, vorzugsweise eine zweiwertige Alkylen, Arylen- oder Alkylarylengruppe ist. Bevorzugt unter diesen Materialien sind Alkandiamine, die verzweigt oder linear sein können und die allgemeine Struktur

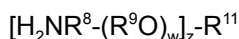


aufweisen, worin x eine ganze Zahl von größer als oder gleich 1, stärker bevorzugt etwa 2 bis 12 ist, und jedes R⁷ unabhängig ein Wasserstoff oder eine Alkylgruppe ist. Besonders bevorzugte Beispiele von Alkandiaminen schließen 1,2-Ethandiamin, 1,3-Propandiamin, 1,5-Pentandiamin, 1,6-Hexandiamin, 1,12-Dodecandiamin, 2-Methyl-1,5-pentandiamin, 3-Methyl-1,5-pentandiamin und Isomere dieser Materialien ein. Während Alkandiamine bevorzugt sind, können andere Alkylpolyamine verwendet werden, wie Triethyltetraamin und Diethylentriamin.

[0036] Nützliche Polyamine können ebenfalls durch ein Polyoxyalkylenpolyamin bereitgestellt werden. Polyoxyalkylenpolyamine, die bei der Bildung von Komplexen für die Erfindung geeignet sind, können aus den folgenden Strukturen ausgewählt werden:



(d. h. Polyoxyalkylen-diamine); oder



R⁸, R⁹ und R¹⁰ sind Alkylengruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und können dasselbe oder verschieden sein. Vorzugsweise ist R⁸ eine Alkylengruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Ethylen, n-Propylen, Isopropylen, n-Butylen oder Isobutylen. Vorzugsweise sind R⁹ und R¹⁰ Alkylengruppen mit 2 oder 3 Kohlenstoffato-

men, wie Ethylen, n-Propylen oder Isopropylen. R¹¹ ist der Rest eines Polyols, das zur Herstellung des Polyoxyalkylenpolyamins verwendet wird (d. h. die organische Struktur, die zurückbleibt, wenn die Hydroxylgruppen entfernt werden). R¹¹ kann verzweigt oder linear und substituiert oder unsubstituiert sein (obwohl Substituenten nicht Oxyalkylierungsreaktionen stören sollten).

[0037] Der Wert von w ist ≥ 1 , stärker bevorzugt etwa 1 bis 150, und am meisten bevorzugt etwa 1 bis 20. Die Werte von x und y sind beide ≥ 0 . Der Wert von z ist > 2 , stärker bevorzugt 3 oder 4 (um Polyoxyalkylen-triamine bzw. -tetraamine bereitzustellen). Es ist bevorzugt, dass die Werte von w, x, y und z so gewählt werden, dass der resultierende Komplex eine Flüssigkeit bei Raumtemperatur ist ("Raumtemperatur" bezieht sich hierin auf eine Temperatur von etwa 20 bis 25°C), da dies dessen Handhabung und Mischen vereinfacht. Üblicherweise ist das Polyoxyalkylenpolyamin selbst eine Flüssigkeit. Für das Polyoxyalkylenpolyamin können Molekulargewichte von weniger als etwa 5000 verwendet werden, obwohl Molekulargewichte von etwa 1000 oder weniger stärker bevorzugt sind und Molekulargewichte von etwa 140 bis 1000 am meisten bevorzugt sind.

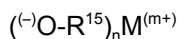
[0038] Beispiele für besonders bevorzugte Polyoxyalkylenpolyamine schließen Polyethylenoxiddiamin, Polypropylenoxiddiamin, Polypropylenoxidtriamin, Diethylenglykoldipropylamin, Triethylenglykoldipropylamin, Polytetramethylenoxiddiamin, Poly(ethylenoxid-co-propylenoxid)diamin und Poly(ethylenoxid-co-propylenoxid)triamin ein.

[0039] Beispiele für geeignete kommerziell verfügbare Polyoxyalkylenpolyamine schließen verschiedene JEFFAMINE von Huntsman Chemical Company, wie die Diamine der D-, ED- und EDR-Serie (z. B. D-400, D-2000, D-5000, ED-600, ED-900, ED-2001 und EDR-148) und die Triamine der T-Serie (z. B. T-403), sowie DCA-221 von Dixie Chemical Company ein.

[0040] Wie in dem US-Pat. Nr. 5 616 796 (Pocius et al.) berichtet, kann das Polyamin auch das Kondensationsreaktionsprodukt von zweifach Primär-Aminterminiertem Material (d. h. die zwei terminalen Gruppen sind primäres Amin) und einem oder mehreren Materialien, die mindestens zwei mit primärem Amin reaktive Gruppen enthalten, umfassen.

Hydroxid/Alkoxid-Komplexbildner

[0041] Über Hydroxid- und/oder Alkoxid-Komplexbildner (Cx) wird zum Beispiel in der PCT-Veröffentlichung WO 01/32716 (Moren) berichtet. Bevorzugte Hydroxid- und/oder Alkoxid-Komplexbildner können durch die folgende Formel dargestellt werden:

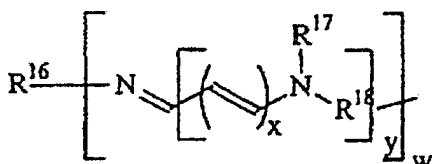


worin:

R¹⁵ unabhängig gewählt ist aus Wasserstoff oder einer organischen Gruppe (z. B. Alkyl- oder Alkylengruppe); M^(m+) für ein Gegenkation steht (z. B. Natrium, Kalium, Tetraalkylammonium oder Kombinationen davon); n eine ganze Zahl von größer als null ist; und m eine ganze Zahl von größer als null ist.

Amidin-Komplexbildner:

[0042] Über bevorzugte Amidin-Komplexbildner (Cx) wird in der PCT-Veröffentlichung WO 01/32717 (Moren) berichtet. Bevorzugte Amidin-Komplexbildner können durch die folgende Formel dargestellt werden:



worin:

R¹⁶ Wasserstoff oder eine organische Gruppe, vorzugsweise Wasserstoff oder eine Alkyl- oder Alkylengruppe ist; R¹⁷ und R¹⁸ unabhängig eine einwertige organische Gruppe oder ein Teil einer cyclischen Struktur sind; und w, x und y ganze Zahlen umfassen, wobei w vorzugsweise 1 ist und x etwa 3 oder weniger ist.

[0043] Besonders bevorzugte Amidin-Komplexbildner umfassen jene, die aus der Gruppe, bestehend aus

N,N,N',N'-Tetramethylguanidin; 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en; 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en; 2-Methylimidazol; 2-Methylimidazolin; und 4-(N,N-Dimethylamino)pyridin gewählt werden.

[0044] Ein Organoboran-Komplex lässt sich leicht mit Hilfe bekannter Techniken herstellen. Typischerweise wird der Komplexbildner mit dem Organoboran in einer inerten Atmosphäre (z. B. einer mit Stickstoff gespülten Glovebox bzw. Handschuh-Schutzkammer zu einer Umgebung mit weniger als 100 ppm Sauerstoff) unter langsamem Rühren kombiniert. Das Organoboran kann über einen Druck ausgleichenden Tropftrichter in einen Kolben gegeben werden, in welchen das Kupplungsmittel zuvor gewogen wurde. Eine Exothermie ist häufig festzustellen und ein Kühlen der Mischung ist daher empfohlen. Die Zugabe des Organoborans kann zur Regulierung der Exothermie moderiert werden. Wenn die Bestandteile einen hohen Dampfdruck aufweisen, ist es erwünscht, die Reaktionstemperatur unterhalb etwa 70° bis 80°C zu halten. Nachdem die Materialien gut vermischt wurden, lässt man den Komplex auf Raumtemperatur abkühlen. Es sind keine speziellen Lagerbedingungen erforderlich, obwohl es bevorzugt ist, dass der Komplex in einem abgedeckten Behälter an einem kühlen, dunklen Ort aufbewahrt wird. Eine kristalline Masse des Komplexes kann mit einem Ölbad und außerhalb der Stickstoffumgebung zur Verflüssigung des Komplexes und Erleichterung von dessen Übertragung in den Lagerungsglaskolben, welcher mit Stickstoff gespült werden kann, erwärmt werden (z. B. auf etwa 55°C).

[0045] Das Organoboran wird in einer wirksamen Menge eingesetzt, wobei es sich um eine Menge handelt, die groß genug ist, dass es leicht zu einer Acrylmonomer-Polymerisation kommen kann, um ein Acrylpolymer mit einem ausreichend hohen Molekulargewicht für den gewünschten Einsatzzweck zu erhalten. Wenn die Menge von Organoboran zu niedrig ist, kann die Polymerisation unvollständig sein, oder im Fall von Klebstoffen kann die resultierende Zusammensetzung eine schlechte Anhaftung aufweisen. Wenn demgegenüber die Menge an Organoboran zu hoch ist, kann die Polymerisation zu schnell ablaufen, um ein wirksames Mischen und die Verwendung der resultierenden Zusammensetzung zu ermöglichen.

[0046] Große Mengen an Organoboran könnten möglicherweise die durch eine Klebezusammensetzung der vorliegenden Erfindung gebildete Verbindung schwächen. Die nützliche Polymerisationsgeschwindigkeit hängt zum Teil von dem Verfahren zur Auftragung der Zusammensetzung auf ein Substrat ab. Damit kann auf eine schnellere Polymerisationsgeschwindigkeit durch den Einsatz einer automatischen industriellen Hochgeschwindigkeits-Klebstoffauftragmaschine eingestellt werden, statt durch die Auftragung der Zusammensetzung mit einem manuellen Auftragegerät oder durch manuelles Vermischen der Zusammensetzung.

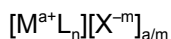
[0047] Innerhalb dieser Parameter ist eine wirksame Menge des Organoborans eine Menge, die vorzugsweise etwa 0,003 bis 1,5 Gew.-% Bor, stärker bevorzugt etwa 0,008 bis 0,5 Gew.-% Bor, am meisten bevorzugt etwa 0,01 bis 0,3 Gew.-% Bor vorsieht. Die Gew.-% Bor in einer Zusammensetzung basieren auf dem Gesamtgewicht der Zusammensetzung, abzüglich Füllstoffe, nicht-reaktive Verdünnungsmittel und andere nicht-reaktive Materialien. Auf diese Weise sind die polymerisierbaren Monomere, die vinylaromatische Verbindung und organisches Verdickungsmittel (z. B. Poly(methylmethacrylat) oder Kern-Hüllen-Material), sofern vorhanden, eingeschlossen, jedoch nicht Bestandteile, denen es an abziehbaren Wasserstoffatomen oder Ungesättigtheit fehlt. Die Gew.-% Bor in der Zusammensetzung können durch die nachstehende Gleichung berechnet werden:

$$\frac{\text{(Gewicht von Organoboran in der Zusammensetzung)} \times \text{(Gew.-% Bor in dem Organoboran)}}{\text{(Gesamtgewicht der Zusammensetzung abzügl. nicht-reaktiver Komponenten)}}$$

[0048] Ziemlich vorteilhaft ist, dass das Organoboran getragen wird von (z. B. gelöst in oder verdünnt mit) einem Verdünnungsmittel oder einer Mischung von zwei oder mehreren verschiedenen Verdünnungsmitteln. Das Verdünnungsmittel sollte nicht reaktiv sein gegenüber dem Komplexbildner und fungiert als ein Extender bzw. Streckungsmittel für das Organoboran.

Metallsalz:

[0049] Klebezusammensetzungen der vorliegenden Erfindung umfassen mindestens 60 ppm eines Metallsalzes, das die Funktion hat, die Härtungskinetik der Klebezusammensetzung zu modifizieren, um ein erwünschtes Gleichgewicht einer langen Klebstoff-Topfzeit und einer schnellen Rate des Festigkeitsaufbaus vorzusehen. Geeignete Metallsalze haben die folgende allgemeine Formel:



worin:

M ein Kation ist, welches aus der Gruppe gewählt wird, die aus Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Molybdän, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Antimon, Platin und Cer besteht;

X ein Gegenion mit der Ladung $-m$ ist, wobei m eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 3 ist;

L ein kovalent gebundener Ligand ist; und

n eine ganze Zahl im Bereich von 0 bis 10 ist, die die Anzahl an Liganden darstellt, welche an das Metallkation kovalent gebunden sind.

[0050] Geeignete Metallkationen (M) besitzen mindestens zwei chemisch erreichbare Oxidationszustände. Der Ausdruck "chemisch erreichbare Oxidationszustände" ist dem Fachmann allgemein bekannt. Chemisch erreichbare Oxidationszustände von verschiedenen Elementen sind zum Beispiel in "Chemistry of the Elements" von N.N. Greenwood und A. Earnshaw, Pergamon Press, 1984, Seiten 24–37, zu finden. Bevorzugte Metallkationen besitzen mindestens zwei chemisch erreichbare Oxidationszustände, die nur durch einen Unterschied in der Ladung getrennt sind. Metallkationen können in ihrem niedrigeren Oxidationszustand oder ihrem höheren Oxidationszustand eingebracht werden. Beispiele für geeignete Metallkationen schließen zum Beispiel Übergangsmetallkationen (einschließlich Lanthaniden- und Aktinidenmetallkationen) mit mindestens zwei chemisch erreichbaren Oxidationszuständen ein.

[0051] Bevorzugte Metallkationen schließen Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Molybdän, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Antimon, Platin und Cer ein. Stärker bevorzugte Metallkationen schließen Vanadium-, Chrom-, Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Nickel-, Kupfer-, Ruthenium-, Palladium- und Antimonkationen ein. Am meisten bevorzugt schließen Metallkationen Mangan-, Eisen-, Kobalt- und Kupfermetallkationen aufgrund ihrer niedrigen Kosten, hohen Aktivität und guten hydrolytischen Stabilität ein. Insbesondere sind die am meisten bevorzugten Kationen Kupfer und Eisen.

[0052] In der vorliegenden Erfindung nützliche Metallsalze umfassen mindestens ein Gegenion (X) mit einer Ladung $-m$, wobei m im Bereich von etwa 1 bis 3 liegt. Beispiele für geeignete Gegenionen schließen Halogenide, Borate, Sulfonate und Carboxylate ein. Bevorzugte Gegenionen schließen Chlorid, Bromid, Tetrafluorborat, Trifluormethansulfonat, Naphthenat und 2-Ethylhexanoat ein.

[0053] Weiterhin kann das Metallkation durch n Liganden-Moleküle (L) ligiert werden, welche kovalent an das Metall gebunden sind. Die Zahl der Liganden n liegt im Bereich von 0 bis 10. Diese Liganden schließen herkömmliche Koordinationsverbindungs-liganden, wie Wasser, Ammoniak und Amine sowie Liganden, wie Carbonyl (Kohlenmonoxid), Isonitrile, Phosphine, Phosphite, Arsine, Nitrosyl (Stickstoffoxid) und π -Elektronen abgebende Liganden, wie Ethylen und andere Alkene, ein.

[0054] Beispiele für geeignete Metallsalze schließen Kupfer(II)-bromid, Kupfer(II)-chlorid, Kupfer(II)-2-ethylhexanoat, Eisen(III)-bromid, Vanadium(III)-bromid, Chrom(III)-bromid, Ruthenium(III)-bromid, Kupfer(II)-tetrafluorborat, Kupfer(II)-trifluormethansulfonat, Kupfer(II)-naphthenat, Kupfer(I)-bromid, Eisen(II)-bromid, Mangan(II)-bromid, Kobalt(II)-bromid, Nickel(II)-bromid, Antimon(III)-bromid und Palladium(II)-bromid ein.

[0055] Das Metallsalz sollte in einer wirksamen Menge vorliegen, das heisst, ausreichend, um eine Härtungskinetik zu bewirken, die aber nicht so hoch ist, dass die Endigenschaften der Klebezusammensetzung nachteilig beeinflusst werden. Eine allgemein wirksame Menge von Metallsalz ist bis zu etwa 40 000 Teile pro Million (ppm), bezogen auf die Klebezusammensetzung, stärker bevorzugt etwa 60 ppm bis etwa 20 000 ppm, und am meisten bevorzugt etwa 100 ppm bis etwa 4000 ppm. Das Metallsalz ist vorzugsweise in der polymerisierbaren Zusammensetzung löslich oder löst sich zumindest teilweise in der Klebezusammensetzung während der Anwendung auf.

[0056] Bevorzugte Klebezusammensetzungen der vorliegenden Erfindung haben eine Topfzeit, wie in dem hierin weiter unten dargelegten Topfzeit-Testverfahren definiert, von etwa 5 Minuten oder mehr, stärker bevorzugt von etwa 10 Minuten oder mehr, und am meisten bevorzugt von etwa 20 Minuten oder mehr.

Dekomplexierer:

[0057] Wenn komplexierte Organoboran-Starter als Organoboran-Starter in Klebezusammensetzungen der vorliegenden Erfindung verwendet werden, umfassen die Klebezusammensetzungen weiter einen Dekomplexierer. Der Ausdruck "Dekomplexierer", wie hierin verwendet, bezieht sich auf eine Verbindung, die zur Frei-

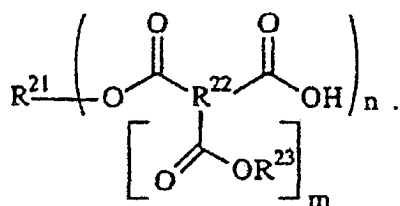
setzung des Starters (z. B. Organoboran) von dessen Komplexbildner in der Lage ist, wodurch die Initiierung bzw. das Starten des polymerisierbaren Monomers der Klebezusammensetzung ermöglicht wird. Dekomplexierer können auch als "Aktivatoren" oder "Freisetzer" bezeichnet werden, und diese Ausdrücke können hierin synonym verwendet werden.

[0058] Wenn das Organoboran mit einem Amin komplexiert wird, ist ein geeigneter Dekomplexierer eine Amin-reaktive Verbindung. Die Amin-reaktive Verbindung setzt Organoboran durch Reagieren mit dem Amin frei, wodurch das Organoboran aus der chemischen Vereinigung mit dem Amin freigesetzt wird. Eine breite Vielzahl an Materialien kann zur Bereitstellung der Amin-reaktiven Verbindung verwendet werden, einschließlich von Kombinationen unterschiedlicher Materialien. Erwünschte Amin-reaktive Verbindungen sind jene Materialien, die leicht Reaktionsprodukte mit Aminen bei oder unterhalb Raumtemperatur bilden können und so eine Zusammensetzung wie einen Klebstoff bereitstellen, der einfach verwendet werden kann und unter Umgebungstemperaturen gehärtet werden kann. Allgemeine Klassen von nützlichen Amin-reaktiven Verbindungen schließen Säuren, Anhydride, Aldehyde und β -Ketonverbindungen ein. Isocyanat, Säurechlorid, Sulfonylchlorid und dergleichen, wie Isophorondiisocyanat, Toluoldiisocyanat und Methacryloylchlorid können ebenfalls verwendet werden.

[0059] Es kann jede Säure, welche das Organoboran durch Versalzung der Amingruppen freisetzen kann, zur Anwendung kommen. Nützliche Säuren schließen Lewis-Säuren (z. B. SnCl_4 , TiCl_4 und dergleichen) und Bronsted-Säuren (z. B. Carbonsäuren, HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 , Phosphonsäure, Phosphinsäure, Kieselsäure und dergleichen) ein. Nützliche Carbonsäuren schließen jene der allgemeinen Formel $\text{R}^{20}\text{-COOH}$ ein, worin R^{20} Wasserstoff, eine Alkylgruppe von 1 bis 8 und vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine Arylgruppe von 6 bis 10, vorzugsweise 6 bis 8 Kohlenstoffatomen ist. Die Alkylgruppen können eine gerade Kette umfassen, oder sie können verzweigt sein. Sie können gesättigt oder ungesättigt sein. Die Arylgruppen können Substituenten, wie Alkyl-, Alkoxy- oder Halogeneinheiten, enthalten. Veranschaulichende Säuren dieses Typs schließen Acrylsäure, Methacrylsäure, Essigsäure, Benzoesäure und p-Methoxybenzoesäure ein.

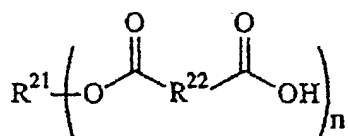
[0060] Wenn es erwünscht ist, eine polymerisierbare Zusammensetzung bereitzustellen, die weniger Geruch hat, ist eine Alkenylgruppe mit einer größeren Anzahl von Kohlenstoffatomen empfohlen. In diesem Fall kann R^{20} eine gerade oder verzweigte Kette, gesättigte oder ungesättigte Alkenylgruppe von mindestens 9 Kohlenstoffatomen, stärker bevorzugt mindestens etwa 11 Kohlenstoffatomen, und am meisten bevorzugt von mindestens etwa 15 Kohlenstoffatomen sein.

[0061] Andere Carbonsäuren, die als Amin-reaktive Verbindung nützlich sind, schließen Dicarbonsäuren und Carbonsäureester ein. Solche Verbindungen können durch die folgende allgemeine Struktur dargestellt werden:



[0062] R^{21} ist Wasserstoff, eine einwertige organische Gruppe (vorzugsweise mit etwa 18 Atomen oder weniger, stärker bevorzugt mit etwa 8 Atomen oder weniger) oder eine mehrwertige organische Gruppe (vorzugsweise mit etwa 30 Atomen oder weniger, stärker bevorzugt mit etwa 10 Atomen oder weniger). R^{22} ist eine mehrwertige organische Gruppe (vorzugsweise mit etwa 8 Atomen oder weniger, stärker bevorzugt mit etwa 4 Atomen oder weniger). R^{23} ist Wasserstoff oder eine mehrwertige organische Gruppe (vorzugsweise mit etwa 18 Atomen oder weniger, stärker bevorzugt mit etwa 8 Atomen oder weniger). Der ganzzahlige Wert von "m" ist 0, 1 oder 2, und der ganzzahlige Wert von "n" ist größer als oder gleich eins, vorzugsweise 1 bis 4, stärker bevorzugt 1 oder 2.

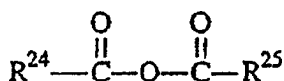
[0063] Stärker bevorzugt ist m 0, um Carbonsäuren zu ergeben, die durch die folgende allgemeine Struktur dargestellt sind:



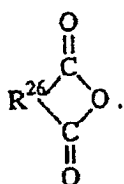
worin R^{21} , R^{22} und n wie zuvor definiert sind.

[0064] Die "organischen Gruppen", die in Verbindung mit R^{21} , R^{22} und R^{23} genannt werden, können eine aliphatische Gruppe (die gesättigt oder ungesättigt und linear oder verzweigt sein kann), eine cycloaliphatische Gruppe, eine aromatische Gruppe oder eine sauerstoff-, stickstoff- oder schwefelhaltige heterocyclische Gruppe sein. Wenn R^{21} Wasserstoff ist, ist m null und n ist eins, die resultierenden Verbindungen sind Dicarbonsäuren, von denen nützliche Beispiele die folgenden einschließen: Oxalsäure, Malonsäure; Bernsteinsäure; Glutarsäure; Adipinsäure; Maleinsäure; Fumarsäure; Phthalsäure; Isophthalsäure; und Terephthalsäure. Wenn R^{21} eine aliphatische Gruppe ist, ist n eins und m ist null, die resultierenden Verbindungen sind Carbonsäureester, von denen nützliche Beispiele die folgenden einschließen: 1,2-Ethylenbismaleat; 1,2-Propylenbismaleat; 2,2'-Diethylenglykolbismaleat; 2,2'-Dipropylenglykolbismaleat; und Trimethylolpropantrismaleat.

[0065] Ebenfalls bevorzugt als die Amin-reaktive Verbindung sind Materialien mit mindestens einer Anhydridgruppe, wie Materialien mit vorzugsweise einer der folgenden Strukturen:



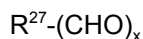
oder



[0066] R^{24} und R^{25} sind organische Reste, die unabhängig voneinander aliphatisch (einschließlich gerad- und verzweigt-kettige Anordnungen, die gesättigt oder ungesättigt sein können), cycloaliphatisch oder aromatisch sein können. Bevorzugte aliphatische Gruppen umfassen 1 bis 17 Kohlenstoffatome, stärker bevorzugt 2 bis 9 Kohlenstoffatome. Bevorzugte aromatische Gruppen schließen Benzol ein, das mit aliphatischen Gruppen von 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann.

[0067] R^{26} ist ein zweiwertiger organischer Rest, welcher eine cyclische Struktur mit der Anhydridgruppe vervollständigt unter Bildung beispielsweise eines 5- oder 6-gliedrigen Rings. R^{26} kann mit aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Gruppen, vorzugsweise aliphatischen Gruppen, die 1 bis 12, stärker bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatome umfassen, substituiert sein. R^{26} kann auch Heteroatome, wie Sauerstoff oder Stickstoff, enthalten, vorausgesetzt, dass jegliches Heteroatom nicht an die Anhydrid-Funktionalität angrenzt. R^{26} kann auch ein Teil einer cycloaliphatischen oder aromatischen kondensierten Ringstruktur sein, von denen eines davon gegebenenfalls mit aliphatischen Gruppen substituiert sein kann. Das Vorhandensein einer radikalisch polymerisierbaren Gruppe in der Anhydrid-funktionellen Amin-reaktiven Verbindung kann es selbiger ermöglichen, mit den Acrylmonomeren zu polymerisieren.

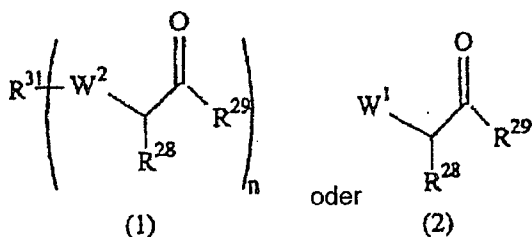
[0068] Als die Amin-reaktive Verbindung nützliche Aldehyde besitzen die Formel:



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

[0069] Über β -Ketonverbindungs-Dekomplexierer wird zum Beispiel in der WO-A-03/057743 berichtet.

[0070] β -Ketonverbindungs-Dekomplexierer haben die durch die Formel (1) oder Formel (2) dargestellte Struktur:



worin für die Formel (1):

R^{28} Wasserstoff oder oder eine organische Gruppe ist;

R^{29} eine organische Gruppe ist;

W^2 eine Elektronen abziehende Gruppe ist, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus $-O_2C-$, $-(CO)-$, $-HN(CO)-$ und $-NR^{30}(CO)-$, worin R^{30} eine organische Gruppe ist;

R^{31} eine organische Gruppe mit einer Valenz n ist; und

n eine ganze Zahl von größer als null ist;

und wobei für die Formel (2):

R^{28} und R^{29} wie oben definiert sind; und

W^1 eine Elektronen abziehende Gruppe ist, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus $NC-$ und $H_2N(CO)-$.

[0071] Bevorzugte β -Ketonverbindungs-Dekomplexierer werden gewählt aus der Gruppe, bestehend aus Methylacetoacetat, Ethylacetoacetat, t-Butylacetoacetat, 2-Methacryloyloxyethylacetoacetat, Diethylenglykol(bis)acetoacetat), Polycaprolactontris(acetoacetat), Polypropylenglykol-bis(acetoacetat), Poly(styrol-co-allyl)acetoacetat), N,N-Dimethylacetoacetamid, N-Methylacetoacetamid, Acetoacetanilid, Ethylen-bis(acetoacetamid), Polypropylenglykol-bis(acetoacetamid), Acetoacetamid und Acetoacetanitril.

[0072] Der Dekomplexierer wird in einer wirksamen Menge eingesetzt (d. h. einer Menge, die wirksam ist zur Unterstützung der Polymerisation durch Freisetzen des Starters von dessen Komplexbildner, aber ohne die gewünschten Eigenschaften der letztendlichen polymerisierten Zusammensetzung negativ wesentlich zu beeinflussen). Wie ein Durchschnittsfachmann auf dem Gebiet erkennen wird, kann ein Zuviel von dem Dekomplexierer bewirken, dass die Polymerisation zu schnell abläuft, und im Falle von Klebstoffen können die resultierenden Materialien eine unzureichende Haftung an Oberflächen mit geringer Energie zeigen. Wenn aber zu wenig Dekomplexierer verwendet wird, kann die Polymerisationsgeschwindigkeit zu langsam sein, und die resultierenden Polymere haben möglicherweise nicht ein angemessenes Molekulargewicht für bestimmte Anwendungen. Eine verringerte Menge an Dekomplexierer kann hilfreich sein bei der Verlangsamung der Polymerisationsrate, wenn diese andernfalls zu schnell ist. Auf diese Weise wird innerhalb dieser Parameter der Dekomplexierer typischerweise in einer Menge bereitgestellt, dass das Verhältnis von Amin-, Amidin-, Hydroxid- oder Alkoxid-reaktiven Gruppen in dem/den Dekomplexierer(n) zu Amin-, Amidin-, Hydroxid- oder Alkoxidgruppen in dem/den Komplexbildner(n) im Bereich von 0,5:1,0 bis 10,0:1,0 liegt. Für eine bessere Leistung liegt vorzugsweise das Verhältnis von Amin-, Amidin-, Hydroxid- oder Alkoxid-reaktiven Gruppen in dem/den Dekomplexierer(n) zu Amin-, Amidin-, Hydroxid- oder Alkoxidgruppen in dem/den Komplexbildner(n) im Bereich von 0,5:1,0 bis 4,0:1,0, vorzugsweise etwa 1,0:1,0.

Polymerisierbare Monomere:

[0073] Klebezusammensetzungen der vorliegenden Erfindung schließen mindestens ein radikalisch polymerisierbares Monomer ein. Ganz allgemein schließt das polymerisierbare Monomer in einer Klebezusammensetzung der vorliegenden Erfindung mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer ein, das zu einer Radikalpolymerisation in der Lage ist. Zahlreiche Verbindungen, welche ethylenische Ungesättigtheit enthalten, können in der Klebezusammensetzung verwendet werden. Vorzugsweise schließt die Zusammensetzung mindestens ein (Meth)acrylmonomer, am meisten bevorzugt mindestens ein Methacrylmonomer ein. Wie hierin verwendet, bedeuten die Begriffe "(Meth)acrylat" und "(Meth)acryl" und die Pluralformen davon, dass sowohl die Acrylat- als auch Methacrylatspezies der bezeichneten Verbindung eingeschlossen sind. Zum Beispiel bedeutet der Begriff "Ethyl(meth)acrylat", dass Ethylacrylat und Ethylmethacrylat eingeschlossen sind. Besonders bevorzugt sind (Meth)acrylsäurederivate, wie jene, die Ester und/oder (Meth)acrylamide einschließen. Geeignet sind zum Beispiel die (Meth)acrylsäureester von einwertigen Alkoholen, besonders Alkanole mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, n-Hexyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, Isooctyl(meth)acrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Isodecyl(meth)acrylat, Ethylhexyl(meth)acrylat; die Methacrylsäureester von einwertigen Alkoholen, die weiter Heteroatome einschließen, wie Tetrahydrofurfuryl(meth)acrylat, und 2-Ethoxyethyl(meth)acrylat; die (Meth)acrylsäureester von mehrwertigen Alkoholen, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Polyethylenglykol, Trimethylolpro-

pan, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Tetrapropylenglykol, Pentapropylenglykol und Polypropylenglykol; ethoxyliertes oder propoxyliertes Diphenylolpropan und Hydroxy-terminierte Polyurethane. (Meth)acrylsäureester von mehrwertigen Alkoholen werden im Folgenden als oligomere (Meth)acrylate bezeichnet.

[0074] Im Grunde sind auch polymerisierbare Monomere geeignet, wie Vinylacetat; Vinylhalogenide, wie Vinylchlorid, Vinylfluorid und Vinylbromid. Diese Verbindungen werden jedoch allgemein nur in untergeordneten Mengen in den polymerisierbaren Zusammensetzungen verwendet.

[0075] Weitere geeignete polymerisierbare Monomere sind (Meth)acrylamide, wie N,N-Dimethylacrylamid, N,N-Diethylacrylamid, N-t-Butylacrylamid, N-(Acryloyl)morpholin und N-(Acryloyl)piperidin.

[0076] Im Allgemeinen liegt die Betonung auf Monomeren mit einer oder zwei olefinischen Doppelbindungen in dem Molekül, vorzugsweise einer olefinischen Doppelbindung. Die zusätzliche Verwendung von höher ungesättigten Komponenten ist nicht ausgeschlossen, doch ist daran zu denken, dass deren Vorhandensein die Topfzeit und/oder physikalische Leistung negativ beeinflussen soll.

Additive:

[0077] Klebezusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können weiter optionale Additive umfassen. Ein besonders nützliches Additiv ist ein Verdickungsmittel, wie Polybutylmethacrylat mit einem mittleren (d. h. etwa 40 000) Molekulargewicht, das allgemein in einer Menge von bis zu etwa 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des polymerisierbaren Monomers, eingebracht werden kann. Verdickungsmittel können zur Erhöhung der Viskosität der resultierenden Klebezusammensetzung auf eine leichter aufzubringende viskose, sirupartige Konsistenz eingesetzt werden.

[0078] Ein weiteres besonders nützliches Additiv ist ein elastomeres Material. Diese Materialien können die Bruchzähigkeit von damit hergestellten Klebezusammensetzungen verbessern, was zum Beispiel von Vorteil sein kann beim Kleben von steifen Materialien mit einer hohen Dehngrenze (z. B. Metallsubstrate, die mechanisch nicht so leicht Energie absorbieren wie andere Materialien, wie flexible polymere Substrate). Solche Additive können allgemein in einer Menge von bis zu etwa 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Klebezusammensetzung, eingebracht werden.

[0079] Kern-Hüllen-Polymere können ebenfalls hinzugefügt werden, um die Verteilungs- und Fließeigenschaften der Klebezusammensetzung zu modifizieren. Diese verbesserten Eigenschaften können durch eine herabgesetzte Tendenz der Klebezusammensetzung, einen unerwünschten "Faden" beim Verteilen von einem Auftragegerät vom Sprizentyp oder ein Verlaufen oder Durchhängen bzw. Absacken zu hinterlassen, nachdem sie auf eine vertikale Oberfläche aufgetragen wurden. Folglich kann die Verwendung von mehr als etwa 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Klebezusammensetzung, eines Kern-Hüllen-Polymeradditivs für die Erzielung einer Verlaufs-Durchhänge-Beständigkeit erwünscht sein. Kern-Hüllen-Polymere können auch die Bruchzähigkeit von damit hergestellten Klebezusammensetzungen verbessern, was zum Beispiel beim Verkleben von steifen Materialien mit einer hohen Dehngrenze (z. B. Metallsubstrate, die mechanisch nicht so leicht Energie absorbieren wie andere Materialien, wie flexible polymere Substrate) von Vorteil sein kann.

[0080] Reaktive Verdünnungsmittel können ebenfalls Klebezusammensetzungen der vorliegenden Erfindung zugesetzt werden. Geeignete reaktive Verdünnungsmittel schließen 1,4-Dioxo-2-buten-funktionelle Verbindungen, wie in dem US-Patent Nr. 6 252 023 (Moren) berichtet, und Aziridin-funktionelle Verbindungen, wie in dem US-Pat. Nr. 5 935 711 (Pocius et al.) berichtet, ein.

[0081] Vinylaromatische Verbindungen des in der PCT-Veröffentlichung WO 01/68783 (Moren) berichteten Typs können ebenfalls in Klebezusammensetzungen der vorliegenden Erfindung eingebracht werden.

[0082] Kleine Mengen an Inhibitoren, wie Hydrochinonmonomethylether und Tris(N-nitroso-N-phenylhydroxylamin)aluminiumsalz können in den polymerisierbaren Zusammensetzungen verwendet werden, zum Beispiel zur Verhinderung oder Verringerung einer Verschlechterung der polymerisierbaren Monomere während der Lagerung. Inhibitoren können in einer Menge zugegeben werden, welche die Polymerisationsgeschwindigkeit oder die letztendlichen Eigenschaften von damit hergestellten Polymeren nicht wesentlich beeinflusst. Demzufolge sind Inhibitoren allgemein nützlich in Mengen von etwa 100–10 000 ppm, bezogen auf das Gesamtgewicht der polymerisierbaren Monomere in der polymerisierbaren Zusammensetzung.

[0083] Andere mögliche Additive schließen nicht-reaktive Färbemittel, Füllstoffe (z. B. Ruß, hohle Glas-/Keramikkügelchen, Silica, Titandioxid, feste Glas-/Keramikkugeln, elektrisch und/oder thermisch leitfähige Teilchen, antistatische Verbindungen und Kalk) und dergleichen ein. Die verschiedenen optionalen Additive werden in einer beliebigen Menge verwendet, doch allgemein in Mengen, die das Polymerisationsverfahren oder die gewünschten Eigenschaften von damit hergestellten Polymeren nicht wesentlich beeinflussen.

[0084] Klebezusammensetzungen der Erfindung sind besonders nützlich zum adhäsiven Verbinden von Kunststoff mit geringer Oberflächenenergie oder polymeren Substraten, die schon immer sehr schwierig zu verkleben waren, ohne komplizierte Oberflächenpräparierungstechniken, zum Beispiel Priming, anzuwenden. Mit Substraten mit geringer Oberflächenenergie sind Materialien gemeint, die eine Oberflächenenergie von weniger als 45 mJ/m^2 , noch typischer von weniger als 40 mJ/m^2 oder weniger als 35 mJ/m^2 aufweisen. Eingeschlossen unter solchen Materialien sind Polyethylen, Polypropylen, Acrylnitril-Butadien-Styrol und fluorierte Polymere, wie Polytetrafluorethylen (TEFLON), welches eine Oberflächenenergie von weniger als 20 mJ/m^2 aufweist. (Der Ausdruck "Oberflächenenergie" wird häufig synonym mit "kritische Benetzungsspannung" von anderen verwendet.) Andere Polymere mit etwas höherer Oberflächenenergie, die in nützlicher Weise mit den Zusammensetzungen der Erfindung verklebt werden können, schließen Polycarbonat, Polymethylmethacrylat und Polyvinylchlorid ein.

[0085] Die Klebezusammensetzungen der Erfindung können leicht als Zwei-Komponenten-Formulierungen bereitgestellt werden. Die Acrylmonomere werden so vermischt, wie dies normalerweise beim Arbeiten mit solchen Materialien geschehen würde. Die Klebezusammensetzungen der vorliegenden Erfindung werden vorzugsweise in einer Zwei-Komponenten-Formulierung bereitgestellt, wobei die Komponenten vor der Auftragung der Klebezusammensetzung auf ein Substrat vermischt werden. Auf diese Weise können die polymerisierbaren Monomere von dem Organoboran-Starter getrennt werden, bis eine Härtung (d. h. Polymerisation) der Klebezusammensetzung erwünscht ist. Folglich umfasst die erste Komponente oder "Komponente A" der Zwei-Komponenten-Klebezusammensetzung einen Organoboran-Starter (vorzugsweise einen komplexierten Organoboran-Starter) und kann weiter optional Additive, zum Beispiel ein reaktives Verdünnungsmittel oder einen Weichmacher, umfassen. Die zweite Komponente oder "Komponente B" der Zwei-Komponenten-Klebezusammensetzung umfasst mindestens ein polymerisierbares Monomer und umfasst weiter einen Dekomplexierer in dem Fall, wo der Organoboran-Starter in der Komponente A komplexiert ist (z. B. ein Organoboran-Amin-Komplex.) Die Komponente B kann weiter optionale Additive, zum Beispiel Mikrokügelchen oder ein Kern-Hüllen-Polymer, umfassen. In Klebezusammensetzungen der vorliegenden Erfindung ist ein Metallsalz in der Komponente A, Komponente B oder sowohl in der Komponente A als auch der Komponente B eingeschlossen.

[0086] Für eine Zwei-Komponenten-Zusammensetzung wie jene der Erfindung, die am einfachsten in kommerziellen und industriellen Umgebungen eingesetzt werden soll, sollte das Verhältnis, in welchem die zwei Komponenten kombiniert werden, eine praktische ganze Zahl sein. Dies erleichtert die Auftragung des Klebstoffs mit herkömmlichen, kommerziell verfügbaren Dispensern. Solche Dispenser sind in den US-Patenten Nr. 4 538 920 und 5 082 147 gezeigt und sind von ConProTec, Inc. (Salem NH) unter dem Handelsnamen "MIX-PAC" verfügbar und werden manchmal als Auftraggeräte vom Doppel-Spritzen-Typ beschrieben.

[0087] Typischerweise verwenden diese Dispenser ein Paar von röhrenförmigen Aufnahmebehältern, die Seite an Seite mit jeder Röhre angeordnet sind, die dafür bestimmt sind, eine der zwei Komponenten des Klebstoffs aufzunehmen. Zwei Kolben, und zwar einer für jede Röhre, werden gleichzeitig vorgeschoben (z. B. manuell oder durch einen von Hand betätigten Klinkenmechanismus), um den Inhalt der Röhren in eine gemeinsame, hohle, längliche Mischkammer zu evakuieren, die auch einen statischen Mischer enthalten kann, um das Mischen der zwei Komponenten zu erleichtern. Die gemischte Klebezusammensetzung wird von der Mischkammer auf ein Substrat dispensiert. Nachdem die Röhren geleert wurden, können sie durch frische Röhren ersetzt werden, und der Auftragsvorgang kann fortgesetzt werden.

[0088] Das Verhältnis, in welchem die zwei Komponenten der Klebezusammensetzung kombiniert werden, wird durch den Durchmesser der Röhren geregelt. (Jeder Kolben ist so dimensioniert, dass er innerhalb einer Röhre von festem Durchmesser aufgenommen wird, und die Kolben werden in die Röhren mit der gleichen Geschwindigkeit vorgeschoben.) Ein einzelner Dispenser ist oft für die Verwendung mit einer Vielzahl unterschiedlicher Zwei-Komponenten-Klebezusammensetzungen vorgesehen, und die Kolben sind so dimensioniert, dass die zwei Komponenten der Klebezusammensetzung in einem geeigneten Mischverhältnis abgegeben werden. Einige gängige Mischverhältnisse sind 1:1, 1:2, 1:4 und 1:10.

[0089] Wenn die zwei Komponenten der Klebezusammensetzung in einem ungeraden Mischverhältnis kom-

biniert werden (z. B. 3,5:100), würde der Endverbraucher wahrscheinlich von Hand die zwei Komponenten des Klebstoffs abwägen. Daher sollten für den besten kommerziellen und industriellen Nutzen und zur Einfachheit der Handhabung mit derzeit verfügbarer Dispensiergerätschaft die zwei Komponenten der Klebezusammensetzung in einem gängigen ganzzahligen Mischverhältnis, wie 1:10 oder weniger, stärker bevorzugt 1:4, 1:3, 1:2 oder 1:1, kombiniert werden können.

[0090] Klebezusammensetzungen der Erfindung eignen sich für die Verwendung mit herkömmlicher, kommerziell verfügbarer Dispensiergerätschaft für Zwei-Komponenten-Klebstoffe. Die Löslichkeit des Organoborans in der vinylaromatischen Verbindung kann vorteilhafter Weise zur Modifizierung des Mischverhältnisses der zwei Komponenten der Klebstoffzusammensetzung auf die meisten, kommerziell bedeutenden ganzzahligen Werte (z. B. 1:10, 1:4, 1:3, 1:2 oder 1:1) genutzt werden.

[0091] Nachdem die zwei Komponenten kombiniert wurden, sollte die Klebezusammensetzung vorzugsweise innerhalb eines Zeitraums von weniger als oder gleich der Topfzeit der Klebezusammensetzung verwendet werden. Die Klebezusammensetzung wird auf ein Substrat oder beide Substrate aufgetragen, und danach werden die Substrate mit Druck miteinander verbunden, um überschüssige Zusammensetzung aus der Klebstoffschicht herauszupressen. Dies hat auch den Vorteil, dass Klebezusammensetzung verdrängt wird, die an Luft ausgesetzt wurde und deren Härtung möglicherweise schon zu weit fortgeschritten ist. Im Allgemeinen sollten die Verklebungen erfolgen, kurz nachdem die Zusammensetzung auf das Substrat aufgetragen wurde, vorzugsweise innerhalb eines Zeitraums von weniger als oder gleich der Topfzeit der Klebezusammensetzung. Die typische Klebstoffschicht beträgt etwa 0,1 bis 0,3 mm, kann aber 1,0 mm übersteigen, wenn eine Spaltfüllung erforderlich ist. Der Klebevorgang kann leicht bei Raumtemperatur durchgeführt werden, und zur Verbesserung des Polymerisationsgrades ist es wünschenswert, die Temperatur unterhalb etwa 40°C zu halten. Die volle Festigkeit wird normalerweise in weniger als 24 Stunden unter Umgebungsbedingungen erreicht. Ein Nachhärten bei einer erhöhten Temperatur kann ebenfalls angewandt werden, falls gewünscht.

[0092] Die Erfindung wird noch eingehender unter Bezugnahme auf die folgenden nicht einschränkenden Beispiele gewürdigt.

Beispiele

[0093] Diese Beispiele dienen lediglich zu Erläuterungszwecken und sollen keine Einschränkung des Umfangs der anhängigen Ansprüche sein. Alle Teil-, Prozent- u. Verhältnisangaben etc. in den Beispielen und in der restlichen Patentbeschreibung sind gewichtsbezogen, wenn nichts anderes angegeben ist.

[0094] Verschiedene in den Beispielen verwendete Handelsnamen und Abkürzungen sind entsprechend der folgenden Tabelle für Abkürzungen definiert:

Tabelle für Abkürzungen

Handelsbezeichnung oder andere Abkürzung	Beschreibung
ARCAL SAA100	Poly(styrol-co-allyl-alkohol), nominelles Mn 1130, nominelles Mw 2200, verfügbar von ARCO Chemical Company; Newton Square, PA.
t-BuAcAc	t-Butylacetoacetat, verfügbar von Aldrich Chemical Company; Milwaukee, WI.
DEG	Diethylenglykol, verfügbar von Aldrich Chemical Company.
TMI	3-Isopropenyl- α,α -dimethylbenzylisocyanat, verfügbar von Cytec Industries, Inc.; West Peterson, NJ.
Jeffamine D2000	Amin-terminiertes Polypropylenglykol, nominelles Molekulargewicht 2000, verfügbar von Huntsman Petrochemical Corp.; Houston, TX.
Triethylboran	Verfügbar von Aldrich Chemical Company.
1,6-Hexandiamin	Verfügbar von Aldrich Chemical Company.
Blendex 360	Kern-Hüllen-Zähmischer, verfügbar von GE Specialty Chemicals; Parkersburg, WV.
THFMA	Tetrahydrofurfurylmethacrylat, verfügbar von Sartomer Company; Exton, PA.
Z-Light W1600	Keramik-Mikrokügelchen (100–350 Mikrometer Durchmesser), verfügbar von 3M Company; St. Paul, MN.
Kupfer(II)-bromid	Verfügbar von Strem Chemical Company, Newburyport, MA.
N,N-Dimethyl-acrylamid	Verfügbar von Alfa-Aesar Company, Ward Hill, MA
MAEAcAc	2-Methacryloyloxyethylacetoacetat, verfügbar von Aldrich Chemical Company.
Dibutylmaleat	Verfügbar von C.P. Hall Company, Chicago, IL.
MAEMal	2-Methacryloyloxyethylmaleat, verfügbar von Aldrich Chemical Company.
MAESucc	2-Methacryloyloxyethylsuccinat, verfügbar von Aldrich Chemical Company.
EtHexMal	2-Ethylhexylmaleat, verfügbar von Aldrich Chemical Company.
PhNHAcAc	Acetoacetanilid, verfügbar von Aldrich Chemical Company.
TMXDI	$\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetramethylxylylendiisocyanat, verfügbar von Cytec Industries, Inc.; West Peterson, NJ.
HHPPhAnh	Hexahydrophthalsäureanhydrid, verfügbar von Aldrich Chemical Company.
PPM	Teile pro Million
Psi	Pfund pro Inch im Quadrat; 1 psi = 0,006895 MegaPascal

Klebstoff-Testverfahren

Überlappungs-Scher-Haftfestigkeits-Testverfahren

[0095] Jede Klebezusammensetzung wurde direkt auf eine unbehandelte 2,5 cm × 10 cm × 0,3 cm (1 Inch × 4 Inch × 0,125 Inch) große Testplatte aufgetragen und eine unbehandelte zweite Testplatte wurde unmittelbar gegen die Klebezusammensetzung auf der ersten Testplatte platziert, sodass die überlappte Fläche 1,3 cm × 2,5 cm (0,5 Inch × 1 Inch) betrug. Eine Klemme wurde an der überlappten Fläche angebracht. Die Testplatten waren hochdichtes Polyethylen (HDPE) (Minnesota Plastics; Minneapolis, MN) und Polypropylen (PP) (Cadillac Plastics; Minneapolis, MN). Eine geringe Menge an Klebezusammensetzung wurde aus dem überlappten Bereich herausgedrückt und dort belassen.

[0096] Die Verklebungen wurden mindestens 48 Stunden lang bei 22°C härten gelassen. Die Klemmen wur-

den danach entfernt, und die Überlappungsverklebungen wurden bezüglich der Scherung (OLS) auf einer Zugfestigkeitsprüfmaschine bei einer Kreuzkopfgeschwindigkeit von 1,27 cm/min (0,5 Inch/min) getestet. Die Überlappungs-Scherwerte wurden in Pfund pro Inch im Quadrat aufgezeichnet und wurden in Megapascal (MPa) umgerechnet. Die Überlappungs-Scherwerte stehen für den Durchschnittswert von drei Replikaten.

Topfzeit-Testverfahren

[0097] Dieser Test misst die Überlappungs-Scher-Haftfestigkeit als eine Funktion der Expositionszeit des Klebstoffs an Luft vor der Bildung der Verklebung. Das oben stehende Überlappungs-Scher-Haftfestigkeits-Testverfahren wurde befolgt, mit der Ausnahme, dass eine blanke zweite Testplatte nicht sofort an die klebstoffbeladene erste Testplatte gepresst wurde, vielmehr wurde jede Klebezusammensetzung direkt auf eine unbehandelte Testplatte aufgetragen, die Anordnung wurde an der Luft stehen gelassen für die in den Beispielen angegebene Offenzeit, und danach wurde eine unbehandelte zweite Testplatte gegen die an der Luft gealterte Klebezusammensetzung auf der ersten Testplatte platziert zur Vorsehung eines überlappten Bereichs. Die maximale Offenzeit, die entweder zu 1) einem Substratergebnis ohne ein Versagen der Verklebung oder 2) einem Versagen der Verklebung, welche ein 100%iges Kohäsionsversagen des Klebstoffs zeigt, führt und zu einem Überlappungs-Scherwert führt, welcher mindestens 95% des Überlappungs-Scherwerts beträgt, gemessen gemäß dem oben genannten Überlappungs-Scher-Haftfestigkeits-Testverfahren, definiert die Klebstoff-Topfzeit (auch als "WL" bezeichnet). Überlappungs-Scherwerte stehen für den Durchschnittswert von zwei Replikaten.

Testverfahrens für die Zunahmerate der Überlappungs-Scher-Haftfestigkeit

[0098] Dieser Test misst die Überlappungs-Scher-Haftfestigkeit von teilweise gehärteter Klebezusammensetzung als eine Funktion der Härungszeit. Das oben genannte Überlappungs-Scher-Haftfestigkeits-Testverfahren wurde befolgt, mit der Ausnahme, dass die Verklebungen nicht für mindestens 48 Stunden bei 22°C härten gelassen wurden, vielmehr wurden die Verklebungen bei 22°C für die in den Beispielen spezifizierte Zeit härten gelassen. Die Klemmen wurden danach entfernt, und die Überlappungsverklebungen wurden bezüglich der Scherung getestet. Die Zeit zur Erreichung einer Überlappungs-Scherfestigkeit von 50 psi (0,34 MPa) wurde grafisch geschätzt und ist als "T50" ausgewiesen. Die Überlappungs-Scherwerte stehen für den Durchschnittswert von zwei Replikaten.

Schäl-Haftfestigkeits-Testverfahren

[0099] Jede Klebezusammensetzung wurde direkt auf eine unbehandelte 0,8 mm (30 mil) dicke Hochdichte-Polyethylen-(HDPE-)Folie aufgetragen (verfügbar von Cadillac Plastics; Minneapolis, MN). Eine zweite unbehandelte HDPE-Folie wurde in die Klebezusammensetzung gepresst und mit Hilfe einer 1,2 kg (2,7 lb) wiegenden Glasplatte in Kontakt gehalten. Ausreichend Klebezusammensetzung wurde auf die erste Folie aufgetragen, um Mindest-Verklebungsdimensionen von 2,5 cm (1 Inch) in der Breite auf 5 cm (2 Inch) in der Länge vorzusehen.

[0100] Die verklebten Klebflächen wurden 24 Stunden lang bei 22°C härten gelassen. Die Proben wurden abgedeckt und wurden mindestens 24 Stunden lang zusätzlich bei 22°C härten gelassen, danach auf 1 Inch (2,54 cm) Breite zerschlitzt, dann hinsichtlich der Haftfestigkeit im T-Schälmodus mit Hilfe einer Zugfestigkeitsprüfmaschine bei einer Kreuzkopfgeschwindigkeit von 10,2 cm/min (4 Inch/min) getestet. Zwei überlappende freie Enden der Probe wurden in die Backen der Zugfestigkeitsprüfmaschine geklemmt, ein freies Ende im oberen Backen und ein freies Ende im unteren Backen. Die Backen wurden danach auseinandergezogen, bis mindestens 2,5 cm (1 Inch) Klebstoff exponiert waren oder bis ein Versagen der Klebfläche festgestellt wurde. Die durchschnittliche Kraft pro Breite während des Durchlaufs, nachdem der Klebstoff zu Beginn exponiert wurde, wurde als die Schälfestigkeit in Pfund pr Inch Breite aufgezeichnet und wurde in Newton/cm (N/cm) umgerechnet.

β-Keton-funktionelles Oligomer und Polymersynthese

Synthesebeispiel S1 – Poly(styrol-co-allylacetoacetat)-Synthese

[0101] ARCAL SAA100 (57,80 Gramm, 0,20 Äquivalente OH) und t-Butylacetoacetat (31,60 Gramm, 0,20 Mol) wurden kombiniert und auf einen Endpunkt von 200°C erwärmt. t-Butylalkohol wurde destilliert und gesammelt (14,35 Gramm, 97% des theoretischen Wertes). Das Poly(styrol-co-allylacetoacetat)-Produkt wurde zu einem klaren, harten Glas gekühlt. Das Addukt wird im Folgenden als "p(Sty-AAcAc)" bezeichnet.

Synthesebeispiele S2

[0102] Das Synthesebeispiel S1 wurde wiederholt, aber unter Verwendung von Diethylenglykol (10,60 Gramm, 0,20 Äquivalente OH) an Stelle von ARCAL SAA100. Die t-Butylalkohol-Rückgewinnung war höher als 95% des theoretischen Wertes. Das Acetoacetat-funktionelle Oligomer kühlte auf eine mäßig viskose Flüssigkeit ab. Das Addukt wird im Folgenden als "DEGAcAc2" bezeichnet.

 α -Methylstyrol-funktionelle Oligomer-Synthese

Synthesebeispiel S3

[0103] TMI (120,60 Gramm, 0,60 Mol) und Jeffamine D2000 (600,00 Gramm, 0,60 Äquivalente Amin) wurden kombiniert und ohne Regulierung der Außentemperatur reagieren gelassen. Nach einem Stehenlassen über Nacht bei Raumtemperatur zeigt eine Infrarot-Spektroskopie eine vollständige Umsetzung durch das Verschwinden der 2265-cm^{-1} -Isocyanat-Bande an. Das α -Methylstyrol-funktionelle Oligomerprodukt wird im Folgenden als "AMSPU2400" bezeichnet.

Methacrylat-terminierte Polyurethan-Synthese

Synthesebeispiel S4

[0104] 2,4-Tolyldiisocyanat-terminiertes Polypropylenglykol (493,00 Gramm, 1,00 Isocyanat-Äquivalente) (Aldrich #43 348–9, nominelles Molekulargewicht 1000), 2-Hydroxyethylmethacrylat (143,14 Gramm, 1,10 Mol, Aldrich), 2,6-Di-t-butyl-4-methylphenol (0,06 Gramm, Aldrich) und Dibutylzinndilaurat (0,30 Gramm, Aldrich) wurden nacheinander kombiniert und ohne Regulierung der Außentemperatur eine Stunde lang reagieren gelassen, danach auf 70°C vier Stunden lang erwärmt. Eine Infrarot-Spektroskopie zeigte eine vollständige Umsetzung durch das Verschwinden der 2265-cm^{-1} -Isocyanat-Bande an. Das Methacrylat-terminierte Polyurethanprodukt wird im Folgenden als "PUMA1250" bezeichnet.

Beispiele 1–10 und Vergleichsbeispiel C1

Starterkomponente

[0105] Ein Triethylboran: 1,6-Hexandiamin-Komplex mit einem Molverhältnis von 2:1 (32,00 Gramm) wurde in AMSPU2400 (168,00 Gramm) gelöst. Die Luftblasen wurden aufsteigen und entweichen gelassen. Diese Starterkomponente wird im Folgenden als "Starterkomponente A" bezeichnet und wird in allen von den Beispielen 1–10 und im Vergleichsbeispiel C1 verwendet.

Polymerisierbare Zusammensetzung

[0106] Eine Aufschlammung, die Blendex 360 (202,50 Gramm), THFMA (511,50 Gramm) und AMSPU2400 (19,50 Gramm) enthielt, wurde bei 70°C 2 Stunden lang stehen gelassen. Die resultierende opake Dispersion wurde abkühlen gelassen und danach aggressiv mit einem Sägezahnblatt eines Labor-Dispersators, verfügbar von Premier Mill Corporation, Reading, PA, geschert. Z-Light W1600 (16,50 Gramm) wurde der warmen Dispersion zugegeben und gut vermischt. Diese Monomermischung wird im Folgenden als "Monomermischung A" bezeichnet.

[0107] Eine Aufschlammung von Kupfer(II)-bromid (4,00 Gramm) in Dimethylacrylamid (4,00 Gramm) wurde zur Bildung einer homogenen schwarzen Lösung erwärmt. Diese Kupfer(II)-bromid-Lösung wird im Folgenden als "Metallsalzlösung A" bezeichnet. In einigen Beispielen wurde eine zweite Kupfer(II)-bromid-Lösung, "Metallsalzlösung B", verwendet. Metallsalzlösung B wurde durch Kombinieren von 0,20 Gramm Metallsalzlösung A mit 0,80 Gramm Dimethylacrylamid zubereitet.

[0108] Zur Herstellung jedes Beispiels wurde Monomermischung A mit MAEAcAc und einem Teil der Metallsalzlösung A oder Metallsalzlösung B zur Bildung einer Polymerisierbaren Zusammensetzung, wie in der Tabelle 1 beschrieben, kombiniert. Luftblasen wurden aus der polymerisierbaren Zusammensetzung durch kurzes Rühren unter Vakuum entfernt.

Klebstoff

[0109] Jede polymerisierbare Zusammensetzung und die Starterkomponente A wurden in ein Doppel-Spritzen-Auftragegerät mit einem Volumenverhältnis von 10:1 (MixPac System 50, Kit-Nr. MP-050-10-09, verfügbar von ConProTec; Salem, NH) gepackt, wobei der größere Zylinder die polymerisierbare Zusammensetzung beinhaltet und der kleinere Zylinder die Starterkomponente beinhaltet. Die zwei Komponenten wurden durch gleichzeitige Extrusion durch eine 10 cm (4 Inch) lange Düse eines 17-stufigen statischen Mischers (Teil Nr. MX4-0-17-5, ConProTec) kombiniert. Testexemplare wurden hergestellt und gemäß den weiter oben umrissenen Testverfahren getestet, die Ergebnisse sind in den Tabellen 2–4 aufgeführt. In der Tabelle 5 wurden die Zeit für 0,34 MPa HDPE OLS (T50), die Topfzeit (WL) und das T50/WL-Verhältnis für die Beispiele 1–10 und das Vergleichsbeispiel C1 geschätzt.

Tabelle 1

Beispiel	Gewicht Monomermischung A (Gramm)	Gewicht MAEAcAc (Gramm)	Gewicht (Gramm) und Identität der Metallsalzlösung	Kupfer(II)-bromid Konzentration in der polymerisierbaren Zusammensetzung (ppm)
1	45,77	4,18	0,05 Metallsalzlösung A	500
2	45,79	4,18	0,03 Metallsalzlösung B	60
3	45,76	4,18	0,06 Metallsalzlösung B	120
4	45,70	4,18	0,12 Metallsalzlösung B	240
5	45,72	4,18	0,10 Metallsalzlösung A	1000
6	45,62	4,18	0,20 Metallsalzlösung A	2000
7	44,82	4,18	1,00 Metallsalzlösung A	10 000
8	43,82	4,18	2,00 Metallsalzlösung A	20 000
9	41,82	4,18	4,00 Metallsalzlösung A	40 000
10	37,82	4,18	8,00 Metallsalzlösung A	80 000
C1	45,82	4,18	keine	keine

Tabelle 2

Beispiel	HDPE OLS (MPa)	PP OLS (MPa)
1	6,69	NT
2	5,89	1,90
3	6,12	1,54
4	6,09	1,72
5	6,39	NT
6	6,78	1,66
7	5,86	NT
8	5,94	NT
9	0,73	NT
10	0,21	NT
C1	NT	NT

NT bedeutet, dass die Leistung nicht getestet wurde.

Tabelle 3

Beispiel	OLS bei 10 min Offenzeit (MPa)	OLS bei 20 min Offenzeit (MPa)	OLS bei 30 min Offenzeit (MPa)	OLS bei 40 min Offenzeit (MPa)	OLS bei 45 min Offenzeit (MPa)	OLS bei 50 min Offenzeit (MPa)	OLS bei 60 min Offenzeit (MPa)
1	6,09	6,63	6,61	6,63	NT	6,15	6,09
2	5,62	2,54	0,49	NT	NT	NT	NT
3	6,10	5,99	2,41	NT	NT	NT	NT
4	5,93	6,11	6,08	2,62	NT	NT	NT
5	6,66	6,63	6,63	6,64	NT	6,61	6,54
6	6,66	6,31	6,04	NT	NT	6,61	6,48
7	NT	NT	6,00	NT	6,03	NT	5,92
8	NT	NT	5,68	NT	5,99	NT	5,97
9	NT	NT	2,76	NT	2,52	NT	1,50
10	NT	NT	0,50	NT	0,89	NT	0,63
C1	6,61	2,23	NT	NT	NT	NT	NT

NT bedeutet, dass die Leistung nicht getestet wurde.

Tabelle 4

Beispiel	OLS bei 45 min Härtung (MPa)	OLS bei 60 min Härtung (MPa)	OLS bei 75 min Härtung (MPa)	OLS bei 90 min Härtung (MPa)	OLS bei 105 min Härtung (MPa)	OLS bei 120 min Härtung (MPa)
1	0	0,03	0,12	0,62	2,70	NT
2	0,14	0,20	0,55	1,08	1,64	NT
3	0,05	0,11	0,36	0,70	1,26	NT
4	0	0,06	0,23	0,92	1,59	NT
5	0,01	0,03	0,15	0,84	1,63	NT
6	NT	0,01	NT	NT	0,17	0,66
7	NT	NT	NT	NT	0,01	0,04
8	NT	NT	NT	NT	0,09	0,12
9	NT	NT	NT	NT	NT	NT
10	NT	NT	NT	NT	NT	NT
C1	0,14	0,34	0,57	1,08	1,64	NT

NT bedeutet, dass die Leistung nicht getestet wurde.

Tabelle 4

(Fortsetzung)

Beispiel (Forts.)	OLS bei 135 min Härtung (MPa)	OLS bei 150 min Härtung (MPa)	OLS bei 165 min Härtung (MPa)	OLS bei 180 min Härtung (MPa)
1	NT	NT	NT	NT
2	NT	NT	NT	NT
3	NT	NT	NT	NT
4	NT	NT	NT	NT
5	NT	NT	NT	NT
6	2,92	NT	NT	NT
7	0,09	0,17	0,22	0,90
8	0,26	0,31	0,39	0,92
9	NT	NT	NT	NT
10	NT	NT	NT	NT
C1	NT	NT	NT	NT

Tabelle 5

Beispiel	Topfzeit (Minuten)	T50 (Minuten)	T50/WL- Verhältnis
1	60	84	1,4/1
2	10	65	6,5/1
3	20	75	3,8/1
4	30	84	2,8/1
5	60	84	1,4/1
6	60	108	1,8/1
7	60	168	2,8/1
8	60	158	2,6/1
9	NB	NB	NB
10	NB	NB	NB
C1	10	60	6/1

NB bedeutet, dass ein Wert nicht bestimmt wurde.

[0110] Beispiele 11–33 und Vergleichsbeispiel C2 Unterschiedliche Metallsalzlösungen wurden so hergestellt, wie es in der Tabelle 6 beschrieben ist, und zwar gemäß der oben in den Beispielen 1–10 dargelegten Beschreibung der Metallsalzlösungs-Herstellung. Alle Metallsalze sind im Handel von Strem Chemical Company, Newburyport, MA, verfügbar.

Tabelle 6

Bezeichnung der Metallsalzlösung	Gewicht an Metallsalz (Gramm) und Identität des Metallsalzes	Gewicht Dimethylacrylamid (Gramm)
Metallsalzlösung C	4,00 CuCl ₂ ·2H ₂ O	8,00
Metallsalzlösung D	4,00 Cu(O ₂ CCH(Et)(CH ₂) ₃ (CH ₃) ₂)	4,00
Metallsalzlösung E	4,00 FeBr ₃	4,00
Metallsalzlösung F	4,00 FeCl ₃	6,00
Metallsalzlösung G	0,50 VBr ₃	1,50
Metallsalzlösung H	0,50 CrBr ₃ ·6H ₂ O	1,50
Metallsalzlösung I	0,50 RuBr ₃ ·xH ₂ O	1,50
Metallsalzlösung J	0,50 Cu(BF ₄) ₂	1,50
Metallsalzlösung K	0,50 Cu(O ₃ SCF ₃) ₂	1,50
Metallsalzlösung L	0,50 Cu(naphtenat) ₂	1,50
Metallsalzlösung M	1,00 CuBr	9,00
Metallsalzlösung N	1,00 FeBr ₂	2,00
Metallsalzlösung O	0,50 MnBr ₂	1,50
Metallsalzlösung P	0,50 CoBr ₂ ·xH ₂ O	1,50
Metallsalzlösung Q	0,50 NiBr ₂ ·xH ₂ O	1,50
Metallsalzlösung R	0,50 SbBr ₃	1,50
Metallsalzlösung S	0,50 PdBr ₂	9,50
Metallsalzlösung T	1,29 ZnCl ₂	3,87

[0111] Es wurden polymerisierbare Zusammensetzungen wie in den Beispielen 1–10 und im Vergleichsbeispiel C1 hergestellt, außer das die Metallsalzlösung A durch verschiedene Mengen an Metallsalzlösung C bis T ersetzt wurde. Jede polymerisierbare Zusammensetzung wurde gegenüber der Starterkomponente A gepackt, wie in den Beispielen 1–10 und dem Vergleichsbeispiel C1. Testprüfstücke wurden hergestellt und gemäß den oben skizzierten Testmethoden getestet. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 8–10 zusammengefasst. In der Tabelle 11 wurden die Zeit bis 0,34 MPa (50 psi) HDPE OLS (T50), Topfzeit (WL) und das T50/WL-Verhältnis für die Beispiele 11–33 abgeschätzt.

Tabelle 7

Beispiel	Gewicht Monomermi- schung A (Gramm)	Gewicht MAEAcAc (Gramm)	Gewicht (Gramm) und Identität der
11	45,59	4,18	0,2 3 Metallsalzlösung C
12	45,50	4,18	0,3 2 Metallsalzlösung D
13	45,55	4,18	0,2 7 Metallsalzlösung E
14	45,64	4,18	0,1 8 Metallsalzlösung F
15	45,30	4,18	0,5 2 Metallsalzlösung G
16	45,10	4,18	0,7 2 Metallsalzlösung H
17	45,12	4,18	0,7 0 Metallsalzlösung I
18	45,39	4,18	0,4 3 Metallsalzlösung J
19	45,17	4,18	0,6 5 Metallsalzlösung K
20	44,72	4,18	1,1 0 Metallsalzlösung L
21	45,17	4,18	0,6 5 Metallsalzlösung M
22	44,52	4,18	1,3 0 Metallsalzlösung M
23	45,53	4,18	0,2 9 Metallsalzlösung N
24	45,38	4,18	0,4 4 Metallsalzlösung N
25	45,76	4,18	0,0 6 Metallsalzlösung E
26	45,74	4,18	0,0 8 Metallsalzlösung I
27	45,70	4,18	0,1 2 Metallsalzlösung L
28	45,75	4,18	0,0 3 Metallsalzlösung N
29	45,43	4,18	0,3 9 Metallsalzlösung O
30	45,33	4,18	0,4 9 Metallsalzlösung P
31	45,33	4,18	0,4 9 Metallsalzlösung Q
32	45,17	4,18	0,6 5 Metallsalzlösung R
33	43,42	4,18	2,4 0 Metallsalzlösung S
C2	43,82	4,18	2,0 0 Metallsalzlösung T

Tabelle 8

Beispiel	HDPE OLS (MPa)	PP OLS (MPa)
11	6,70	1,20
12	6,14	0,37
13	6,78	1,66
14	3,86	4,14
15	5,86	NT
16	5,61	NT
17	1,77	NT
18	5,68	NT
19	5,75	NT
20	1,61	NT
21	5,89	NT
22	5,94	NT
23	3,03	NT
24	1,86	NT
25	5,97	NT
26	5,93	NT
27	5,48	NT
28	5,85	NT
29	5,69	NT
30	3,14	NT
31	2,66	NT
32	5,92	NT
33	5,83	NT
C2	6,70	6,80

NT bedeutet, dass die Leistung nicht getestet wurde.

Tabelle 9

Beispiel	OLS bei 10 min Offen zeit (MPa)	OLS bei 20 min Offen zeit (MPa)	OLS bei 30 min Offen zeit (MPa)	OLS bei 40 min Offen zeit (MPa)	OLS bei 45 min Offen zeit (MPa)	OLS bei 50 min Offen zeit (MPa)	OLS bei 60 min Offen zeit (MPa)
11	6,71	6,30	6,53	6,61	NT	5,19	3,79
12	4,76	5,25	4,78	4,59	NT	3,17	1,78
13	6,31	2,82	NT	NT	NT	NT	NT
14	6,40	3,97	NT	NT	NT	NT	NT
15	3,77	4,01	1,26	NT	NT	NT	NT
16	5,63	3,41	2,12	NT	NT	NT	NT
17	2,29	1,67	1,37	NT	1,45	NT	1,53
18	4,16	2,39	0,58	NT	1,68	NT	NT
19	3,19	0,96	0,08	NT	NT	NT	NT
20	1,22	0,40	0,19	NT	0,34	NT	NT
21	5,89	5,97	5,92	NT	5,80	NT	5,81
22	5,90	5,90	5,88	NT	5,30	NT	5,59
23	5,77	5,62	3,91	NT	1,10	NT	1,50
24	4,95	4,68	2,89	NT	1,95	NT	1,44
25	6,05	4,58	2,28	NT	NT	NT	NT
26	5,94	5,72	4,33	NT	NT	NT	NT
27	5,28	4,57	0,80	NT	NT	NT	NT
28	5,91	4,63	2,52	NT	NT	NT	NT
29	5,84	5,84	5,64	NT	NT	NT	NT
30	0,70	2,75	2,58	NT	NT	NT	NT
31	0,74	3,03	4,30	NT	NT	NT	NT
32	5,88	5,52	4,50	NT	NT	NT	NT
33	5,25	1,46	0,57	NT	NT	NT	NT
C2	3,26	0,11	0,00	NT	0,00	NT	0,00

NT bedeutet, dass die Leistung nicht getestet wurde.

Tabelle 10

Beispiel	OLS bei 45 min Härtung (MPa)	OLS bei 60 min Härtung (MPa)	OLS bei 75 min Härtung (MPa)	OLS bei 90 min Härtung (MPa)	OLS bei 105 min Härtung (MPa)	OLS bei 120 min Härtung (MPa)	OLS bei 135 min Härtung (MPa)	OLS bei 150 min Härtung (MPa)
11	0,01	0,01	0,02	0,12	0,46	2,59	NT	NT
12	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT
13	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT
14	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT
15	0,11	0,54	1,14	2,28	3,28	4,36	NT	NT
16	0,08	0,10	0,16	0,11	0,21	0,41	NT	NT
17	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT
18	0,06	0,26	1,46	4,86	5,35	5,28	NT	NT
19	0,08	0,38	3,33	5,79	5,60	5,89	NT	NT
20	0,06	0,98	1,26	1,23	0,95	1,32	NT	NT
21	0	0	0	0	0,03	0,12	1,93	NT
22	0	0	0	0	0	0,04	0,43	NT
23	0,03	0,05	0,04	0,10	0,09	0,14	0,20	0,26
24	0,01	0	0,01	0	0	0,04	0,19	0,05
25	0,08	0,15	0,23	0,35	0,37	0,48	NT	NT
26	0,05	0,14	0,24	0,28	0,42	0,52	NT	NT
27	0,10	0,43	1,57	2,81	3,21	4,00	NT	NT
28	0,04	0,15	0,19	0,28	0,41	0,47	NT	NT
29	0,06	0,10	0,25	0,58	0,75	1,68	NT	NT
30	0,14	0,24	0,68	0,62	1,10	1,98	NT	NT
31	0,14	0,12	0,28	0,34	0,43	0,51	NT	NT
32	0,12	0,17	0,27	0,28	0,48	0,68	NT	NT
33	0,08	0,15	0,34	0,62	0,85	1,32	NT	NT
C2	0,07	0,21	0,49	0,75	0,98	1,46	1,65	2,91

NT bedeutet, dass die Leistung nicht getestet wurde.

Tabelle 11

Beispiel	Topfzeit (Minuten)	T50 (Minuten)	T50/WL- Verhältnis
11	40	101	2,5/1
12	< 10	NB	NB
13	10	NB	NB
14	< 10	NB	NB
15	< 10	55	> 5,5/1
16	10	120	12/1
17	NB	NB	NB
18	< 10	65	> 6,5/1
19	< 10	60	> 6/1
20	NB	55	NB
21	60	123	2/1
22	60	134	2,2/1
23	10	NB	NB
24	10	NB	NB
25	10	96	9,6/1
26	10	96	9,6/1
27	< 10	58	> 5,8/1
28	10	96	9,6/1
29	20	81	4/1
30	< 10	71	> 7/1
31	< 10	87	> 8,7/1
32	10	86	8,6/1
33	< 10	75	> 7,5/1
C2	< 10	65	> 6,5/1

NB bedeutet, dass ein Wert nicht bestimmt wurde.

[0112] Im Vergleich zum Vergleichsbeispiel C1 ohne Metallsalz zeigte das Vergleichsbeispiel C2 den schädlichen Effekt von Zinkchlorid sowohl auf die Topfzeit als auch auf die Rate der Festigkeitszunahme.

Beispiele 34–37

[0113] Die Beispiele 34–37 wurden hergestellt und evaluiert wie in den Beispielen 1–10 und dem Vergleichsbeispiel C1, außer dass unterschiedliche polymerisierbare Zusammensetzungen und Starterkomponenten verwendet wurden.

[0114] Zwei Starterkomponenten wurden hergestellt.

Starterkomponente B

[0115] Poly(butylmethacrylat-co-methylmethacrylat) (Aldrich #47 403–7; Molekulargewicht 150 000) (4,00 Gramm) und Dibutylmaleat (6,00 Gramm) wurden vereinigt und zur Bildung einer Lösung erhitzt. Ein Triethylboran: 1,6-Hexandiamin-Komplex (1,90 Gramm) im Molverhältnis von 2:1 wurde zu der gekühlten Polymerlösung hinzugesetzt, und dann wurde sanft unter einer Stickstoffatmosphäre erhitzt, um eine homogene Lösung zu bilden. Die Luftbläschen ließ man hochsteigen und austreten. Die Lösung wurde danach als „Starterkomponente B“ bezeichnet.

Starterkomponente C

[0116] Eine Aufschlemmung, welche Blendex 360 (18,05 Gramm) und Dibutylmaleat (33,51 Gramm) enthielt, ließ man 2 Stunden lang bei 70°C stehen. Die resultierende opake Dispersion ließ man abkühlen, und dann wurde sie aggressiv mit einem Sägezahnblattes eines Labordispersators geschert, der von der Premier Mill Corporation; Reading, PA, verfügbar ist. Ein Triethylboran: 1,6-Hexandiamin-Komplex in einem Molverhältnis von 2:1 (1,90 Gramm) und ein Teil dieser Dispersion (10,00 Gramm) wurden vereinigt und sanft unter einer Stickstoffatmosphäre erhitzt, um eine homogene Dispersion zu bilden. Die Luftbläschen ließ man aufsteigen und austreten. Diese Dispersion wurde nachfolgend als „Starterkomponente C“ bezeichnet.

Polymerisierbare Zusammensetzungen

[0117] Eine Aufschlammung, die Blendex 360 (58,41 Gramm) und THFMA (161,59 Gram) enthielt, wurde bei 70°C 2 Stunden lang stehen gelassen. Die resultierende opake Dispersion wurde abkühlen gelassen und dann aggressiv mit einem Sägezahnblatt eines Labordispersators geschert, der von der Premier Mill Corporation; Reading, PA, verfügbar ist. Diese Monomermischung wurde hierin als „Monomermischung B“ bezeichnet. Zwei polymerisierbare Zusammensetzungen wurden wie in den Beispielen 1–10 und dem Vergleichsbeispiel C1 unter Verwendung der in Tabelle 12 gezeigten Komponenten hergestellt.

Tabelle 12

polymerisierbare Zusammensetzung	Gewicht Monomermischung B (Gramm)	Gewicht MAEAcAc (Gramm)	Gewicht PUMA 1250 (Gramm)
A	89,34	8,36	0
B	79,34	8,36	10,00
polymerisierbare Zusammensetzung (Forts.)	Gewicht Gewichtmetallsalz lösung A (Gramm)	Gewicht Z-light W1600 (Gramm)	
A	0,10	2,20	
B	0,10	2,20	

[0118] Jede der polymerisierbaren Zusammensetzungen A und B wurden gegenüber jeder der Starterkomponenten B und C gepackt, wie es in der Tabelle 13 gezeigt ist, und zwar unter Verwendung des in den Beispielen 1–10 und dem Vergleichsbeispiel C1 beschriebenen Verfahrens. Testprüfstücke wurden hergestellt und getestet gemäß den oben skizzierten Testmethoden. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 13–15 zusammengefaßt. In der Tabelle 16 wurden die Zeit bis 0,34 MPa HDPE OLS (T50), die Topfzeit (WL) und das T50/WL-Verhältnis für die Beispiele 34–37 abgeschätzt.

Tabelle 13

Beispiel	Starterkomponente	polymerisierbare Zusammensetzung	HDPF-T- Schälung (N/cm)	HDPE OLS (MPa)	PP OLS (MPa)
34	B	A	21	5,87	2,21
35	B	B	SB	5,86	2,36
36	C	A	19	5,84	2,81
37	C	B	SB	5,83	2,71

SB bedeutet, dass das Substrat brach.

Tabelle 14

Beispiel	OLS bei 10 min Offenzeit (MPa)	OLS bei 20 min Offenzeit (MPa)	OLS bei 30 min Offenzeit (MPa)	OLS bei 45 min Offenzeit (MPa)	OLS bei 60 min Offenzeit (MPa)
34	5,76	5,88	5,82	5,31	3,86
35	5,85	5,82	5,85	3,28	3,71
36	5,81	5,79	5,81	5,92	4,54
37	5,75	5,85	5,61	4,94	NT

NT bedeutet, dass die Leistung nicht getestet wurde.

Tabelle 15

Beispiel	OLS bei 45 min Härtung (MPa)	OLS bei 60 min Härtung (MPa)	OLS bei 75 min Härtung (MPa)	OLS bei 90 min Härtung (MPa)	OLS bei 105 min Härtung (MPa)
34	0	0,01	0,11	0,39	1,09
35	0	0,06	0,14	0,49	0,74
36	0	0	0,08	0,39	1,13
37	0,01	0,05	0,19	0,59	1,79

Tabelle 16

Beispiel	Topfzeit (Minuten)	T50 (Minuten)	T50/WL- Verhältnis
34	30	88	3/1
35	30	88	3/1
36	45	88	2/1
37	30	81	2,7/1

Beispiele 38–44

[0119] Polymersierbare Zusammensetzungen wurden wie in den Beispielen 1–10 und dem Vergleichsbeispiel C1 hergestellt, außer mit verschiedenen Dekomplexierern, wie in der Tabelle 17 gezeigt. Jede polymerisierbare Zusammensetzung wurde gegenüber der Starterkomponente A gepackt, wie in den Beispielen 1–10 und dem Vergleichsbeispiel C1. Testprüfstücke wurden hergestellt und gemäß den oben skizzierten Testmethoden getestet. Die Testergebnisse sind in den Tabellen 20–22 gezeigt. In der Tabelle 23 wurden die Zeit bis 0,34 MPa HDPE OLS (T50), die Topfzeit (WL) und das T50/WL-Verhältnis für die Beispiele 38–44 abgeschätzt.

Tabelle 17

Beispiel	Gewicht Monomermischung A (Gramm)	Gewicht (Gramm) und Identität vom Dekomplexierer	Gewicht Metallsalzlösung A (Gramm)
38	43,62	6,33 DEGAcAc ₂	0,05
39	40,38	9,57 p(Sty-AAcAc)	0,05
40	42,27	7,68 MAEAcAc	0,05
41	48,63	1,17 MAEMal	0,20
42	48,62	1,18 MAESucc	0,20
43	47,46	2,34 EtHexMal	0,20
44	48,89	0,91 PhNHAcAc	0,20

Beispiele 45–46

Polymerisierbare Zusammensetzungen

[0120] Eine Aufschlammung, die Blendex 360 (199,50 Gramm), THFMA (476,25 Gramm) und AMSPU2400 (39,00 Gramm) enthielt, wurde bei 70°C 2 Stunden lang stehen gelassen. Die resultierende opake Dispersion wurde abkühlen gelassen und dann aggressiv mit einem Sägezahnblatt eines Labordispersators, verfügbar von der Premier Mill Corporation, Reading, PA, geschert. Z-Light W1600 (35,25 Gramm) wurde zu der warmen Dispersion hinzugesetzt und gut eingemischt. Diese Monomermischung wurde anschließend als „Monomermischung C“ bezeichnet.

[0121] Polymerisierbare Zusammensetzungen wurden wie in den Beispielen 1–10 und dem Vergleichsbeispiel C1 hergestellt, außer mit einem unterschiedlichen Dekomplexierer (TMXDI) und durch Ersetzen der Monomermischung A mit Monomermischung C, wie in der Tabelle 18 gezeigt. Jede polymerisierbare Zusammensetzung wurde gegenüber der Starterkomponente A gepackt, wie in den Beispielen 1–10 und dem Vergleichs-

beispiel C1. Testprüfstücke wurden hergestellt und gemäß den oben skizzierten Testmethoden getestet. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 20–22 gezeigt. In der Tabelle 23 wurden die Zeit bis 0,34 MPa HDPE OLS (T50), die Topfzeit (WL) und das T50/WL-Verhältnis für die Beispiele 45–46 abgeschätzt.

Beispiel	Gewicht Monomermi- schung C (Gramm)	Gewicht TMXDI (Gramm)	Gewicht zusätzliches Dimethylacrylamid (Gramm)	Gewicht Metallsalzlösung A (Gramm)
45	48,77	0,63	0,40	0,20
46	48,37	0,63	0	1,00

Beispiele 47–58

[0122] Eine Aufschlemmung von Kupfer(II)-bromid (5,00 Gramm) in Dimethylacrylamid (15,00 Gramm) wurde erhitzt, um eine homogene schwarze Lösung zu bilden. Diese Kupfer(II)-bromid-Lösung wird nachfolgend als „Metallsalzlösung U“ bezeichnet.

[0123] Hexahydrophthalsäureanhydrid (10,00 Gramm) wurde in THFMA (15,00 Gramm) gelöst. Diese Lösung wurde verwendet, um die Beispiele 47–58 herzustellen.

[0124] Polymerisierbare Zusammensetzungen wurden wie in den Beispielen 1–10 und dem Vergleichsbeispiel C1 hergestellt, außer mit einem unterschiedlichen Dekomplexierer (Hexahydrophthalsäureanhydrid) und durch Ersetzen der Metallsalzlösung A mit Metallsalzlösung T, wie in der Tabelle 18 gezeigt. Jede polymerisierbare Zusammensetzung wurde gegenüber der Starterkomponente A, wie in den Beispielen 1–10 und dem Vergleichsbeispiel C1, gepackt. Testprüfstücke wurden hergestellt und gemäß den oben skizzierten Testmethoden getestet.

[0125] Die Ergebnisse sind in den Tabellen 20–22 gezeigt. In der Tabelle 23 wurden die Zeit bis 0,34 MPa HDPE OLS (T50), die Topfzeit (WL) und das T50/WL-Verhältnis für die Beispiele 47–58 abgeschätzt.

Tabelle 19

Beispiel	Gewicht Monomermischung A (Gramm)	Gewicht HPhAnh- Lösung (Gramm)	Gewicht MAEAcAc (Gramm)	Gewicht Metallsalzlösung U (Gramm)
47	48,91	0,99	0	0,10
48	48,42	1,48	0	0,10
49	48,61	0,99	0	0,40
50	47,66	0,99	1,25	0,10
51	47,17	1,48	1,25	0,10
52	49,06	0,69	0,15	0,10
53	48,89	0,69	0,32	0,10
54	48,57	0,69	0,64	0,10
55	45,88	0,05	3,97	0,10
56	46,03	0,10	3,77	0,10
57	46,35	0,19	3,36	0,10
58	46,96	0,39	2,55	0,10

Tabelle 20

Beispiel	HDPE T-Schälung (N/cm)	HDPE OLS (MPa)	PP OLS (MPa)
38	58	4,11	3,96
39	37	5,87	5,12
40	SB	5,86	3,54
41	NT	5,99	4,49
42	NT	3,67	1,45
43	NT	5,24	3,08
44	NT	5,61	0,94
45	NT	NT	NT
46	NT	6,68	NT
47	SB	6,14	7,81
48	SB	6,59	7,23
49	SB	6,56	7,81
50	SB	6,56	8,03
51	SB	6,54	8,08
52	SB	6,52	7,27
53	SB	6,48	7,77
54	SB	6,46	7,97
55	SB	6,11	2,65
56	SB	6,61	2,45
57	SB	6,63	3,01
58	SB	6,61	3,73

NT bedeutet, dass die Leistung nicht getestet wurde, SB bedeutet, dass das Substrat brach.

Tabelle 21

Beispiel	OLS bei 10 min Offenzeit (MPa)	OLS bei 20 min Offenzeit (MPa)	OLS bei 30 min Offenzeit (MPa)	OLS bei 45 min Offenzeit (MPa)	OLS bei 60 min Offenzeit (MPa)
38	4,29	3,83	3,51	3,10	1,91
39	5,52	5,58	5,69	5,59	5,34
40	5,87	5,92	5,86	5,54	2,73
41	5,91	5,43	2,28	NT	NT
42	4,30	4,09	3,74	NT	NT
43	4,50	4,39	4,82	NT	NT
44	4,77	4,01	3,38	NT	NT
45	6,47	6,71	4,52	NT	NT
46	6,50	5,52	5,30	5,37	NT
47	6,56	4,42	2,05	NT	NT
48	2,54	1,31	1,66	NT	NT
49	6,58	6,47	5,82	NT	NT
50	5,49	3,72	2,05	NT	NT
51	4,39	3,39	1,53	NT	NT
52	6,49	6,33	4,61	NT	NT
53	6,45	5,73	4,38	NT	NT
54	6,49	5,59	3,41	NT	NT
55	6,63	6,61	6,24	6,52	6,63
56	6,60	6,67	6,62	6,56	4,50
57	6,57	5,99	6,50	5,27	NT
58	5,94	6,28	2,97	NT	NT

NT bedeutet, dass die Leistung nicht getestet wurde.

Tabelle 22

Beispiel	OLS bei 45 min Härtung (MPa)	OLS bei 60 min Härtung (MPa)	OLS bei 75 min Härtung (MPa)	OLS bei 90 min Härtung (MPa)	OLS bei 105 min Härtung (MPa)	OLS bei 120 min Härtung (MPa)
38	NT	NT	NT	NT	NT	NT
39	NT	NT	NT	NT	NT	NT
40	0	0,02	0,14	0,52	1,55	NT
41	0,03	0,05	0,08	0,15	0,33	0,70
42	NT	NT	NT	NT	NT	0
43	NT	NT	NT	NT	NT	0
44	NT	NT	NT	NT	NT	NT
45	0,07	0,28	0,91	NT	NT	NT
46	NT	NT	NT	NT	NT	0,18
47	0,08	0,24	0,59	0,74	NT	NT
48	0,09	0,20	0,37	0,54	NT	NT
49	0,03	0,06	0,14	0,13	NT	NT
50	0,15	0,49	0,50	0,99	NT	NT
51	0,12	0,26	0,38	0,55	NT	NT
52	0,08	0,15	0,36	0,31	NT	NT
53	0,07	0,17	0,46	0,54	NT	NT
54	0,09	0,39	0,61	0,54	NT	NT
55	0	0,01	0,08	0,26	1,10	NT
56	0	0,06	0,25	1,12	2,58	NT
57	0,04	0,27	0,85	2,62	5,94	NT
58	0,24	1,02	3,31	5,64	6,45	NT

NT bedeutet, dass die Leistung nicht getestet wurde.

Tabelle 22

(Fortsetzung)

Beispiel (Forts.)	OLS bei 135 min. Härtung (MPa)	OLS bei 150 min. Härtung (MPa)	OLS bei 180 min. Härtung (MPa)
38	NT	NT	NT
39	NT	NT	NT
40	NT	NT	NT
41	NT	NT	NT
42	NT	0	0
43	NT	0,01	0,02
44	NT	NT	NT
45	2,43	NT	NT
46	NT	0,28	0,30
47	NT	NT	NT
48	NT	NT	NT
49	NT	NT	NT
50	NT	NT	NT
51	NT	NT	NT
52	NT	NT	NT
53	NT	NT	NT
54	NT	NT	NT
55	NT	NT	NT
56	NT	NT	NT
57	NT	NT	NT
58	NT	NT	NT

Tabelle 23

Beispiel	Topfzeit (Minuten)	T50 (Minuten)	T50/WL- Verhältnis
38	30	NB	NB
39	60	NB	NB
40	45	85	1,9/1
41	10	106	10,6/1
42	30	NB	NB
43	30	NB	NB
44	30	NB	NB
45	20	62	3,1/1
46	45	200	4,4/1
47	< 10	63	> 6,3/1
48	< 10	75	> 7,5/1
49	20	120	6/1
50	< 10	62	> 6,2/1
51	< 10	73	> 7,3/1
52	20	77	3,9/1
53	10	70	7/1
54	10	61	6,1/1
55	60	91	1,5/1
56	45	76	1,7/1
57	30	62	2/1
58	15	47	3/1

NB bedeutet das ein Wert nicht bestimmt wurde.

Patentansprüche

1. Klebezusammensetzung mit:

- (i) einem Organoboran;
- (ii) mindestens einem radikalisch polymerisierbaren Monomer; und
- (iii) mindestens 60 ppm eines Metallsalzes gemäß Formel (1):



worin:

M ein Kation ist, welches aus der Gruppe gewählt wird, die aus Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Molybdän, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Antimon, Platin und Cer besteht;

X ein Gegenion mit der Ladung $-m$ ist, wobei m eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 3 ist;

L ein kovalent gebundener Ligand ist; und

n eine ganze Zahl im Bereich von 0 bis 10 ist, die die Anzahl an Liganden darstellt, welche an das Metallkation kovalent gebunden sind.

2. Reaktive Zwei-Komponenten-Klebezusammensetzung mit:

- (a) einer Starterkomponente, die ein Organoboran und mindestens 60 ppm eines Metallsalzes gemäß der Formel (1) umfasst:



worin:

M ein Kation ist, welches aus der Gruppe gewählt wird, die aus Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Molybdän, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Antimon, Platin und Cer besteht;

X ein Gegenion mit der Ladung $-m$ ist, wobei m eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 3 ist;

L ein kovalent gebundener Ligand ist; und

n eine ganze Zahl im Bereich von 0 bis 10 ist, die die Anzahl an Liganden darstellt, welche an das Metallkation kovalent gebunden sind; und

(b) einer polymerisierbaren Zusammensetzung, umfassend mindestens ein radikalisch polymerisierbares Monomer.

3. Reaktive Zwei-Komponenten-Klebezusammensetzung mit:

(a) einer Starterkomponente, die ein Organoboran umfasst; und

(b) einer polymerisierbaren Zusammensetzung, umfassend:

mindestens ein radikalisch polymerisierbares Monomer; und mindestens 60 ppm eines Metallsalzes gemäß der Formel (1):



worin:

M ein Kation ist, welches aus der Gruppe gewählt wird, die aus Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Molybdän, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Antimon, Platin und Cer besteht;

X ein Gegenion mit der Ladung $-m$ ist, wobei m eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 3 ist;

L ein kovalent gebundener Ligand ist; und

n eine ganze Zahl im Bereich von 0 bis 10 ist, die die Anzahl an Liganden darstellt, welche an das Metallkation kovalent gebunden sind.

4. Klebezusammensetzung gemäß Anspruch 2, ferner umfassend ein Metallsalz der Formel 1 in der polymerisierbaren Zusammensetzung.

5. Klebezusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei M ein Kation ist, welches aus der Gruppe gewählt wird, die aus Mangan, Eisen, Kobalt und Kupfer besteht.

6. Klebezusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei X aus der Gruppe gewählt wird, die aus Halogeniden, Boraten, Sulfonaten und Carboxylaten besteht.

7. Klebezusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei X aus der Gruppe gewählt wird, die aus Chlorid, Bromid, Tetrafluoroborat, Trifluormethansulfonat, Naphthenat und 2-Ethylhexanoat besteht.

8. Klebezusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei das Metallsalz aus der Gruppe gewählt wird, die aus Kupfer(II)-bromid, Kupfer(II)-chlorid, Kupfer(II)-2-ethylhexanoat, Eisen(III)-bromid, Vanadium(III)-bromid, Chrom(III)-bromid, Ruthenium(III)-bromid, Kupfer(II)-tetrafluoroborat, Kupfer(II)-trifluormethansulfonat, Kupfer(II)-naphthenat, Kupfer(I)-bromid, Eisen(II)-bromid, Mangan(II)-bromid, Kobalt(II)-bromid, Nickel(II)-bromid, Antimon(III)-bromid und Palladium(II)-bromid besteht.

9. Klebezusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei das Metallsalz in einer wirksamen Menge von mindestens 60 ppm und weniger als 40 000 ppm, bezogen auf die Klebezusammensetzung, vorliegt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen