



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 698 31 356 T2 2006.05.24

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 054 932 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 698 31 356.9

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US98/13135

(96) Europäisches Aktenzeichen: 98 932 837.2

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 99/042536

(86) PCT-Anmeldetag: 29.06.1998

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 26.08.1999

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 29.11.2000

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 24.08.2005

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 24.05.2006

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: C09J 201/02 (2006.01)

C09J 7/02 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

25607 18.02.1998 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB

(73) Patentinhaber:

Minnesota Mining & Manufacturing Company, St.  
Paul, Minn., US

(72) Erfinder:

STARK, A., Peter, Saint Paul, US; EVERAERTS, I.,  
Albert, Saint Paul, US; SHERMAN, A., Audrey,  
Saint Paul, US

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(54) Bezeichnung: SCHMELZKLEBSTOFFZUSAMMENSETZUNG

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

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

**Beschreibung**

## Technisches Gebiet

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft Schmelzklebstoffzusammensetzungen. Insbesondere lehrt die vorliegende Erfindung Schmelzklebstoffmischungen und Verfahren zu ihrer Herstellung und Anwendung.

## Hintergrund der Erfindung

**[0002]** Klebstoffe werden oft durch die Form, in der sie für die Applikation bereitgestellt werden, charakterisiert. Traditionell sind Klebstoffe in organischem Lösungsmittel für die nachfolgende Applikation bereitgestellt worden. Derartige Klebstoffe werden auf ein Substrat aufgebracht, wonach das Lösungsmittel entfernt wird. Schmelzklebstoffe reduzieren oder eliminieren vorteilhafterweise die Verwendung von organischen Lösungsmitteln in Klebstoffen und bei deren Verarbeitung. Schmelzklebstoffsysteme sind im wesentlichen zu 100% fest. In der Regel enthalten derartige Systeme nicht mehr als etwa 5% organische Lösungsmittel oder Wasser, typischerweise nicht mehr als etwa 3% organische Lösungsmittel oder Wasser. Besonders typisch sind derartige Systeme frei von organischen Lösungsmitteln und Wasser. Durch die Verringerung der Verwendung von organischen Lösungsmitteln werden auch damit verbundene spezielle Handhabungsbedenken verringert.

**[0003]** Eine der führenden Klassen von Schmelzklebstoff-Reaktionssystemen sind (Meth)acrylate (d.h. Methacrylate und Acrylate). (Meth)acrylate haben sich aufgrund ihrer Klarheit, zeitlichen Dauerhaftigkeit von Eigenschaften und Klebevielseitigkeit, um nur einige ihrer Vorteile zu nennen, zu einer bevorzugten Klebstoffklasse entwickelt.

**[0004]** Schmelzklebstoffe haben beim Schmelzen eine derartige ausreichende Viskosität, daß sie in der Schmelze verarbeitet (z.B. auf ein Substrat aufgebracht) werden können. Durch Einstellen der Verarbeitungstemperatur kann die Viskosität des Klebstoffs leicht auf eine Anwendung zugeschnitten werden. Für Hochleistungsanwendungen (d.h. diejenigen, die eine verhältnismäßig starke Kohäsion, wie Scherhaltefestigkeit, erfordern) ist häufig ein Verfahren zur Erhöhung der Kohäsionsfestigkeit aufgebrachter Schmelzklebstoffe erforderlich (z.B. Nachvernetzung oder Feuchtigkeitshärtung).

**[0005]** So finden beispielsweise zur Vernetzung von Klebstoffen nach dem Aufbringen Energiequellen wie Elektronenstrahlen oder ultraviolette Strahlung (UV-Strahlung) breite Anwendung. Diese Verfahren erfordern jedoch häufig einen zusätzlichen Verarbeitungsschritt und führen somit zu einer verminderten Verarbeitungseffizienz. Des weiteren sind Elektronenstrahlen nicht immer erwünscht, da sie teuer sind und bei Verwendung des Klebstoffs in einem Band zur Beschädigung einiger Träger führen kann. Ganz analog hat UV-Strahlung als Vernetzungsenergiequelle ihre Grenzen. Zum Beispiel kann UV-Strahlung häufig nicht effizient zum Vernetzen von relativ dicken Klebstoffen verwendet werden, da die UV-Strahlung die gesamte Dicke des Klebstoffs durchdringen muß. Als solche können bei Verwendung von UV-Vernetzung bestimmte Füllstoffe und Pigmente in Klebstoffen nicht verwendet werden, da sie möglicherweise den Durchgang von UV-Strahlung stören.

**[0006]** Eine Möglichkeit zur Verbesserung der Kohäsionsfestigkeit eines Klebstoffs besteht in der chemischen Vernetzung. Hierbei werden mindestens zwei Polymerketten durch Bindungen (z.B. kovalente und ionische Bindungen) chemisch verbrückt. Zur Förderung der ionischen Vernetzung wurden ionische Vernetzungsmittel erforscht. Bislang enthalten die meisten ionischen Vernetzungsmittel anorganische Metalladditive. Weitere Einzelheiten spezieller chemisch vernetzter Klebstoffe sind nachstehend aufgeführt.

**[0007]** So wird beispielsweise in der japanischen Offenlegungsschrift (Kokai) 54-88,938 von Toyo Ink Mfg. KK eine Schmelzklebstoffzusammensetzung beschrieben, die ein Copolymer aus einer Carbonsäure und einem (Meth)acrylat und ein Polymer aus einer Aminverbindung mit einer ethylenisch ungesättigten Bindung umfaßt. Die Aminverbindungen werden einzeln oder in Kombinationen von zwei oder mehr davon in einem durch Polymerisation der Aminverbindungen erhaltenen Polymer verwendet. Die Aminverbindung kann auch mit Monomeren im Carbonsäure/(Meth)acrylat-Copolymer copolymerisiert werden. Es wird jedoch angegeben, daß in dieser Situation die Art und Zusammensetzung der Aminverbindung sorgfältig gesteuert werden muß, so daß das erhältene Copolymer sowohl eine gute Haftfestigkeit als auch eine gute Kohäsionsfestigkeit aufweisen kann. Außerdem ist das Produktionsverfahren wahrscheinlich kompliziert.

**[0008]** Everaerts et al. (US-PS 5,612,136) beschreiben Klebstoffe, die ein vernetztes Copolymer aus bestimmten (Meth)acrylatestern, bestimmten stickstoffhaltigen basischen Monomeren, die damit copolymerisierbar sind, gegebenenfalls copolymerisierbarem saurem Monomer und Vernetzer umfassen.

**[0009]** Lohmann (PCT-Veröffentlichung WO 96/05813) lehrt die Herstellung eines Haftklebstofffilms mit einem haftklebenden Polyacrylatcopolymer mit mindestens 3 mol-% copolymerisierter Acrylsäure oder Methacrylsäure, einem basische Aminogruppen enthaltenden Polymer und einem Weichmacher. Beispielhafte Klebstoffe werden unter Verwendung von organischen Lösungsmitteln hergestellt und aus einem organischen Lösungsmittel, nämlich Ethanol, aufgetragen.

**[0010]** Guerin et al. (US-PS 4,152,189) beschreiben Polyacrylatschmelzklebstoffe, die durch Vermischen von 5 bis 95 Gewichtsteilen eines ersten Copolymers mit 5 bis 95 Gewichtsteilen eines zweiten Copolymers hergestellt werden. Jedes der Copolymere umfaßt 0,5 bis 15 Gewichtsteile eines ethylenisch ungesättigten Amins, einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure oder einer ethylenisch ungesättigten Sulfonsäure oder einer Mischung davon.

**[0011]** Erwünscht sind Schmelzklebstoffe, die auf unzählige verschiedene Anwendungen zugeschnitten werden können. Es ist auch erwünscht, daß derartige Schmelzklebstoffe die Kohäsionsfestigkeitsanforderungen bestimmter Anwendungen erfüllen können, ohne die Verarbeitungseffizienz oder Zuschneidbarkeit zu beeinträchtigen.

**[0012]** In der internationalen Anmeldung WO 87/00190 wird eine wärmehärtbare Klebstoffzusammensetzung beschrieben, die bei Aktivierung und Härtung hervorragende Kohäsionsfestigkeit aufweist. Die Zusammensetzung besteht aus einem auf Dimersäure basierenden aminterminierten Polyamid und einem sauren Ethylenpolymer aus Wiederholungseinheiten, die sich von einer größeren Menge eines oder mehrerer alpha, beta-ethylenisch ungesättigter Säuren ableiten, wobei die Zusammensetzung haftend vernetzt wird. Diese Klebstoffe eignen sich insbesondere zur Verwendung bei der Versiegelung eines wärmerückstellbaren Verschlusses mit einem Substrat, nachdem der Verschluß zur Rückstellung um das Substrat herum veranlaßt worden ist.

**[0013]** In der US 4,018,733 wird eine Schmelzklebstoffzusammensetzung beschrieben, die eine verträgliche Mischung aus (a) einem sauren Ethylenpolymer mit einer Säurezahl im Bereich von etwa 3 bis etwa 80 und (b) einem Polyamid mit einer Aminzahl im Bereich von etwa 70 bis etwa 400 zusammen mit einer untergeordneten effektiven Menge eines klebrigmachenden Mittels umfaßt, wobei die Komponenten (a) und (b) in einem relativen Gewichtsverhältnis im Bereich von etwa 80:20 bis 20:80 vorliegen.

**[0014]** In der JP 54088938 wird eine thermisch stabile Klebstoffzusammensetzung beschrieben, die (A) ein Copolymer aus (a) 40–99,5 Gewichtsteilen einer (Meth)acrylsäureesterkomponente, (b) 0,5–30 Gewichtsteilen einer Carbonsäure mit einer ethylenisch ungesättigten Gruppe und gegebenenfalls (c) 0–40 Gewichtsteilen anderer mit der Komponente (A) copolymerisierbarer Vinylverbindungen und (B) ein Polymer aus einer Verbindung mit einer ethylenisch ungesättigten Bindung umfaßt.

**[0015]** In der US 3,574,153 werden wiederanfeuchtbare Schmelzklebstoffzusammensetzungen beschrieben, die eine Mischung aus einer wasserlöslichen polymeren Spezies mit einem Polyvinylacetat, das mit Hilfe einer Technik der sauren Hydrolyse so weit hydrolysiert worden ist, daß etwa 10 bis 60% der ursprünglichen Zahl von Acetatgruppen in Hydroxylgruppen umgewandelt werden, umfassen. Außerdem werden flexible Bahnsubstrate, die auf mindestens einer Oberfläche oder einem Teil davon mit den wiederanfeuchtbaren Schmelzklebstoffzusammensetzungen beschichtet sind, beschrieben.

**[0016]** In der EP 0578082 wird ein homogenes polymeres Ammoniumsalz von stofflich einheitlicher Zusammensetzung beschrieben, das mindestens ein Ethylenopolymer oder -terpolymer (A), welches, bezogen auf seine Gesamtmenge, 0,5 bis 50 Gew.-% mindestens einer alpha, beta-olefinisch ungesättigten Alkenmono- und/oder Alkendicarbonsäure, mindestens eines alpha, beta-olefinisch ungesättigten Alkenmono- und/oder Alkendicarbonsäureanhydrids und/oder mindestens eines alpha, beta-olefinisch ungesättigten Alkendicarbonsäurehalbesters einpolymerisiert enthält, und mindestens ein Polyalkylenimin (B) und/oder Polyvinylamin (B) mit mehr als 3 Aminogruppen im Molekül umfaßt.

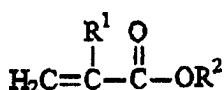
#### Kurze Darstellung der Erfindung

**[0017]** Erfindungsgemäße Schmelzklebstoffe umfassen eine Mischung aus mindestens einem sauren Polymer und mindestens einem basischen Polymer. Vorzugsweise weist das saure Polymer und/oder das basische Polymer Schmelzklebeeigenschaften auf. Vorzugsweise handelt es sich bei dem sauren Polymer und/oder dem basischen Polymer um ein Copolymer. Thermisch reversible chemische Vernetzungen ermöglichen eine leichte Verarbeitung des Klebstoffs in der Schmelze, verleihen aber dem Schmelzklebstoff nach Applikation und Abkühlen verbesserte Kohäsionsfestigkeit.

**[0018]** Das saure Polymer leitet sich von mindestens einem sauren Monomer ab. Vorzugsweise ist das saure Monomer aus ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, ethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren, ethylenisch ungesättigten Phosphonsäuren und Mischungen davon ausgewählt. Aufgrund ihrer Verfügbarkeit sind ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren als saure Monomere besonders bevorzugt. Wenn noch stärkere Säuren gewünscht sind, gehören zu den besonders bevorzugten sauren Monomeren die ethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren und die ethylenisch ungesättigten Phosphonsäuren.

**[0019]** Bei dem sauren Polymer handelt es sich vorzugsweise um ein Copolymer, das sich von mindestens einem sauren Monomer und mindestens einem nichtsauren copolymerisierbaren Monomer ableitet. Bei besonderen Ausführungsformen haben derartige Copolymer Schmelzklebeeigenschaften (z.B. Haftschmelzklebeeigenschaften oder wärmeaktivierbare Schmelzklebeeigenschaften). Mit den sauren Monomeren können andere Monomere copolymerisiert werden (z.B. basische Monomere, Vinylmonomere und (Meth)acrylatmonomere), solange das saure Copolymer seine Azidität behält (d.h. noch mit einer Base titrierbar ist). Besonders bevorzugt sind die copolymerisierbaren Monomere jedoch im wesentlichen frei von basischen Monomeren (d.h. die copolymerisierbaren Monomere enthalten etwa 5 Gew.-% oder weniger an basischen Monomeren, sind aber ganz besonders bevorzugt frei von basischen Monomeren).

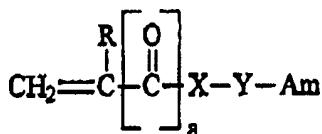
**[0020]** Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei dem sauren Polymer um ein saures (Meth)acrylatcopolymer. Bei dieser Ausführungsform leitet sich das saure (Meth)acrylatcopolymer von mindestens einem sauren Monomer und mindestens einem (Meth)acrylatmonomer aus der Gruppe bestehend aus monofunktionellen ungesättigten (Meth)acrylatestern von nichttertiären Alkylalkoholen und Mischungen davon, deren Alkylgruppen etwa 1 bis etwa 20 Kohlenstoffatome und vorzugsweise etwa 1 bis etwa 18 Kohlenstoffatome enthalten, wie denjenigen der Formel (I):



Formel (I)

worin R<sup>1</sup> für H oder CH<sub>3</sub> steht, wobei es sich in letzterem Fall bei dem (Meth)acrylatmonomer um ein Methacrylatmonomer handelt, und R<sup>2</sup> für eine lineare, verzweigte, aromatische oder cyclische Kohlenwasserstoffgruppe steht, ab.

**[0021]** Das basische Polymer leitet sich von mindestens einem basischen Monomer ab. Bevorzugte basische Monomere sind nichtnukleophile aminfunktionelle Monomere, wie diejenigen der Formel (II):



Formel (II)

worin

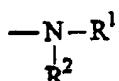
a für 0 oder 1 steht;

R aus H- und CH<sub>3</sub>- ausgewählt ist;

X aus -O- und -NH- ausgewählt ist;

Y für eine zweiwertige Verknüpfungsgruppe steht, die zwecks leichterer Verfügbarkeit vorzugsweise etwa 1 bis etwa 5 Kohlenstoffatome enthält; und

Am für ein tert.-Amin-Fragment steht, wie die Gruppe:



worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unter Alkyl-, Aryl-, Cycloalkyl- und Arenylgruppen ausgewählt sind. In der obigen Gruppe können R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> auch einen Heterocyclus bilden. Alternativ dazu kann Am für substituiertes oder unsubstituiertes Pyridinyl oder Imidazolyl stehen. Bei allen Ausführungsformen können Y, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> auch Heteroatome, wie O, S, N usw., umfassen.

**[0022]** Beispiele für basische Monomere sind u.a. N,N-Dimethylaminopropylmethacrylamid (DMAPMAM);

N,N-Diethylaminopropylmethacrylamid (DEAPMAm); N,N-Dimethylaminoethylacrylat (DMAEA); N,N-Diethylaminoethylacrylat (DEAEA); N,N-Dimethylaminopropylacrylat (DMAPA); N,N-Diethylaminopropylacrylat (DEA-PA); N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat (DMAEMA); N,N-Diethylaminoethylmethacrylat (DEAEMA); N,N-Dimethylaminoethylacrylamid (DMAEAm); N,N-Dimethylaminoethylmethacrylamid (DMAEMAm); N,N-Diethylaminoethylacrylamid (DEAEAm); N,N-Diethylaminoethylmethacrylamid (DEAEMAm); N,N-Dimethylaminoethylvinylether (DMAEVE); N,N-Diethylaminoethylvinylether (DEAEVE) und Mischungen davon. Andere brauchbare basische Monomere sind u.a. Vinylpyridin, Vinylimidazol, tert.-aminofunktionalisiertes Styrol (z.B. 4-(N,N-Dimethylamino)styrol (DMAS), 4-(N,N-Diethylamino)styrol (DEAS)) und Mischungen davon.

**[0023]** Bei dem basischen Polymer handelt es sich vorzugsweise um ein Copolymer, das sich von mindestens einem basischen Monomer und mindestens einem nichtbasischen copolymerisierbaren Monomer ableitet. Bei besonderen Ausführungsformen haben derartige basische Copolymer Schmelzklebeeigenschaften (z.B. Haftschmelzklebeeigenschaften oder wärmeaktivierbare Schmelzklebeeigenschaften). Mit den basischen Monomeren können andere Monomere copolymerisiert werden (z.B. saure Monomere, Vinylmonomere und (Meth)acrylatmonomere), solange das basische Copolymer seine Basizität behält (d.h. noch mit einer Säure titrierbar ist). Ganz besonders bevorzugt sind die copolymerisierbaren Monomere jedoch im wesentlichen frei von sauren Monomeren (d.h. die copolymerisierbaren Monomere enthalten etwa 5 Gew.-% oder weniger an sauren Monomeren, sind aber ganz besonders bevorzugt frei von sauren Monomeren).

**[0024]** Vorzugsweise handelt es sich bei dem basischen Copolymer um ein basisches (Meth)acrylatcopolymere. Bei dieser Ausführungsform leitet sich das basische (Meth)acrylatcopolymere von mindestens einem Monomer der Formel I ab.

**[0025]** Bei einer Ausführungsform umfaßt die Schmelzklebstoffzusammensetzung eine Mischung aus:  
einem sauren Copolymer, das sich von einer ersten Gruppe von Monomeren, die mindestens ein saures Monomer umfaßt, ableitet, und  
einem basischen Copolymer, das sich von einer zweiten Gruppe von Monomeren, die mindestens ein basisches Monomer umfaßt, ableitet,  
wobei die erste und/oder die zweite Gruppe von Monomeren mehr als 25 Gew.-% saure bzw. basische Monomere umfaßt. Das heißt, daß sich das saure Copolymer von mindestens 25 Gew.-% sauren Monomeren und/oder das basische Copolymer von mindestens 25 Gew.-% basischen Monomeren ableitet, bezogen auf das Gesamtgewicht der jeweiligen Monomere. Vorzugsweise umfaßt die erste und/oder die zweite Gruppe von Monomeren mindestens 35 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 50 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt mindestens 60 Gew.-% der sauren bzw. basischen Monomere. Vorzugsweise leiten sich das saure Copolymer und das basische Copolymer jeweils von Monomeren ab, die mindestens ein (Meth)acrylatmonomer und ganz besonders bevorzugt ein Alkyl(meth)acrylatmonomer umfassen. Das saure Copolymer oder das basische Copolymer umfaßt bis zu 5 Gew.-% der Mischung, in der Regel 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-% der Mischung.

**[0026]** Weitere Ausführungsformen der Erfindung umfassen Substrate und Bänder (z.B. einseitige und doppelseitige Bänder), die die Schmelzklebstoffzusammensetzungen umfassen.

**[0027]** Durch Verwendung von erfindungsgemäßem Polymermischungen haben Schmelzklebstoffe vorteilhaftweise eine oder mehrere der folgenden Eigenschaften: erhöhte Kohäsionsfestigkeit, Förderung der Mischarbeit zwischen den Polymeren in den Mischungen, Variabilität der Form (z.B. Pelletform gegenüber pumpbarer Form), in der die Polymere in einen Schmelzklebstoff eingetragen werden können, größere Formulierungsbreite, Ausgewogenheit zwischen Schälhaftung und Kohäsionsfestigkeit, effizientere und einheitlichere thermische reversible Vernetzung und Kosteneffektivität.

#### Nähere Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen

**[0028]** Erfindungsgemäß Schmelzklebstoffe werden "thermisch reversibel vernetzt". Das heißt, daß die erfindungsgemäß Klebstoffe nach Applikation und Abkühlen in der Schmelze verarbeitbar bleiben, aber Eigenschaften eines vernetzten Klebstoffs (z.B. Lösungsmittelbeständigkeit und/oder Kriechfestigkeit) behalten. So können die Klebstoffe wiederholt in der Schmelze verarbeitet werden, aber immer noch Klebstoffe mit verbesserten Kohäsionsfestigkeit liefern.

**[0029]** Ein Hauptvorteil der in Rede stehenden Mischungen besteht darin, daß sie nach der Applikation eine verbesserte Kohäsionsfestigkeit aufweisen, ohne daß nachfolgende Härtungsschritte erforderlich sind. Zusätzliche Härtungsschritte können jedoch gegebenenfalls angewandt werden. Zu derartigen zusätzlichen Härtungsschritten gehört die Einwirkung von Strahlung, wie ultravioletter Strahlung oder Elektronenstrahlen, auf

den Klebstoff.

**[0030]** Die erfindungsgemäßen Schmelzklebstoffe umfassen eine Mischung aus mindestens einem sauren Polymer und mindestens einem basischen Polymer. Vorzugsweise handelt es sich bei dem sauren Polymer und/oder dem basischen Polymer um einen Schmelzklebstoff (d.h. mit Eigenschaften eines Schmelzklebstoffs). In der folgenden Beschreibung von derartigen Schmelzklebstoffmischungen und ihrer Verwendung werden Begriffe verwendet, die nachstehend folgendermaßen definiert werden:

"Haftklebstoffe (PSAs)" besitzen, wie dem Durchschnittsfachmann gut bekannt ist, u.a. die folgenden Eigenschaften: (1) aggressive und dauerhafte Klebrigkeits, (2) Haftung schon bei Fingerdruck, (3) ausreichende Fähigkeit zum Haften an einem Klebesubstrat und (4) ausreichende Kohäsionsfestigkeit zum sauberen Entfernen vom Klebesubstrat. PSAs sind ein Beispiel für eine bevorzugte erfindungsgemäße Schmelzklebstoffmischung.

**[0031]** "Wärmeaktivierbare Klebstoffsysteme" sind eine andere bevorzugte erfindungsgemäße Schmelzklebstoffmischung. Wärmeaktivierbare Klebstoffe sind bei Raumtemperatur weitgehend nicht klebrig, werden jedoch beim Erwärmen klebrig. Wärmeaktivierbare Systeme sind im Unterschied zu PSA-Systemen zur Anbindung an eine Oberfläche auf eine Kombination von Druck und Wärme angewiesen.

**[0032]** "Saure Monomere" sind diejenigen Monomere, die mit einer Base titrierbar sind.

**[0033]** "Basische Monomere" sind diejenigen Monomere, die mit einer Säure titrierbar sind.

**[0034]** "Polymer" bezieht sich auf makromolekulare Substanzen mit mindestens fünf sich wiederholenden Monomereinheiten, die gleich oder verschieden sein können. Unter dem Begriff Polymer fallen im Rahmen der vorliegenden Erfindung Homopolymere und Copolymeren.

**[0035]** Ein "saures Copolymer" ist ein Polymer, das sich von mindestens einem sauren Monomer und mindestens einem nichtsauren copolymerisierbaren Monomer (d.h. einem Monomer, das nicht mit einer Base titrierbar ist) ableitet. Bei einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei mindestens einem copolymerisierbaren Monomer um ein (Meth)acrylatmonomer (z.B. ein Alkyl(meth)acrylatmonomer). Das saure Copolymer kann sich gegebenenfalls von anderen copolymerisierbaren Monomeren, wie Vinylmonomeren und basischen Monomeren ableiten, solange das Copolymer noch mit einer Base titrierbar ist. So werden in der Regel zur Herstellung der sauren Copolymeren mehr saure Monomere als basische Monomere verwendet. Um dem Klebstoff effizient Kohäsionsfestigkeit zu verleihen, verwendet man jedoch bei der Herstellung der erfindungsgemäßen sauren Copolymeren im wesentlichen keine basischen Monomere (d.h. die copolymerisierbaren Monomere enthalten etwa 5 Gew.-% oder weniger an basischen Monomeren, sind aber ganz besonders bevorzugt frei von basischen Monomeren).

**[0036]** Ein "basisches Copolymer" ist ein Polymer, das sich von mindestens einem basischen Monomer und mindestens einem nichtbasischen copolymerisierbaren Monomer (d.h. einem Monomer, das nicht mit einer Säure titrierbar ist) ableitet. Bei einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei mindestens einem copolymerisierbaren Monomer um ein (Meth)acrylatmonomer (z.B. ein Alkyl(meth)acrylatmonomer). Das basische Copolymer kann sich gegebenenfalls von anderen copolymerisierbaren Monomeren, wie Vinylmonomeren und sauren Monomeren ableiten, solange das Copolymer noch mit einer Säure titrierbar ist. So werden in der Regel zur Herstellung der basischen Copolymeren mehr basische Monomere als saure Monomere verwendet. Um dem Klebstoff effizient Kohäsionsfestigkeit zu verleihen, verwendet man jedoch bei der Herstellung der erfindungsgemäßen basischen Copolymeren im wesentlichen keine sauren Monomere (d.h. die copolymerisierbaren Monomere enthalten etwa 5 Gew.-% oder weniger an sauren Monomeren, sind aber ganz besonders bevorzugt frei von sauren Monomeren).

**[0037]** Ein "saures Homopolymer" ist ein Polymer, das sich ausschließlich von sauren Monomeren ableitet. Die sauren Monomere können gleich oder verschieden sein, solange sie copolymerisierbar sind. Vorzugsweise sind alle sauren Monomere gleich.

**[0038]** Ein "basisches Homopolymer" ist ein Polymer, das sich ausschließlich von basischen Monomeren ableitet. Die basischen Monomere können gleich oder verschieden sein, solange sie copolymerisierbar sind. Vorzugsweise sind alle basischen Monomere gleich.

#### Saure Monomere

**[0039]** Brauchbare saure Monomere sind u.a. diejenigen, die aus ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren,

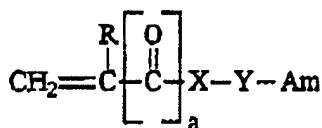
ethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren, ethylenisch ungesättigten Phosphonsäuren und Mischungen davon ausgewählt sind. Beispiele für derartige Verbindungen sind u.a. diejenigen, die aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Citraconsäure, Maleinsäure, Ölsäure,  $\beta$ -Carboxyethylacrylat, 2-Sulfoethylmethacrylat, Styrolsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Vinylphosphonsäure und dergleichen und Mischungen davon ausgewählt sind. Aufgrund ihrer Verfügbarkeit sind die ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren als saure Monomere besonders bevorzugt. Wenn noch stärkere Säuren gewünscht sind, gehören zu den besonders bevorzugten sauren Monomeren die ethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren und die ethylenisch ungesättigten Phosphonsäuren. Sulfonsäuren und Phosphonsäuren liefern im allgemeinen eine stärkere Wechselwirkung mit dem basischen Polymer. Diese stärkere Wechselwirkung kann zu größeren Verbesserungen der Kohäsionsfestigkeit sowie höherer Temperaturbeständigkeit und Lösungsmittelbeständigkeit des Schmelzklebstoffs führen.

**[0040]** In dem sauren Copolymer variiert das Verhältnis von sauren Monomeren zu nichtsauren copolymerisierbaren Monomeren je nach den gewünschten Eigenschaften des resultierenden Schmelzklebstoffs. Die Eigenschaften des Schmelzklebstoffs können auch durch Variation der Menge des sauren Copolymers in der Mischung eingestellt werden.

**[0041]** Im allgemeinen nimmt die Kohäsionsfestigkeit des resultierenden Klebstoffs mit steigendem Anteil an bei der Herstellung des sauren Copolymers verwendeten sauren Monomeren zu. Der Anteil an sauren Monomeren wird in der Regel je nach dem in den erfindungsgemäßigen Mischungen vorliegenden Anteil an saurem Copolymer eingestellt. Vorzugsweise beträgt der Anteil an sauren Monomeren weniger als etwa 15 Gew.-%, wenn es sich bei dem sauren Copolymer um einen Haftschmelzklebstoff handelt. Bei anderen Ausführungsformen ist der Anteil an sauren Monomeren vorzugsweise größer als etwa 15 Gew.-%, insbesondere wenn es sich bei dem basischen Polymer um ein von weniger als etwa 15 Gew.-% basischen Monomeren abgeleitetes Copolymer handelt. Bei derartigen Ausführungsformen beträgt der Anteil an sauren Monomeren besonders bevorzugt mindestens etwa 25 Gew.-%. Bei derartigen Ausführungsformen beträgt der Anteil an sauren Monomeren noch weiter bevorzugt mindestens etwa 35 Gew.-%. Bei bestimmten Ausführungsformen beträgt der Anteil an sauren Monomeren vorzugsweise mindestens etwa 50 Gew.-%. Für bestimmte Ausführungsformen beträgt der Anteil an sauren Monomeren besonders bevorzugt mindestens etwa 60 Gew.-%.

#### Basische Monomere

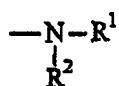
**[0042]** Zur Verwendung im Rahmen der vorliegenden Erfindung kommen verschiedenste basische Monomere in Betracht. Vorzugsweise handelt es sich bei dem basischen Monomer um ein nichtnucleophiles (d.h. keine direkt an Stickstoffatome gebundene Wasserstoffatome aufweisendes) aminfunktionelles Monomer. Ein bevorzugtes basisches copolymerisierbares Monomer wird durch Formel (II) wiedergegeben.



Formel (II)

worin a für 0 oder 1 steht; R aus H- und  $\text{CH}_3$ - ausgewählt ist; X aus -O- und -NH- ausgewählt ist; und Y für eine zweiwertige Verknüpfungsgruppe steht, die zwecks leichterer Verfügbarkeit vorzugsweise etwa 1 bis etwa 5 Kohlenstoffatome enthält. Beispiele für spezielle Gruppen Y sind diejenigen, die aus den Gruppen bestehend aus  $-(\text{CH}_2)_n-$ , worin n für eine ganze Zahl von 1 bis 5 steht, und zweiwertigen Alkylgruppen mit internen Verknüpfungen, die aus Etherverknüpfungsgruppen, Thioetherverknüpfungsgruppen, Ketoverknüpfungsgruppen, Harnstoffverknüpfungsgruppen, Urethanverknüpfungsgruppen, Amidoverknüpfungsgruppen, Kombinationen davon und dergleichen ausgewählt sind, ausgewählt sind.

**[0043]** Am steht für ein tert.-Amin-Fragment, wie die Gruppe:



worin  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  unabhängig voneinander aus einer Alkylgruppe, einer Arylgruppe, einer Cycloalkylgruppe und einer Arenylgruppe ausgewählt sind. In der obigen Gruppe können  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  auch einen Heterocyclus bilden. Am kann alternativ dazu einen einwertigen aromatischen Rest mit 1 bis 3 aromatischen Ringstrukturen, vor-

zugsweise 1, wobei mindestens 1 aromatische Ringstruktur ein basisches Stickstoffatom als Mitglied der Ringstruktur selbst enthält, wie Pyridinyl und substituiertes Pyridinyl, umfassen. Am kann auch andere basische Heterocyclen, wie Imidazol oder substituiertes Imidazol, umfassen. Bei allen Ausführungsformen können Y, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> auch Heteroatome, wie O, S, N usw., umfassen.

**[0044]** Die Basizität der im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendeten Monomere wird durch ihre Substitution festgelegt. R<sup>1</sup> und/oder R<sup>2</sup> können in bestimmten Situationen für eine elektronenliefernde Gruppe stehen. Substituenten, die die Elektronendichte an einem Stickstoffatom durch Feldeffekte (oder im Fall von aromatischen Basen, wie Pyridin, Resonanz) erhöhen, erhöhen auch die Basizität des Stickstoffs. Aufgrund ihrer elektronenliefernden Natur sind Alkylgruppen zur Einbeziehung in R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> bevorzugt. Beispiele für elektronenliefernde Gruppen, die R<sup>1</sup> und/oder R<sup>2</sup> umfassen können, sind u.a. diejenigen, die aus -C(R<sup>3</sup>)<sub>3</sub>, -CH(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>(R<sup>3</sup>) und -CH<sub>3</sub> ausgewählt sind, wobei R<sup>3</sup> für eine Alkylgruppe, in der Regel eine Alkylgruppe mit etwa 1 Kohlenstoffatomen bis etwa 6 Kohlenstoffatomen, steht. Ganz besonders bevorzugt steht R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für lineare Alkylgruppen. Je höher der Substitutionsgrad am Stickstoff durch derartige Alkylgruppen, desto höher die Basizität des Monomers.

**[0045]** Umgekehrt verringern Substituenten, die die Elektronendichte am Stickstoffatom eines basischen copolymerisierbaren Monomers verringern, wie eine Phenylgruppe, die Basizität des Monomers. Vorzugsweise enthalten R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> keine direkt an den Stickstoff in dem aminfunktionellen Monomer gebundenen elektronenanziehenden Atome (z.B. Halogene, -COOH, -NO<sub>2</sub> usw.). Elektronenanziehende Atome, die von dem Stickstoffatom beispielsweise durch eine Alkanstruktur getrennt sind, sind jedoch zur Einbeziehung in die Gruppe Am geeignet.

**[0046]** Für derartige Copolymere können verschiedenste basische Monomere der Formel II verwendet werden. Als basische Monomere eignen sich beispielsweise N,N-Dimethylaminopropylmethacrylamid (DMAP-MAm); N,N-Diethylaminopropylmethacrylamid (DEAPMAm); N,N-Dimethylaminoethylacrylat (DMAEA); N,N-Diethylaminoethylacrylat (DEAEA); N,N-Dimethylaminopropylacrylat (DMAPA); N,N-Diethylaminopropylacrylat (DEAPA); N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat (DMAEMA); N,N-Diethylaminoethylmethacrylat (DEAE-MA); N,N-Dimethylaminoethylacrylamid (DMAEAm); N,N-Dimethylaminoethylmethacrylamid (DMAEMAm); N,N-Diethylaminoethylacrylamid (DEAEAm); N,N-Diethylaminoethylmethacrylamid (DEAEMAm); N,N-Dimethylaminoethylvinylether (DMAEVE); N,N-Diethylaminoethylvinylether (DEAEVE) und Mischungen davon. Andere verwendbare basische Monomere sind u.a. 4-(N,N-Dimethylamino)styrol (DMAS); 4-(N,N-Diethylamino)styrol (DEAS); Vinylpyridin; Vinylimidazol und Mischungen davon. Viele dieser Monomere sind im Handel von Rohm Tech., Inc., Malden, Massachusetts, USA; CPS Chemical Co., Inc., Old Bridge, New Jersey, USA; Rohm & Haas, Philadelphia, Pennsylvania, USA; und/oder Aldrich Chemical Co., Inc., Milwaukee, Wisconsin, USA, erhältlich.

**[0047]** In dem basischen Copolymer hängt das verwendete Verhältnis von basischen Monomeren zu nicht-basischen copolymerisierbaren Monomeren von den gewünschten Eigenschaften des resultierenden Schmelzklebstoffs ab. Die Eigenschaften des Schmelzklebstoffs können auch durch Variation der Menge des basischen Copolymers in der Mischung eingestellt werden.

**[0048]** Im allgemeinen nimmt die Kohäsionsfestigkeit des resultierenden Klebstoffs mit steigendem Anteil an bei der Herstellung des basischen Copolymers verwendeten basischen Monomeren zu. Der Anteil an basischen Monomeren wird in der Regel je nach dem in den erfindungsgemäßen Mischungen vorliegenden Anteil an basischem Copolymer eingestellt. Vorzugsweise beträgt der Anteil an basischem Monomeren weniger als etwa 15 Gew.-%, wenn es sich bei dem basischen Copolymer um einen Haftschmelzklebstoff handelt. Bei anderen Ausführungsformen ist der Anteil an basischen Monomeren vorzugsweise größer als etwa 15 Gew.-%, insbesondere wenn es sich bei dem sauren Polymer um ein von weniger als etwa 15 Gew.-% sauren Monomeren abgeleitetes Copolymer handelt. Bei derartigen Ausführungsformen beträgt der Anteil an basischen Monomeren besonders bevorzugt mindestens etwa 25 Gew.-%. Noch weiter bevorzugt beträgt der Anteil an basischen Monomeren mindestens etwa 35 Gew.-%. Bei bestimmten Ausführungsformen beträgt der Anteil an basischen Monomeren vorzugsweise mindestens etwa 50 Gew.-%. Für bestimmte Ausführungsformen beträgt der Anteil an basischen Monomeren besonders bevorzugt mindestens etwa 60 Gew.-%.

#### Fakultative Vinylmonomere

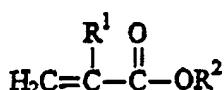
**[0049]** Sofern sie verwendet werden, gehören zu den in den sauren und basischen Copolymeren verwendbaren Vinylmonomeren N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, Acrylonitril, N-Vinylformamid, Vinylester (z.B. Vinylacetat), (Meth)acrylamid, Styrol, substituiertes Styrol (z.B. α-Methylstyrol), Vinyltoluol, Vinylchlorid, Vinyl-

propionat und Mischungen davon.

**[0050]** Wenn das saure Polymer und/oder das basische Polymer ein Copolymer ist, handelt es sich vorzugsweise bei mindestens einem der Copolymere um ein (Meth)acrylatcopolymere. Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei jedem der Copolymere um ein (Meth)acrylatcopolymere. Demgemäß leitet sich jedes (Meth)acrylatcopolymere vorzugsweise von mindestens einem (Meth)acrylatmonomer ab.

(Meth)acrylatmonomere

**[0051]** Zur Verwendung im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignete (Meth)acrylatcopolymere enthalten mindestens ein monofunktionales ungesättigtes Monomer aus der Gruppe bestehend aus (Meth)acrylatestern von nichttertiären Alkylalkoholen mit etwa 1 bis etwa 20 und vorzugsweise etwa 1 bis etwa 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe und mit Mischungen davon. Bevorzugte (Meth)acrylatmonomere haben die folgende allgemeine Formel (I):



Formel (I)

worin R<sup>1</sup> für H oder CH<sub>3</sub> steht, wobei es sich in letzterem Fall bei dem (Meth)acrylatmonomer um ein Methacrylatmonomer handelt. R<sup>2</sup> ist ganz allgemein aus linearen, verzweigten, aromatischen oder cyclischen Kohlenwasserstoffgruppen ausgewählt. Vorzugsweise steht R<sup>2</sup> für eine lineare oder verzweigte Kohlenwasserstoffgruppe. Die Zahl der Kohlenstoffatome in der Kohlenwasserstoffgruppe beträgt vorzugsweise etwa 1 bis etwa 20 und besonders bevorzugt etwa 1 bis etwa 18. Wenn R<sup>2</sup> für eine Kohlenwasserstoffgruppe steht, kann sie auch Heteroatome (z.B. Sauerstoff oder Schwefel) enthalten.

**[0052]** Zu den bei der Auswahl von R<sup>2</sup> zu berücksichtigenden Kriterien gehören die Kosten und die Form, in der das Copolymer in den Schmelzklebstoff eingearbeitet wird. Das Vermischen der Komponenten des Schmelzklebstoffs kann auf unterschiedliche Art und Weise erfolgen. So kann beispielsweise jede Komponente in verschiedensten Formen, wie einer pumpbaren Form oder einer pelletierten Form, in den Schmelzklebstoff eingearbeitet werden. Bei Einarbeitung einer pumpbaren Form eines Copolymers in den Schmelzklebstoff können verschiedenste (Meth)acrylatcopolymere verwendet werden.

**[0053]** Bei Einarbeitung einer pelletierten Form eines Copolymers in den Schmelzklebstoff wird die Glasübergangstemperatur (Tg) des (Meth)acrylatcopolymers gesteuert, vorzugsweise so, daß das Copolymer nicht klebrig und blockfrei ist (d.h. so, daß Pellets nicht zusammenkleben, insbesondere unter Druck). Bevorzugt sind somit Copolymere mit einer Tg von mindestens Raumtemperatur (d.h. 22°C bis 25°C) und besonders bevorzugt einer Tg von mehr als etwa 50°C. R<sup>2</sup> wird somit entsprechend ausgewählt. Alternativ dazu kann man zur Herstellung von pelletierten Copolymeren Monomere mit Kristallschmelzpunkt (Tm) verwenden. Bei Verwendungen in solchen Anteilen, daß das resultierende Copolymer eine über der Lagerungstemperatur liegende Tm aufweist, sind lagerstabile Pellets erhältlich. Zwecks einfacher Lagerung haben derartige pelletierte Copolymere vorzugsweise eine Tm von mindestens etwa 50°C. Die Tm sollte jedoch unterhalb der gewünschten Schmelzeverarbeitungstemperatur liegen, um die Einarbeitung der Pellets in eine Mischung zu erleichtern.

**[0054]** Beispiele für geeignete (Meth)acrylatmonomere, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, sind u.a. Benzylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, Cylohexylacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Decylacrylat, 2-Ethoxyethylacrylat, 2-Ethoxyethylmethacrylat, Ethylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Ethylmethacrylat, n-Hexadecylacrylat, n-Hexadecylmethacrylat, Hexylacrylat, Isoamylacrylat, Isobornylacrylat, Isobornylmethacrylat, Isobutylacrylat, Isodecylacrylat, Isodecylmethacrylat, Isononylacrylat, Isooctylacrylat, Isooctylmethacrylat, Isotridecylacrylat, Laurylacrylat, Laurylmethacrylat, 2-Methoxyethylacrylat, Methylacrylat, Methylmethacrylat, 2-Methylbutylacrylat, 4-Methyl-2-pentylacrylat, 1-Methylcyclohexylmethacrylat, 2-Methylcyclohexylmethacrylat, 3-Methylcyclohexylmethacrylat, 4-Methylcyclohexylmethacrylat, Octadecylacrylat, Octadecylmethacrylat, n-Octylacrylat, n-Octylmethacrylat, 2-Phenoxyethylmethacrylat, Propylacrylat, n-Tetradecylacrylat, n-Tetradecylmethacrylat und Mischung davon. Besonders bevorzugt sind die Alkyl(meth)acrylatmonomere.

**[0055]** Die Mengen und Arten der bei der Herstellung der erfindungsgemäßen sauren und basischen Copolymere verwendeten Monomere können zur Bereitstellung einer Palette von für die Endverwendung gewünschten Klebeeigenschaften variiert werden. Eine höhere Vernetzungsdichte und Kohäsionsfestigkeit ist

durch Erhöhung der Mengen des bei der Herstellung von erfindungsgemäßen Copolymeren verwendeten copolymerisierbaren basischen oder sauren Monomers erhältlich, wohingegen die Vernetzungsdichte in der Mischung durch Senkung der Mengen des copolymerisierbaren basischen oder sauren Monomers verringert werden kann. Mindestens eines der Copolymer leitet sich von Monomeren ab, die mehr als 25 Gew.-% saure bzw. basische Monomere umfassen, so daß sie eine ausreichend verbesserte Kohäsionsfestigkeit bereitstellen. Besonders bevorzugt leitet sich mindestens eines der Copolymer von Monomeren ab, die mindestens 35 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 50 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt mindestens 60 Gew.-% saure bzw. basische Monomere umfassen.

**[0056]** Wenn für das saure oder basische Polymer Haftklebeeigenschaften gefordert sind, kann man ein entsprechendes Copolymer auf eine resultierende Glasübergangstemperatur (Tg) von weniger als etwa 0°C zuschneiden. Besonders bevorzugte haftklebende Copolymer sind (Meth)acrylatcopolymere. Derartige Copolymer leiten sich in der Regel von Monomeren ab, die etwa 40 Gew.-% bis etwa 98 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 70 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 85 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt etwa 90 Gew.-% mindestens eines Alkyl(meth)acrylatmonomers, das als Homopolymer eine Tg von weniger als etwa 0°C aufweist, umfassen. Basische (Meth)acrylatcopolymere leiten sich im allgemeinen von Monomeren ab, die etwa 2 Gew.-% bis etwa 60 Gew.-% und vorzugsweise etwa 10 Gew.-% bis etwa 40 Gew.-% eines copolymerisierbaren basischen Monomers umfassen. Saure (Meth)acrylatcopolymere leiten sich in der Regel von Monomeren ab, die etwa 2 Gew.-% bis etwa 30 Gew.-% und vorzugsweise etwa 2 Gew.-% bis etwa 15 Gew.-% eines copolymerisierbaren sauren Monomers umfassen. Beispiele für derartige Alkyl(meth)acrylatmonomere sind diejenigen, in denen die Alkylgruppen etwa 4 Kohlenstoffatome bis etwa 12 Kohlenstoffatome enthalten und zu denen u.a. n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Isooctylacrylat, Isononylacrylat, Isodecylacrylat und Mischungen davon gehören. Gegebenenfalls können in Verbindung mit einem oder mehreren der Alkyl(meth)acrylatmonomere und copolymerisierbaren basischen oder sauren Monomere andere Vinylmonomere und Alkyl(meth)acrylatmonomere, die als Homopolymer eine Tg von mehr als 0°C aufweisen, wie Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Isobornylacrylat, Vinylacetat, Styrol und dergleichen, verwendet werden, vorausgesetzt, daß die Tg des resultierenden (Meth)acrylatcopolymers weniger als etwa 0°C beträgt.

**[0057]** Wärmeaktivierbare Klebstoffe sind durch Herstellung von Copolymeren aus den gleichen Komponenten wie bei der Herstellung der oben erörterten haftklebenden Copolymer erhältlich. Vorzugsweise werden die wärmeaktivierbaren Klebstoffe aus (Meth)acrylatmonomeren hergestellt. Die eine niedrige Tg aufweisenden Alkyl(meth)acrylatmonomere (d.h. diejenigen, die als Homopolymer eine Tg von weniger als etwa 0°C aufweisen), die copolymerisierbaren basischen oder sauren Monomere, die fakultativen Vinylmonomere und die eine hohe Tg aufweisenden Alkyl(meth)acrylatmonomere (d.h. diejenigen, die als Homopolymer eine Tg von mehr als etwa 0°C aufweisen) werden jedoch in anderen Anteilen verwendet, so daß das fertige (Meth)acrylatcopolymer eine etwa 25°C bis etwa 30°C unterhalb der gewünschten Wärmeaktivierungstemperatur liegende Tg aufweist. Zur Erhöhung der Tg des Copolymers können höhere Anteile des basischen Monomers, des sauren Monomers und/oder höhere Anteile des eine hohe Tg aufweisenden Alkyl(meth)acrylatmonomers verwendet werden. Der Anteil der eine hohe Tg aufweisenden Monomere wird durch den geforderten End-Tg-Wert diktiert.

**[0058]** Die Kohäsionsfestigkeit der resultierenden Schmelzklebstoffmischung ist vorzugsweise zumindest größer als die Kohäsionsfestigkeit der einzelnen Polymerkomponenten (z.B. des Schmelzklebstoffs). Die Endkohäsionsfestigkeit hängt jedoch von der Menge und Art jedes in dem Schmelzklebstoff vorliegenden Polymers sowie anderen Komponenten (z.B. Klebrigmachern, Weichmachern usw.) des Schmelzklebstoffsystems ab. Die Scherfestigkeit eines Klebstoffs hängt mit seiner Kohäsionsfestigkeit zusammen. Ein Vorteil der Verwendung der in Rede stehenden Mischungen ist eine Verbesserung der Scherfestigkeit von Schmelzklebstoffen.

**[0059]** Vorteilhafterweise ist die erhöhte Kohäsionsfestigkeit ohne zusätzlichen Härtungsschritt erhältlich. In Verbindung mit den in Rede stehenden Schmelzklebstoffmischungen können jedoch auch andere Härtungsarten (d.h. thermisch oder durch ultraviolette Strahlung oder Elektronenstrahlen) angewandt werden. Sie sind jedoch im allgemeinen nicht notwendig.

**[0060]** Andere Vorteile der Verwendung von erfindungsgemäßen Mischungen sind u.a. die Fähigkeit zur Bereitstellung dicker Klebstoffbeschichtungen mit ausreichender Vernetzung über die gesamte Dicke. Dies war bislang bei Verwendung von fotoaktivierten Vernetzungsmitteln häufig schwierig und problematisch, da es für W-Strahlung schwierig war, die gesamte Dicke bestimmter Klebstoffbeschichtungen zu durchdringen.

**[0061]** Bei der ganz besonders bevorzugten Ausführungsform umfaßt die Schmelzklebstoffmischung mindestens ein saures (Meth)acrylatcopolymer und mindestens ein basisches (Meth)acrylatcopolymer. Durch Ver-

wendung von (Meth)acrylatcopolymermischungen für die Schmelzklebstoffe erhält man viele Vorteile. Mischungen aus mindestens zwei Copolymeren sind zwar bevorzugt, jedoch sind einige dieser Vorteile auch erhältlich, wenn es sich nur bei einem der Polymere um ein Copolymer handelt.

**[0062]** So wird beispielsweise die Mischbarkeit zwischen den beiden Copolymeren gefördert, da es sich bei beiden Copolymeren um (Meth)acrylatcopolymere handelt. Die Mischbarkeit wird durch die Auftragbarkeit der Schmelzklebstoffmischung reflektiert (d.h. die Klebstoffe können mit herkömmlichen Techniken ohne wesentliche schädliche Defekte, wie Streifen, Partikel oder körnige Textur usw. aufgetragen werden). Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet Mischbarkeit nicht, daß optisch klare Mischungen erhalten werden müssen oder daß die Komponenten auf molekularer Ebene mischbar sind. Vorteilhafterweise ist Mischbarkeit bei relativ niedrigeren Temperaturen erhältlich, so daß die Schmelzklebstoffe möglicherweise bei niedrigeren Temperaturen auf ein Substrat aufgebracht werden können. Aufgrund der erhöhten Mischbarkeit der Klebstoffkomponenten sind beim Vermischen oder Auftragen des Schmelzklebstoffsystems keine organischen Lösungsmittel und kein Wasser erforderlich. Die in Rede stehenden Mischungen eignen sich somit besonders gut zur Verwendung in Schmelzklebstoffsystmen – Systemen, die im wesentlichen zu 100% fest sind. Derartige Systeme enthalten vorzugsweise höchstens etwa 5% organische Lösungsmittel oder Wasser, besonders bevorzugt höchstens etwa 3% organische Lösungsmittel oder Wasser. Ganz besonders bevorzugt sind derartige Systeme frei von organischen Lösungsmitteln und Wasser.

**[0063]** Außerdem ermöglicht die Verwendung von Copolymeren eine Variabilität der Form (z.B. Pelletform gegenüber pumpbarer Form), in der die Polymere in den Schmelzklebstoff eingetragen werden können. Dies ist vorteilhaft, da es Variabilität hinsichtlich der Erfüllung der Erfordernisse eines Bedieners ermöglicht (z.B. Verträglichkeit mit verschiedenen Einrichtungen).

**[0064]** Ein weiterer Vorteil von Mischungen, insbesondere Copolymermischungen, besteht in der größeren Formulierungsbreite. Das heißt, daß man Änderungen des Vernetzungsgrades beispielsweise durch Variation des Verhältnisses einzelner Komponenten in den Mischungen vornehmen kann. Durch Verwendung von Copolymeren wird der Anteil der sauren und basischen Monomere durch die Gegenwart der copolymerisierbaren Monomere (z.B. (Meth)acrylatmonomere) verdünnt. Somit kann man kleine Änderungen der Vernetzungsdichte erzielen, ohne bei der Abmessung die gleiche Genauigkeit walten zu lassen, was eine größere Formulierungsbreite ermöglicht. Es sei auch darauf hingewiesen, daß oftmals bei derartigen Verfahren verwendete Einrichtungen nicht zur Abmessung von Komponenten mit annehmbarer Genauigkeit verfügbar sind, wie sie beispielsweise bei der Verwendung von Homopolymeren oder niedermolekularen Vernetzungsadditiven in den Mischungen erforderlich ist.

**[0065]** Änderungen des Vernetzungsgrads können auch durch Zuschneiden des Abstands zwischen Vernetzungen in einem Klebstoff zugeschnitten werden. So kann man beispielsweise den Vernetzungsgrad durch Variation des bei der Herstellung der Copolymeren verwendeten Anteils an sauren und basischen Monomeren beeinflussen. Auf diese Art und Weise kann man in den Schmelzklebstoff leicht eine Ausgewogenheit zwischen Schälhaftung und Kohäsionsfestigkeit erzielen.

**[0066]** Noch ein weiterer Vorteil der Verwendung von Copolymermischungen besteht darin, daß eine effizientere und einheitlichere Vernetzung als beispielsweise beim Vermischen eines Copolymers mit einem Homopolymer stattfinden kann. Es wird angenommen, daß diese Attribute auf die Mischfähigkeiten der Copolymeren zurückzuführen sind. Homopolymere mischen sich nicht so gut, da Säure/Base-Wechselwirkungen zum Zeitpunkt der Zugabe aufgrund des höheren Anteils (d.h. 100%) an sauren oder basischen Monomeren im Homopolymer stärker sind. Diese starke Wechselwirkung verhindert oft eine effiziente und einheitliche Verteilung des Homopolymers im Schmelzklebstoff. Im Gegensatz dazu wird der Anteil an sauren/basischen Monomeren im den Copolymeren durch die Copolymerisation von anderen Monomeren (z.B. (Meth)acrylatmonomeren) damit verdünnt. Dadurch werden starke Säure/Base-Wechselwirkungen zum Zeitpunkt der Zugabe abgeschwächt, was das Vermischen der Polymerkomponenten erleichtert.

**[0067]** Einen weiteren Vorteil der Verwendung von Copolymeren in den Mischungen bildet schließlich die Kosteneffektivität. So kann man beispielsweise in einem der Copolymeren billigere (Meth)acrylatmonomere verwenden. Auf diese Art und Weise können billigere (Meth)acrylatmonomere als "Streckmittel" für teurere (Meth)acrylatmonomere, die in dem anderen Copolymer enthalten sind, wirken. Ganz analog können die (Meth)acrylatmonomere als "Streckmittel" für teurere basische oder saure Monomere wirken. Des weiteren entfallen bei Verwendung der in Rede stehenden Schmelzmischungen die zusätzlichen Kosten für Ultraviolettstrahlungs- oder Elektronenstrahleinrichtungen, da eine derartige Nachpolymerisationsverarbeitung zur Erzielung der gewünschten Kohäsionsfestigkeiten nicht notwendig ist.

## Polymerisationsmethoden

**[0068]** Die hier beschriebenen Polymere können nach einer beliebigen herkömmlichen Radikalpolymerisationsmethode einschließlich Lösungs-, Strahlungs-, Masse-, Dispersions-, Emulsions- und Suspensionsverfahren hergestellt werden.

**[0069]** Bei einer Lösungspolymerisationsmethode werden die Monomere zusammen mit einem geeigneten inerten organischen Lösungsmittel in einen Vierhalsreaktionskolben mit Rührer, Thermometer, Kühler, Tropftrichter und Temperaturwächter eingetragen. In den Tropftrichter wird eine konzentrierte Lösung eines thermisch aktivierten radikalbildenden Initiators gegeben. Dann spült man den gesamten Reaktionsbehälter, den Tropftrichter und deren Inhalt mit Stickstoff, um eine Inertatmosphäre zu erzeugen. Danach wird die Lösung im Behälter auf eine geeignete Temperatur zur Aktivierung des radikalbildenden Initiators erhitzt, der Initiator zu gegeben und die Mischung über den Verlauf der Reaktion gerührt. In etwa 20 Stunden sollte man einen Umsatz von 98% bis 99% erhalten.

**[0070]** Eine andere Polymerisationsmethode ist die durch ultraviolette Strahlung (UV-Strahlung) initiierte Fotopolymerisation der Monomerenmischung. Nach Vorpolymerisation bis zu einer beschichtungstauglichen Viskosität wird die Mischung zusammen mit einem geeigneten Fotoinitiator auf eine flexible Trägerbahn aufgetragen und in einer ausreichend inerten (d.h. im wesentlichen sauerstofffreien) Atmosphäre (z.B. einer Stickstoffatmosphäre) polymerisiert. Eine ausreichend inerte Atmosphäre ist dadurch erhältlich, daß man eine Schicht der fotoaktiven Beschichtung mit einer für ultraviolette Strahlung im wesentlichen durchlässigen Kunststofffolie bedeckt und an der Luft durch die Kunststofffolie hindurch unter Verwendung von Ultraviolettlampen vom Fluoreszenztyp mit niedriger Intensität, die im allgemeinen eine Gesamtstrahlungsdosis von etwa 500 Millijoule/cm<sup>2</sup> ergeben, bestrahlt.

**[0071]** In Betracht kommen zur Herstellung der Polymere auch Massepolymerisationsmethoden, wie die in Kotnour et al., in den US-Patentschriften 4,619,979 und 4,843,134 beschriebene kontinuierliche Radikalpolymerisationsmethode; die von Ellis in der US-PS 5,637,646 beschriebenen im wesentlichen adiabatischen Polymerisationsmethoden unter Verwendung eines diskontinuierlich arbeitenden Reaktors; von Young et al. in der US-PS 4,833,179 beschriebene Suspensionspolymerisationsverfahren und die von Hamer et al., in der PCT-Veröffentlichung WO 97/33945 beschriebenen Methoden zur Polymerisation von abgepackten Klebstoffvorstufenzusammensetzungen.

**[0072]** Geeignete thermisch aktivierbare radikalbildende Initiatoren, die verwendet werden können, sind u.a. diejenigen, die aus Azoverbindungen, wie 2,2'-Azobis(isobutyronitril); Hydroperoxiden, wie tert.-Butylhydroperoxid; und Peroxiden, wie Benzoylperoxid und Cyclohexanonperoxid, ausgewählt werden. Fotoinitiatoren, die zur erfindungsgemäßen Verwendung geeignet sind, sind u.a. diejenigen, die aus Benzoinethern, wie Benzoin-methylether oder Benzoinisopropylether; substituierten Benzoinethern, wie Anisolmethylether; substituierten Acetophenonen, wie 2,2-Diethoxyacetophenon und 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon; substituierten alpha-Ketolen, wie 2-Methyl-2-hydroxypropiophenon; aromatischen Sulfonylchloriden, wie 2-Naphthalinsulfonylchlorid; und fotoaktiven Oximen, wie 1-Phenyl-1,2-propandion-2-(ethoxycarbonyl)oxim, ausgewählt werden. Sowohl für thermisch induzierte als auch für strahlungsinduzierte Polymerisationen liegt der Initiator in einer Menge von etwa 0,05 Gew.-% bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere, vor.

**[0073]** Vorzugsweise werden die Polymere ohne Lösungsmittel polymerisiert. Sofern gewünscht, eignen sich jedoch als intertes organisches Lösungsmittel alle organischen Flüssigkeiten, die gegenüber den Reaktanten und dem Produkt ausreichend inert sind, so daß sie die Reaktion nicht anderweitig beeinträchtigen. Derartige Lösungsmittel sind u.a. Essigsäureethylester, Aceton, Methylethylketone und Mischungen davon. Bei Verwendung von Lösungsmittel beträgt dessen Menge im allgemeinen etwa 30–80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reaktanten (Monomer und Initiator) und des Lösungsmittels. In derartigen Fällen wird das Lösungsmittel im allgemeinen vor dem Vermischen aus den Polymeren entfernt.

**[0074]** Bei der Polymerisation der hier beschriebenen Polymere können auch Kettenübertragungsmittel zur Regulierung des Molekulargewichts der Polymere verwendet werden. Geeignete Kettenübertragungsmittel sind u.a. halogenierte Kohlenwasserstoffe (z.B. Tetrabromkohlenstoff) und Schwefelverbindungen (z.B. Laurylmercaptopan, Butylmercaptopan, Ethanthsol und 2-Mercaptoether).

**[0075]** Die verwendbare Menge an Kettenübertragungsmittel hängt von dem gewünschten Molekulargewicht und der Art des Kettenübertragungsmittels ab. Als Kettenübertragungsmittel kann man auch organische Lösungsmittel (z.B. Tuluol, Isopropanol und Essigsäureethylester) verwenden, die aber im allgemeinen nicht so

aktiv sind wie beispielsweise Schwefelverbindungen. Das Kettenübertragungsmittel wird in der Regel in Mengen von etwa 0,001 Teilen bis etwa 10 Teilen; vorzugsweise 0,01 bis etwa 0,5 Teilen und ganz besonders bevorzugt von etwa 0,02 Teilen bis etwa 0,20 Teilen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere, verwendet.

### Vermischen

**[0076]** Das Vermischen der Polymere erfolgt nach einer beliebigen Methode, die zu einer weitgehend homogenen Verteilung des sauren Polymers und des basischen Polymers führt. Die Polymere können nach einigen Methoden vermischt werden. So kann man beispielsweise die Polymere durch sequenzielle Polymerisation in-situ vermischen. Alternativ dazu können die Polymere durch Schmelzmischen, Lösungsmittelmischen oder beliebige geeignete physikalische Mittel vermischt werden.

**[0077]** Das Schmelzmischen der Polymere kann beispielsweise nach einer von Guerin et al. in der US-PS 4,152,189 beschriebenen Methode erfolgen. Das heißt, daß das gesamte Lösungsmittel (sofern verwendet) durch Erhitzen auf eine Temperatur von etwa 150°C bis etwa 175°C bei einem Druck von etwa 667 N/m<sup>2</sup> bis etwa 1333 N/m<sup>2</sup> aus jedem Polymer entfernt wird. Dann werden die Polymere in den gewünschten Anteilen in einen Behälter eingewogen. Danach wird die Mischung gebildet, indem man den Inhalt des Behälters unter Rühren auf etwa 175°C erhitzt.

**[0078]** Das Schmelzmischen ist zwar bevorzugt, jedoch können die erfindungsgemäßen Klebstoffmischungen auch mittels Lösungsmittelmischen verarbeitet werden. Die sauren und basischen Polymere sollten in den verwendeten Lösungsmitteln weitgehend löslich sein.

**[0079]** Zur Verwendung bei der Herstellung von homogenen Mischungen eignen sich Vorrichtungen zum physikalischen Mischen, die für eine disperse Vermischung, eine distributive Vermischung oder eine Kombination von dispersiver und distributiver Vermischung sorgen. Es kommen sowohl diskontinuierliche als auch kontinuierliche Methoden des physikalischen Vermischens in Betracht. Beispiele für diskontinuierliche Methoden sind BRABENDER®-Innenmischen (auf einer Vorrichtung der Bauart BRABENDER® PREP CENTER von C.W. Brabender Instruments, Inc.; South Hackensack, NJ, USA) oder BANBURY®-Innenmischen und Walzenmischen (auf Einrichtungen von FARREL COMPANY; Ansonia, CT, USA). Beispiele für kontinuierliche Methoden sind das Extrudieren auf Einschneckenextrudern, Doppelschneckenextrudern, Scheibenextrudern, Einschneckenextrudern mit reversierender Schnecke und Einschnecken-Stiftextrudern. Bei den kontinuierlichen Methoden können sowohl distributive Elemente, wie "Cavity-Transfer-Elemente" (z.B. CTM von RAPRA Technology, Ltd.; Shrewsbury, England) als auch Stiftmischelemente, statische Mischelemente und disperse Elemente (z.B. MADDOCK-Mischelemente oder SAXTON-Mischelemente, wie in "Mixing in Single-Screw Extruders", Mixing in Polymer Processing, Herausgeber Chris Rauwendaal (Marcel Dekker Inc.: New York (1991), S. 129, 176–177 und 185–186 beschrieben) zur Anwendung kommen.

**[0080]** Aufgrund der zuweilen starken Säure/Base-Wechselwirkung zwischen dem sauren Polymer und dem basischen Polymer der Klebstoffmischung kann die homogene Verteilung der Polymere schwierig sein. Daher kann es zur Unterstützung der Vermischung vorteilhaft sein, ein Neutralisationsmittel zur vorübergehenden Neutralisation saurer funktioneller Gruppen des sauren Polymers und/oder basischer funktioneller Gruppen des basischen Polymers zuzusetzen. Nach dem Vermischen kann das Neutralisationsmittel unter Regeneration von Säure/Base-Wechselwirkungen zwischen den Polymeren abgedampft werden. Beispiele für Neutralisationsmittel für basische funktionelle Gruppen sind flüchtige organische Säuren, wie Ameisensäure und Essigsäure. Brauchbare Neutralisationsmittel für saure funktionelle Gruppen sind u.a. flüchtige organische Basen, wie Ammoniak, Trimethylamin und Triethylamin.

**[0081]** Vorzugsweise hat eines der Polymere Klebeeigenschaften (z.B. Haftklebeeigenschaften oder wärmeaktivierte Klebeeigenschaften) und macht einen Hauptanteil der Mischung aus. Das andere Polymer macht dann einen untergeordneten Anteil der Mischung aus und wird so eingestellt, daß die sich für den resultierenden Klebstoff gewünschten Eigenschaften ergeben. Obwohl auch mehr verwendet werden kann, sind zur Effektivität bei bestimmten Ausführungsformen nur kleine Mengen der untergeordneten Komponente erforderlich. Vorzugsweise verwendet man in der Mischung etwa 0,5 Gew.-% bis etwa 15 Gew.-%, besonders bevorzugt etwa 1 Gew.-% bis etwa 10 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt etwa 1 Gew.-% bis etwa 5 Gew.-% der untergeordneten Komponente, bezogen auf das Gesamtgewicht der Polymerkomponenten.

### Andere Additive

**[0082]** In den Schmelzklebstoff können vor der Applikation je nach den gewünschten Eigenschaften des auf-

gebrachten Klebstoffs auch andere Additive eingemischt werden. So kann man beispielsweise für den Fall, daß ein Haftschmelzklebstoff gewünscht ist, Klebrigmacher zusetzen, wenn die Vernetzungsdichte eine wesentliche Abnahme der Klebrigkeit unter den gewünschten Wert verursacht. Außerdem kann man auch Weichmacher zusetzen.

**[0083]** Zur fakultativen nachfolgenden Härtung durch W-Bestrahlung können Fotoinitiatoren und Fotovernetzer zugesetzt werden. Obwohl sie in den bevorzugten Ausführungsformen nicht vorliegen, können in allen Ausführungsformen der in Rede stehenden Mischungen auch herkömmliche Vernetzungsmittel (sowohl physikalische als auch chemische Vernetzungsmittel) verwendet werden.

#### Applikation des Schmelzklebstoffs

**[0084]** Der Schmelzklebstoff wird leicht auf ein Substrat aufgebracht. So kann man den Schmelzklebstoff beispielsweise auf flüssige Produkte (z.B. dekorativ, reflektierend und graphisch), Etikettenmaterial und Bandträger aufbringen. Bei dem Substrat kann es sich je nach der gewünschten Anwendung um einen beliebigen geeigneten Materialtyp handeln. Typischerweise umfaßt das Substrat einen Vliesstoff, Papier, Polypropylen (z.B. biaxial orientiertes Polypropylen (BOPP)), Polyethylen, Polyester (z.B. Polyethylenterephthalat) oder einen Releaseliner (z.B. einen silikonisierten Liner).

**[0085]** Folglich können die erfindungsgemäßen Schmelzklebstoffe beispielsweise zur Bildung von Band verwendet werden. Hierzu wird der Schmelzklebstoff auf mindestens einen Teil eines geeigneten Trägers aufgebracht. Gewünschtenfalls kann auf die gegenüberliegende Seite des Trägers ein Trennmaterial (z.B. eine Rückseitenbeschichtung mit geringer Haftung) aufgebracht werden. Bei der Herstellung von doppelseitigen Bändern wird der Schmelzklebstoff auf mindestens einen Teil beider Trägerseiten aufgebracht.

**[0086]** Schmelzklebstoffe können nach dem Durchschnittsfachmann bekannten Verfahren auf ein Substrat aufgebracht werden. Zur Bildung der erfindungsgemäßen thermisch reversiblen vernetzten Schmelzklebstoffmischung kann man das saure Polymer und das basische Polymer vermischen und unter Anwendung von Schmelzeextrusionstechniken aufbringen.

**[0087]** Die Klebstoffmischung kann nach kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Verfahren zu einem Klebstofffilm oder einer Klebstoffbeschichtung ausgebildet werden. Ein Beispiel für ein diskontinuierliches Verfahren ist die Anordnung eines Teils der Mischung zwischen einem Substrat, auf dem der Film oder die Beschichtung haftend aufgebracht werden soll, und einer Oberfläche, die den Klebstofffilm oder die Klebstoffbeschichtung freigeben kann, zur Bildung einer Verbundstruktur. Die Verbundstruktur kann dann bei einer ausreichenden Temperatur und einem ausreichenden Druck verpreßt werden, wobei man nach dem Abkühlen eine Klebstoffbeschichtung oder -schicht einer gewünschten Dicke erhält. Alternativ dazu kann die Klebstoffmischung zwischen zwei Trennoberflächen verpreßt und abgekühlt werden, wobei man einen wärmeaktivierbaren Klebstofffilm oder ein Haftklebstofftransferband zur Verwendung bei Laminierungsanwendungen erhält.

**[0088]** Zu den kontinuierlichen Formungsverfahren gehört das Ausziehen des Schmelzklebstoffsystems aus einer Filmdüse mit nachfolgendem Inberührungbringen der ausgezogenen Klebstoffmischung mit einer sich bewegenden Kunststoffbahn oder einem anderen geeigneten Substrat. Bei einem verwandten kontinuierlichen Verfahren studiert man die Klebstoffmischung und ein koextrudiertes Trägermaterial aus einer Filmdüse und kühlt das schichtförmige Produkt ab, wobei man ein Klebeband erhält. Bei anderen kontinuierlichen Formungsverfahren bringt man die Klebstoffmischung direkt mit einer sich schnell bewegenden Kunststoffbahn oder einem anderen geeigneten vorgeformten Substrat in Berührung. Hierbei wird die Klebstoffmischung unter Verwendung einer Düse mit flexiblen Düsenlippen, wie einer Drehstabdüse, auf die sich bewegende vorgeformte Bahn aufgetragen. Nach dem Formen nach einem dieser kontinuierlichen Verfahren können die Klebstofffilme oder -schichten durch Abschrecken unter Verwendung von sowohl direkten Verfahren (z.B. Kühlwalzen oder Wasserbädern) als auch indirekten Verfahren (z.B. Luft- oder Gasaufprall) verfestigt werden.

**[0089]** Obwohl eine Beschichtung aus Lösungsmitteln nicht bevorzugt ist, können die Mischungen nach einem Verfahren auf Lösungsmittelbasis aufgetragen werden. So kann man beispielsweise die Mischung nach solchen Verfahren wie Rakelbeschichtung, Walzenbeschichtung, Gravurbeschichtung, Stabbeschichtung, Vorhangbeschichtung und Luftpfeilbeschichtung aufgetragen werden. Die aufgetragene auf Lösungsmittel basierende Klebstoffmischung wird dann zur Entfernung des Lösungsmittels und gegebenenfalls des Neutralisationsmittels getrocknet. Vorzugsweise wird die aufgebrachte auf Lösungsmittel basierende Klebstoffmischung zur Beschleunigung der Trocknung des Klebstoffs erhöhten Temperaturen wie denjenigen, die von einem Ofen geliefert werden, unterworfen.

**[0090]** Die Kohäsionsfestigkeit des resultierenden Schmelzklebstoffs entwickelt sich beim Abkühlen auf Umgebungstemperatur nach der Applikation. Zur weiteren Erhöhung der Kohäsionsfestigkeit des Klebstoffs kann es von Nutzen sein, den Klebstoff vor der Abkühlung über längere Zeiträume bei erhöhten Applikationstemperaturen zu halten. Dies kann u.a. durch Erhitzen des Substrats, auf das der Klebstoff aufgetragen wird, bewerkstelligt werden.

**[0091]** Die hier beschriebenen Mischungen und Polymere werden in den folgenden Beispielen exemplifiziert. Diese Beispiele dienen lediglich zur Erläuterung und sollen den Schutzbereich der beigefügten Ansprüche nicht einschränken. Die folgenden Daten können zuweilen bei den Ergebnissen Variabilität zeigen. Dies ist aufgrund der verschiedenen zur Herstellung der Proben verwendeten Verarbeitungstechniken zu erwarten. Bemerkenswert ist jedoch die erhöhte Scherfestigkeit der in Rede stehenden Schmelzklebstoffe im Vergleich zu herkömmlichen, nicht vernetzten Schmelzklebstoffen. Alle Teile, Prozente, Verhältnisse usw. in den Beispielen und dem Rest der Beschreibung beziehen sich auf das Gewicht, sofern nicht anders vermerkt.

## PRÜFMETHODEN

**[0092]** Vor der Prüfung wurden alle Proben etwa 24 Stunden in einer Umgebung mit konstanter Temperatur (23°C) und konstanter Feuchtigkeit (50% relative Feuchtigkeit) konditioniert. Sowohl die Schälhaftungsprüfung als auch die Scherfestigkeitsprüfung wurden unter den gleichen atmosphärischen Bedingungen durchgeführt.

### Schälhaftung

**[0093]** Die Schälhaftung ist die Kraft, die zum Abziehen eines klebstoffbeschichteten, flexiblen Flächenmaterials von einer Prüfplatte erforderlich ist. Die Schälhaftung wird bei einem speziellen Winkel und einer speziellen Abzugsrate gemessen. In den folgenden Beispielen wird diese Schälhaftkraft in Newton/Dezimeter Breite (N/dm) des beschichteten Flächengebildes ausgedrückt. Die gemessenen Schälhaftkräfte sind durchgängig Anfangsschälhaftkräfte, die nach etwa einer Minute Verweilzeit gemessen wurden, sofern nicht anders vermerkt. Diese Anfangsschälhaftkräfte sind möglicherweise nicht für die nach Alterung erhältlichen Schälhaftkräfte bezeichnend.

**[0094]** Es wurde folgendermaßen vorgegangen:

ein Streifen (mit einer Breite von 1,27 Zentimetern) des klebstoffbeschichteten Flächengebildes wurde auf die horizontale Oberfläche einer sauberen Glasprüfplatte aufgebracht, wobei mindestens 12,7 Linealzentimeter beider Oberflächen in festem Kontakt waren. Der Streifen wurde durch einmaliges Überrollen mit einer Hartkautschukwalze mit einem Gewicht von 2 Kilogramm aufgebracht. Das freie Ende des aufgebrachten Streifens wurde so umgeschlagen, daß es sich fast selbst berührte und der Abzugswinkel somit 180°C betrug. Das freie Ende wurde an der Haftungstestgerätskala angebracht. Die Glasprüfplatte wurde in die Klemmen einer Zugprüfmaschine, die die Platte mit einer konstanten Geschwindigkeit von 2,3 Metern/Minute von der Skala weg bewegen konnte, eingespannt. Die Skalenablesung beim Abschälen des Bands von der Glasoberfläche wurde in Newton aufgezeichnet. Die Daten wurden als Mittelwert des Bereichs der während der Prüfung beobachteten Zahlen angegeben.

### Scherfestigkeit

**[0095]** Die Scherfestigkeit ist ein Maß für die Kohäsion oder innere Festigkeit eines Klebstoffs. Die Scherfestigkeit basiert auf dem Kraftbetrag, der zum Abziehen eines Klebstoffstreifens (Band) von einer standardmäßigen flachen Oberfläche in einer zu der Oberfläche, auf der es mit einem definierten Druck befestigt wurde, parallelen Richtung erforderlich ist. Die Scherfestigkeit wurde als die Zeit in Minuten gemessen, die zum Abziehen einer Standardfläche von klebstoffbeschichtetem Flächenmaterial von einer Edelstahlprüfplatte unter Einwirkung einer konstanten Standardlast erforderlich ist. Bei dieser Prüfung wurde das in der ASTM D 3645M-88: "Holding Power of Pressure-sensitive Adhesive Tapes" beschriebene Verfahren befolgt.

**[0096]** Die Prüfungen wurden bei Raumtemperatur (etwa 22°C bis etwa 25°C) an auf eine Edelstahlprüfplatte aufgebrachten Streifen von klebstoffbeschichtetem Flächenmaterial durchgeführt. Ein 0,127 Dezimeter großer quadratischer Teil jedes Streifens befand sich in festem Kontakt mit der Platte, und ein Endteil des Bands war frei. Die Platte mit dem angebrachten klebstoffbeschichteten Streifen wurde so in einem Gestell gehalten, daß die Platte mit dem verlängerten freien Ende des klebstoffbeschichteten Streifens einen Winkel von 178° bildete. Das freie Ende wurde durch Ausüben einer Kraft von 1000 Gramm auf das freie Ende des klebstoffbeschichteten Streifens gespannt. Ein Winkel von 2° weniger als 180° wurde verwendet, um jegliche Schälkräfte auszuschalten. Somit wurden nur Scherkräfte gemessen. Die für das Ablösen jedes klebstoffbeschichteten

Streifens von der Prüfplatte verstrichene Zeit wurde als Scherfestigkeit aufgezeichnet. Der Test wurde nach 10 000 Minuten beendet. Die angegebenen Ergebnisse sind Mittelwerte aus der Prüfung von zwei Proben.

### ABKÜRZUNGEN

AA	Acrylsäure
BA	n-Butylacrylat
DMAEMA	N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat
ECR-180	Hydrierter synthetischer Kohlenwasserstoffklebrigmacher (im Handel erhältlich von Exxon Co.; Houston, TX, USA)
ESACURE® KB-1	Fotoinitiator 2,2-Dimethoxy-1,2-diphenyl-1-ethanon (im Handel erhältlich von Sartomer Co.; Exton, PA, USA)
IOA	Isooctylacrylat
IRGANOX® 1010	Antioxidans Pentaerythritoltetrakis(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat) (im Handel erhältlich von Ciba Geigy Corp.; Hawthorne, NY, USA)
MMA	Methylmethacrylat
ODA	Octadecylacrylat
SANTICIZER®160	Butylbenzylphthalat-Weichmacher (im Handel erhältlich von Monsanto Co.; St. Louis, MO, USA)
SEA	2-Sulfoethylacrylat
VAZO®52	Initiator 2,2'-Azobis(2,4-dimethylpentannitril) (im Handel erhältlich von E.I. duPont de Nemours & Co.; Wilmington, DE, USA)
VAZO®64	Initiator Azobis(isobutyronitril) (im Handel erhältlich von E.I. duPont de Nemours & Co.; Wilmington, DE, USA)
VAZO®67	Initiator 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) (im Handel erhältlich von E.I. duPont de Nemours & Co.; Wilmington, DE, USA)
VAZO®88	Initiator 1,1-Azobis(cyclohexannitril) (im Handel erhältlich von E.I. duPont de Nemours & Co.; Wilmington, DE, USA)

### SAURE POLYMERE

**[0097]** Saures Copolymer A (IOA/AA 90/10 Gew.-%) – In einem 100-Milliliter-Glaskolben wurden 21,6 Gramm IOA, 2,4 Gramm AA, 0,028 Gramm Tetrabromkohlenstoff als Kettenübertragungsmittel und 36 Gramm Essigsäureethylester vermischt. Diese Mischung wurde mit 0,072 Gramm VAZO®64 versetzt. Dann wurde der Kolben mit Stickstoff inertisiert und verschlossen. Der verschlossene Kolben wurde 24 Stunden in einem 55°C warmen Wasserbad getaumelt. Das erhaltene Polymer besaß eine inhärente Viskosität (IV) von 0,70 Deziliter/Gramm (gemessen in Essigsäureethylester bei 25°C und einer Polymerkonzentration von 0,2 Gramm/Deziliter) und wurde auf einen silikonisierten Polyester-Releaseliner aufgetragen. Die aufgetragene Lösung wurde im Ofen 15 Minuten bei 65°C getrocknet, was das getrocknete Polymer ergab.

**[0098]** Saures Copolymer B – (IOA/AA 90/10 Gew.-%) Ein saures Acrylatcopolymer aus IOA und AA im Verhältnis 90/10 wurde wie von Hamer et al. in den Beispielen 35 und 36 der PCT-Veröffentlichung WO 97/33945 beschrieben hergestellt. Zur Herstellung einer teilpolymerisierten Klebstoffvorstufenzusammensetzung wurden 90 Teile IOA, 10 Teile AA, 0,15 Teile pro Hundert (pph) ESACURE® KB-1 als Fotoinitiator und 0,025 pph Tetrabromkohlenstoff als Kettenübertragungsmittel vermischt. Die Mischung wurde in einen Behälter gegeben und gerührt, wobei Stickstoffgas durch die Mischung perlen gelassen wurde, um Sauerstoff weitgehend auszuschließen (d.h. bis zu einem Niveau, bei dem die Polymerisation nicht länger inhibiert wurde, d.h. etwa 1000 Teile pro Million (ppm) oder weniger). Die Mischung wurde mit Ultraviolettlicht niedriger Intensität (z.B. "Schwarzlicht" mit einer Wellenlänge von etwa 300 Nanometer bis etwa 400 Nanometer) bestrahlt, bis eine viskose (d.h. eine Viskosität von etwa 3000 centiPoise bis etwa 5000 centiPoise aufweisende), teilpolymerisierte Klebstoffvorstufenzusammensetzung erhalten wurde.

**[0099]** Die teilpolymerisierte Zusammensetzung wurde mit der Rakel in einer Dicke von etwa 2,5 Millimeter zwischen zwei Blättern von 50 Micron dicker UV-transparenter, silikonisierter Polyesterfolie aufgetragen. Das beschichtete Sandwich wurde durch zwei Niederintensitäts-UV-Bestrahlungszonen geführt, wobei eine Gesamtenergie von 750 Millijoule/cm<sup>2</sup> aufgewandt wurde. Zone 1 lieferte eine Energie von ungefähr 112,5 Millijoules/cm<sup>2</sup> und eine Lichtintensität von 0,8 Milliwatt/cm<sup>2</sup>. Zone 2 lieferte eine Energie von ungefähr 637,5 Millijoule/cm<sup>2</sup> und eine Lichtintensität von 2,0 Milliwatt/cm<sup>2</sup>. Während der Bestrahlung wurde das beschichtete Sandwich durch Aufblasen von Luft gekühlt, um die Polymerisationswärme abzuführen. Nach dem Durchlau-

fen der beiden Bestrahlungszonen wurden die silikonisierten Polyesterblätter von dem Sandwich entfernt, was ein festes saures Copolymer ergab.

**[0100]** Saures Copolymer C -(IOA/AA/SEA 92/4/4 Gew.-%) Ein saures Copolymer aus IOA, AA und SEA im Verhältnis 92/4/4 wurde durch Lösungspolymerisation in Analogie zu dem sauren Copolymer A hergestellt, wobei jedoch zunächst 22,1 Gramm IOA, 1,0 Gramm AA und 1,0 Gramm SEA mit dem Initiator, Kettenübertragungsmittel und Reaktionslösungsmittel vermischt wurden.

**[0101]** Saures Copolymer D – (IOA/AA/SEA 95/4/1 Gew.-%) Ein saures Copolymer aus IOA, AA und SEA im Verhältnis 95/4/1 wurde durch Lösungspolymerisation in Analogie zu dem sauren Copolymer A hergestellt, wobei jedoch anfänglich 22,8 Gramm IOA, 1,0 AA und 0,2 Gramm SEA mit dem Initiator, dem Kettenübertragungsmittel und dem Reaktionslösungsmittel vermischt wurden.

**[0102]** Saures Copolymer E – (IOA/AA 95/5 Gew.-%) Ein saures Copolymer aus IOA und AA im Verhältnis 95/5 wurde folgendermaßen hergestellt. In einen Edelstahlreaktor wurden etwa 517 Teile IOA, etwa 27 Teile AA, etwa 1 Teil einer 26,6 gew.-%igen Lösung von 4-Acryloxybenzophenon (gemäß Beispiel A der US-PS 4,737,559 hergestellt) in Essigsäureethylester, 0,00925 Teile VAZO® 52, 0,544 Teile IRGANOX® 1010 und 0,272 Teile Isooctylthioglycoat gegeben. Die Reaktionsmischung wurde etwa 25 Minuten mit Stickstoff gespült. Dann wurde der Reaktor mit Stickstoff bis zu einem Druck von 68,9 Kilopascal (10 psi Überdruck) beaufschlagt. Dann wurde die Temperatur der Reaktionsmischung auf etwa 63°C (145°F) eingestellt und die Mischung mit 75 Umdrehungen pro Minute (U/min) gerührt. Nach Einsetzen der Lösung nahm die Temperatur adiabatisch zu und erreichte bei etwa 143°C (290°F) ihr Maximum.

**[0103]** Die Mischung wurde auf etwa 54°C (130°F) abgekühlt. Dann wurden 0,0218 Teile VAZO® 52, 0,0435 Teile VAZO® 88, 0,0100 Teile Di-t-butylperoxid, 0,136 Teile Isooctylthioglycoat, 3,069 Teile einer 26,6 gew.-%igen Lösung von 4-Acryloxybenzophenon (wie in Beispiel A der US-PS 4,737,559 hergestellt) und etwa 5 Teile IOA zur Reaktionsmischung gegeben, wonach bei etwa 75 U/min gemischt wurde. Dann wurde der Reaktor mit Stickstoff auf etwa 137,9 Kilopascal (20 psi Überdruck) beaufschlagt. Die Temperatur der Reaktionsmischung wurde auf etwa 63°C (145°F) eingestellt. Nach Einsetzen der Reaktion nahm die Temperatur adiabatisch zu und erreichte bei etwa 166°C (330°F) ihr Maximum. Das Reaktionsprodukt wurde abgelassen.

**[0104]** Saures Copolymer F – (IOA/DMAEMA/AA 89/1,2/9,8 Gew.-%) Ein saures Copolymer aus IOA, DMAEMA und AA im Verhältnis 89/1,2/9,8 wurde durch Lösungspolymerisation in Analogie zu dem sauren Copolymer A hergestellt, wobei jedoch kein Kettenübertragungsmittel zugegeben wurde.

**[0105]** Saures Copolymer G – (100 Gew.-% AA) Es wurde Polyacrylsäure mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von 5000 verwendet. Dieses Polymer ist im Handel von Aldrich Chemical Company; Milwaukee, WI, USA, in Form von 50% Feststoff in Wasser, der vor der Verwendung getrocknet werden kann, erhältlich.

## BASISCHE POLYMERE

**[0106]** Basisches Copolymer H -(DMAFMA/MMA/ODA 80/10/10 Gew.-%) In einen Edelstahlreaktor wurden etwa 92 Teile DMAEMA, etwa 12 Teile ODA und etwa 12 Teile MMA gegeben. Hierzu wurden 0,0472 Teile VAZO® 52, 0,0118 Teile VAZO® 67 und 0,236 Teile IRGANOX® 1010 als Lösung in etwa 0,9 Teilen DMAEMA gegeben. Die Reaktionsmischung wurde etwa 20 Minuten mit Stickstoff gespült. Dann wurde der Reaktor mit Stickstoff auf 206,8 Kilopascal (30 psi Überdruck) beaufschlagt. Danach wurde die Temperatur der Reaktionsmischung auf etwa 63°C (145°F) eingestellt und die Mischung bei 75 U/min gerührt. Nach Einsetzen der Reaktion nahm die Temperatur adiabatisch zu und erreichte bei etwa 146°C (295°F) ihr Maximum.

**[0107]** Die Mischung wurde auf etwa 54°C (130°F) abgekühlt. Dann wurden 0,0472 Teile VAZO® 52, 0,0236 Teile VAZO® 67 und 0,0236 Teile VAZO® 88 als Lösung in etwa 1,4 Teilen DMAEMA zur Reaktionsmischung gegeben. Der Reaktor wurde mit Stickstoff auf etwa 206,8 Kilopascal (30 psi Überdruck) beaufschlagt. Dann wurde die Temperatur der Reaktionsmischung auf etwa 63°C (145°F) eingestellt und die Mischung bei 75 U/min gerührt. Nach Einsetzen der Reaktion stieg die Temperatur adiabatisch auf etwa 161°C (322°F) an. Das Reaktionsprodukt wurde abgelassen.

**[0108]** Basisches Copolymer I -(IOA/DMAEMA 90/10 Gew.-%) Ein basisches Copolymer aus IOA und DMAEMA im Verhältnis 90/10 wurde durch Lösungspolymerisation in Analogie zu dem sauren Copolymer A hergestellt, wobei jedoch anfänglich 21,6 Gramm IOA und 2,4 Gramm DMAEMA mit dem Initiator und dem Reaktionslösungsmittel vermischt wurden. Außerdem wurde kein Kettenübertragungsmittel verwendet.

**[0109]** Basisches Copolymer J -(IOA/DMAEMA 40/60 Gew.-%) Ein basisches Copolymer aus IOA und DMAEMA im Verhältnis 40/60 wurde durch Lösungspolymerisation in Analogie zu dem sauren Copolymer A hergestellt, wobei jedoch anfänglich 9,6 Gramm IOA und 14,4 Gramm DMAEMA mit dem Initiator und dem Reaktionslösungsmittel vermischt wurden. Außerdem wurde kein Kettenübertragungsmittel verwendet.

**[0110]** Basisches Copolymer K -(ODA/DMAEMA 40/60 Gew.-%) Ein basisches Copolymer aus ODA und DMAEMA im Verhältnis 40/60 wurde durch Lösungspolymerisation in Analogie zu dem sauren Copolymer A hergestellt, wobei jedoch anfänglich 9,6 Gramm ODA und 14,4 Gramm DMAEMA mit dem Initiator und dem Reaktionslösungsmittel vermischt wurden. Außerdem wurde kein Kettenübertragungsmittel verwendet.

**[0111]** Basisches Copolymer L -(IOA/DMAEMA/AA 40/58/2 Gew.-%) Ein basisches Copolymer aus IOA, DMAEMA und AA im Verhältnis 40/58/2 wurde durch Lösungspolymerisation in Analogie zu dem sauren Copolymer A hergestellt, wobei jedoch anfänglich 9,6 Gramm IOA und 13,9 Gramm DMAEMA und 0,5 Gramm AA mit dem Initiator und dem Reaktionslösungsmittel vermischt wurden. Außerdem wurde kein Kettenübertragungsmittel verwendet.

#### MISCH UND -APPLIKATIONSMETHODEN

**[0112]** Schmelzcompoundierung und -beschichtung (Methode A) – Das saure Polymer wurde in einen BONNOT-Extruder (erhältlich von Bonnot Co.; Uniontown, OH, USA) eingespeist, der mit einem gleichdrehenden LEISTRITZ-Doppelschneckenextruder mit einem Durchmesser von 18 Millimeter, einem Länge/Durchmesser-Verhältnis von 30:1 und sechs Zonen (erhältlich von Leistritz Corporation; Allendale, NJ, USA) verbunden war. Die Temperaturen des BONNOT-Extruders, der Schmelzpumpe, des LEISTRITZ-Extruders und der Düse wurde auf 175°C eingestellt. Das saure Polymer wurde in die erste Zone des LEISTRITZ-Extruders gepumpt. Das basische Polymer wurde dann unter Verwendung einer K-TRON-DIFFERENTIALDOSIERWAAGE (von K-Tron Corp.; Pitman, NJ, USA) in die zweite Zone des LEISTRITZ-Extruders eingespeist. Die Mischung wurde dann unter Verwendung einer Drehstabdüse mittels Schmelzbeschichtung auf einen 38 Micron dicken Polyesterfolienträger (mit einem aminierten Polybutadien grundiert) oder einen silikonisierten Polyester-Release-liner aufgebracht, wie in den folgenden Beispielen angegeben ist. Auf den silikonisierten Polyester-Releaseliner aufgetragene Proben wurden dann zur Prüfung auf einen Polyesterträger (mit einem aminierten Polybutadien grundiert) auflaminiert.

**[0113]** Diskontinuierliche Compoundierung/Schmelzbeschichtung (Methode B) – Das saure Polymer, das basische Polymer und fakultative Klebrigmacher und Weichmacher wurden in den angegebenen Verhältnissen in einem diskontinuierlichen Verfahren auf einem Gerät der Bauart BRABENDER® PREP CENTER mit einem 350 Milliliter-Schalenmischer (von C.W. Brabender Instruments, Inc.; South Hackensack, NJ, USA) 10 Minuten bei 150°C vermischt. Die Mischung wurde dann in einen HAAKE-Einschneckenextruder (im Handel erhältlich von Haake, Inc.; Paramus, NJ, USA) eingespeist und unter Verwendung einer Abzugsdüse mittels Schmelzbeschichtung auf einen Polyesterfilmträger (mit einem aminierten Polybutadien grundiert) aufgetragen.

**[0114]** Diskontinuierliche Compoundierung/Schmelzpressen (Methode C) – Das saure Polymer und das basische Polymer wurden in den angegebenen Verhältnissen in einem diskontinuierlichen Verfahren auf einem Gerät der Bauart BRABENDER® PREP CENTER mit einem 350 Milliliter-Schalenmischer (von C.W. Brabender Instruments, Inc.; South Hackensack, NJ, USA) 10 Minuten bei 150°C vermischt. Die Polymermischungen wurden dann auf einer CARVER-Hydraulikpresse ohne Abstandshalter (von Carver, Inc.; Wabash, IN, USA) so zwischen zwei standardmäßigen, silikonisierten Polyethylenterephthalat-Releaselinen bei 150°C und einem Druck von etwa 138 MegaPascal (20.000 psi) verpreßt, das sich eine dünne Schicht bildete. Die Dicke jeder Probe variierte von etwa 25 Micron bis etwa 150 Micron, wobei die tatsächliche Dicke jeder Probe nachstehend angegeben ist. Die verpreßten Proben wurden dann zur Prüfung der Schälhaftung und Scherfestigkeit auf einen mit einem aminierten Polybutadien grundierten 38 Micron dicken Polyesterfolienträger auflaminiert.

#### BEISPIELE

##### Verarbeitung gemäß Methode A

###### Beispiele 1–9 und Vergleichsbeispiel V1

**[0115]** Mischungen aus saurem Copolymer A und basischem Copolymer H wurden gemäß Methode A in den in Tabelle 1 angegebenen relativen Mengen compoundiert und aufgetragen. Die Auftragsdicke für jedes Beispiel ist ebenfalls in Tabelle 1 angegeben. Bandproben für Beispiele 3, 6, 9 und V1 wurden mittels Schmelz-

beschichtung auf den grundierten Polyesterträger aufgetragen, während Bandproben für die Beispiele 1, 2, 4, 5, 7 und 8 zuerst mittels Schmelzbeschichtung auf einen silikonisierten Releaseliner aufgetragen und dann auf den grundierten Polyesterträger auflaminiert wurden. Die Proben wurden gemäß den obigen Scherfestigkeitsmethoden geprüft. Die Bandproben 3, 6 und 9 wurden auch nach einer Woche Alterung bei einer Temperatur von 23°C und einer relativen Feuchtigkeit von 50% auf Schälhaftung geprüft.

Tabelle 1

<b>Bsp.</b>	<b>Saures</b>	<b>Basisches</b>	<b>Auftrags-</b>	<b>Schälhaftung</b>	<b>Scher-</b>	
	<b>Copolymer A</b>	<b>Copolymer H</b>	<b>dicke (80% (µm)</b>	<b>(N/dm)</b>	<b>festigkeit (min.)</b>	
	<b>saure Monomere)</b>	<b>basische Monomere)</b>				
	<b>(Teile)</b>	<b>(Teile)</b>			<b>Zu Anfang</b>	<b>Nach Alterung</b>
1	100	0,8	38	33	-	527
2	100	0,8	125	64	-	1.306
3	100	0,8	38	56	108	1.079
4	100	1,5	38	18	-	2.687
5	100	1,5	125	22	-	5.982
6	100	1,5	38	26	77	6.124
7	100	2,9	38	2	-	10.000+
8	100	2,9	125	4	-	10.000+
9	100	2,9	38	4	11	10.000+
V1	100	0	63	77	-	27

[0116] Die Beispiele 1–9 zeigen aufgrund des Zusatzes von untergeordneten Mengen des basischen Copolymers mit relativ hohem Anteil an basischem Comonomer beträchtliche Zunahmen der Scherfestigkeit des sauren Copolymers A (vgl. Vergleichsbeispiel V1). Die erhaltenen Scherfestigkeitsergebnisse sind relativ unabhängig von der Auftragsdicke. Diese Ergebnisse illustrieren, daß die Klebstoffmischungen so formuliert werden können, daß sie eine breite Palette von Schälhaftungs- und Scherfestigkeitseigenschaften aufweisen.

## Verarbeitung gemäß Methode B

## Beispiele 10–11

[0117] Klebstoffmischungen für die Beispiele 10–11 wurden gemäß den in Tabelle 2 angegebenen Verhältnissen von saurem Copolymer A, basischem Copolymer H, Klebrigmacher (ECR-180) und Weichmacher (SANTICIZER® 160) formuliert. Die Auftragsdicke für jedes Beispiel ist in Tabelle 2 aufgeführt. Die Bandproben wurden gemäß den obigen Schälhaftungs- und Scherfestigkeitsmethoden geprüft.

Tabelle 2

Bsp.	Saures Copolymer A (10% saures Monomer) (Teile)	Basisches Copolymer H (80% basisches Monomer) (Teile)	Klebrig- macher (Teile)	Weich- macher (Teile)	Auftrags- dicke (µm)	Schälhaf- tung (N/dm)	Scher- festig- keit (min.)
10	100	2	15	5	150	18	6.444
11	100	1,5	0	0	150	13	4.802

Beispiel 12 und Vergleichsbeispiel V2

[0118] Klebstoffmischungen für die Beispiele 12 und V2 wurden gemäß den in Tabelle 3 angegebenen Verhältnissen von saurem Copolymer A und basischem Copolymer K formuliert. Die Auftragsdicke für jedes Beispiel ist in Tabelle 3 aufgeführt. Die Bandproben wurden gemäß den obigen Schälhaftungs- und Scherfestigkeitsmethoden geprüft.

Tabelle 3

Bsp.	Saures Copolymer A (10% saures Monomer) (Teile)	Basisches Copolymer K (60% basisches Monomer) (Teile)	Auftrags- dicke (µm)	Schälhaftung (N/dm)	Scher- festig- keit (min.)
12	100	2	60	21	4.467
V2	100	0	50	31	33

Verarbeitung gemäß Methode C

Beispiel 13 und Vergleichsbeispiele V3–V6

[0119] Mischungen wurden gemäß den in Tabelle 5 angegebenen Verhältnissen von saurem Copolymer A und basischem Copolymer I oder H formuliert und gemäß der Methode C mit diskontinuierlicher Compoundierung und Schmelzpressen compoundiert und verpreßt. Die Auftragsdicke für jedes Beispiel ist ebenfalls in Tabelle 5 angegeben. Die Bandproben wurden gemäß den obigen Schälhaftungs- und Scherfestigkeitsmethoden geprüft.

Tabelle 5

<b>Bsp.</b>	<b>Saures Copolymer</b>	<b>Basisches Copolymer</b>	<b>Auftrags- dicke (10% A saures Monomer) (Teile)</b>	<b>Schälhaftung (N/dm) (10% I basisches Monomer) (Teile)</b>	<b>Scher- festig- keit (min.)</b>
V3	100	0	150	88	17
V4	100	10	50	53	254
V5	100	20	63	59	464
V6	100	30	50	48	1.528
	<b>Basisches Copolymer H (80% basisches Monomer) (Teile)</b>				
13	100	1,5	38	57	10.000+

Beispiele 14–16 und Vergleichsbeispiele V7–V9

**[0120]** Mischungen wurden gemäß den in Tabelle 6 angegebenen Verhältnissen des sauren Copolymers (C, D oder E) und basischen Copolymers (H) formuliert und gemäß der Methode C mit diskontinuierlicher Compoundierung und Schmelzpressen compoundiert und verpreßt. Die Auftragsdicke für jedes Beispiel ist ebenfalls in Tabelle 6 angegeben. Die Bandproben wurden gemäß den obigen Schälhaftungs- und Scherfestigkeitsmethoden geprüft.

Tabelle 6

Bsp.	Saures Copolymer (100 Teile)	Basisches Copolymer H (80% basische Monomere) (Teile)	Auftrags- dicke (80% (µm)	Schälhaftung (N/dm)	Scher- festig- keit (min.)
14	C (8% saure Monomere - 4% AA, 4% SEA)	2	125	53	1.832
V7	C (8% saure Monomere - 4% AA, 4% SEA)	0	50	81	87
15	D (5% saure Monomere - 4% AA, 1% SEA)	2	75	42	2.206
V8	D (5% saure Monomere - 4% AA, 1% SEA)	0	100	99	11
16	E (5% saure Monomere - 5% AA)	3,5	50	49	9
V9	E (5% saure Monomere - 5% AA)	0	55	85	1

Beispiel 17 (nicht erfindungsgemäß) und Vergleichsbeispiel V10

[0121] Mischungen aus saurem Polymer G und basischem Copolymer J wurden gemäß Methode C in den in Tabelle 7 angegebenen relativen Mengen in der Schmelze compoundiert und aufgetragen. Die Auftragsdicke für jede Probe ist ebenfalls in Tabelle 7 aufgeführt. Die Proben wurden gemäß den obigen Scherfestigkeitsmethoden geprüft.

Tabelle 7

<b>Bsp.</b>	<b>Saures</b>	<b>Basisches</b>	<b>Auftrags-</b>	<b>Scher-</b>
	<b>Polymer G</b>	<b>Copolymer</b>	<b>dicke</b>	<b>festig-</b>
	(100% saure Monomere)	J (60% basische Monomere)	(60% (µm))	keit (min.)
	(Teile)	(Teile)		
17	20	100	38	184
V10	0	100	38	5

[0122] Wie aus Tabelle 7 ersichtlich ist, kann die Zugabe eines sauren Homopolymers zu einem basischen Copolymer die Scherfestigkeit des basischen Copolymers beträchtlich erhöhen.

## Beispiel 18 und Vergleichsbeispiel V4

[0123] Mischungen aus saurem Polymer A und basischem Copolymer J wurden in den in Tabelle 8 aufgeführten relativen Mengen gemäß Methode C in der Schmelze compoundiert und aufgetragen. Die Auftragsdicke für jede Probe ist ebenfalls in Tabelle 8 aufgeführt. Die Proben wurden gemäß den obigen Scherfestigkeitsmethoden geprüft.

Tabelle 8

<b>Bsp.</b>	<b>Saures</b>	<b>Basisches</b>	<b>Auftrags-</b>	<b>Scher-</b>
	<b>Polymer A</b>	<b>Copolymer</b>	<b>dicke</b>	<b>festig-</b>
	(10% saure Monomere)	L (58% basische Monomere)	(58% (µm))	keit (min.)
	(Teile)	2% saure Monomere)	(Teile)	
18	100	2	150	801
V4	100	0	150	17

[0124] Wie aus Tabelle 8 ersichtlich ist, kann es sich in erfindungsgemäßen Mischungen bei dem sauren oder basischen Polymer um ein Copolymer handeln, das sich sowohl von sauren als auch von basischen Monomeren ableitet.

## Beispiel 19 und Vergleichsbeispiel V11

[0125] Für Beispiel 19 wurde eine Mischung aus saurem Polymer A und basischem Copolymer J in den in Tabelle 9 angegebenen relativen Mengen gemäß Methode C in der Schmelze compoundiert und aufgetragen. Die Auftragsdicke ist ebenfalls in Tabelle 9 aufgeführt. Die Probe wurde gemäß der obigen Scherfestigkeitsmethode geprüft.

[0126] Die anteilige Menge an basischen Monomeren im Polymer gemäß Vergleichsbeispiel V11 ähnelt derjenigen in der Polymermischung gemäß Beispiel 19. Ganz analog ähnelt die anteilige Menge an sauren Monomeren im Polymer gemäß Vergleichsbeispiel V11 derjenigen in der Polymermischung gemäß Beispiel 19.

Tabelle 9

Bsp.	Saures Polymer (100 Teile)	Basisches Copolymer J (60% basische Monomere) (Teile)	Auftrags- dicke (µm)	Scher- festig- keit (min.)
19	A (10% saure Monomere)		150	10.000+
V11	F (9,8% saure Monomere; 1,2 % basische Monomere)		125	182

Beispiel 20 und Vergleichsbeispiel V12

**[0127]** In Beispiel 20 wurde ein saures Polymer (saures Copolymer B) mit einem basischen Polymer (basisches Copolymer H) vermischt. Die Mischungen gemäß Beispiel 20 wurden in den in Tabelle 10 angegebenen relativen Mengen gemäß Methode C verarbeitet. Die Auftragsdicke für jede Probe ist ebenfalls in Tabelle 10 aufgeführt. Die Proben wurden gemäß den obigen Schälhaftungs- und Scherfestigkeitsmethoden geprüft.

Tabelle 10

Bsp.	Saures Copolymer B (10% saures Monomer (Teile)	Basisches Copolymer H (80% basisches Monomer) (Teile)	Klebrig- macher (Teile)	Weich- macher (Teile)	Auftrags- dicke (µm)	Schäl- haf- tung (N/dm)	Scher- festig- keit (min.)
20	100	1	15	5	100	94	10.000+
V12	100	0	0	0	90	103	97

## Patentansprüche

1. Schmelzhaftklebstoffzusammensetzung, umfassend eine Mischung aus:  
einem sauren Copolymer, das sich von einer ersten Gruppe von Monomeren, die mindestens ein saures Monomer umfaßt, ableitet, und  
einem basischen Copolymer, das sich von einer zweiten Gruppe von Monomeren, die mindestens ein basisches Monomer umfaßt, ableitet,  
wobei die erste und/oder die zweite Gruppe von Monomeren mehr als 25 Gew.-% saure bzw. basische Monomere umfaßt und  
das saure Copolymer oder das basische Copolymer bis zu 5 Gew.-% der Mischung umfaßt.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, in der die erste und/oder die zweite Gruppe von Monomeren mindestens ein (Meth)acrylatmonomer umfaßt.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 2, in der die erste und die zweite Gruppe von Monomeren mindes-

tens ein (Meth)acrylatmonomer umfaßt.

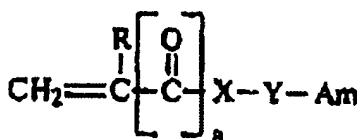
4. Zusammensetzung nach Anspruch 2, in der es sich bei dem (Meth)acrylatmonomer um ein Alkyl(meth)acrylatmonomer handelt.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 1, in der das saure Monomer aus der Gruppe bestehend aus einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure, einer ethylenisch ungesättigten Sulfonsäure, einer ethylenisch ungesättigten Phosphonsäure und Mischungen davon ausgewählt ist.

6. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die erste und/oder die zweite Gruppe von Monomeren mehr als 60 Gew.-% saure bzw. basische Monomere umfaßt.

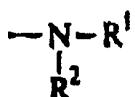
7. Zusammensetzung nach Anspruch 1, in der es sich bei dem basischen Monomer um ein nicht nucleophiles aminfunktionelles Monomer handelt.

8. Zusammensetzung nach Anspruch 7, in der das basische Monomer die Formel:



aufweist, wobei  $\alpha$  für 0 oder 1 steht; R aus H- und CH<sub>3</sub>- ausgewählt ist; X aus -O- und -NH- ausgewählt ist; Y für eine zweiwertige Verknüpfungsgruppe steht und Am für ein tert.-Amin-Fragment steht.

9. Zusammensetzung nach Anspruch 8, in der Am für die Gruppe:



steht, worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander aus der Gruppe bestehend aus einer Alkylgruppe, einer Arylgruppe, einer Cycloalkylgruppe und einer Arenylgruppe ausgewählt sind.

10. Zusammensetzung nach Anspruch 9, wobei Am aus Pyridinyl und Imidazolyl ausgewählt ist.

11. Zusammensetzung nach Anspruch 10, in der Y aus der Gruppe (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, worin n für eine ganze Zahl von 1–5 steht, und zweiwertigen Alkylgruppen mit internen Verknüpfungen aus der Gruppe bestehend aus Ether-, Thioether-, Keto-, Harnstoff- und Urethanverknüpfungsgruppen, Amidoverknüpfungsgruppen und Kombinationen davon ausgewählt ist.

12. Zusammensetzung nach Anspruch 1, in der das basische Monomer aus der Gruppe bestehend aus N,N-Dimethylaminopropylmethacrylamid (DMAPMAm); N,N-Diethylaminopropylmethacrylamid (DEAPMAm); N,N-Dimethylaminoethylacrylat (DMAEA); N,N-Diethylaminoethylacrylat (DEAEA); N,N-Dimethylaminopropylacrylat (DMAPA); N,N-Diethylaminopropylacrylat (DEAPA); N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat (DMAEMA); N,N-Diethylaminoethylmethacrylat (DEAEMA); N,N-Dimethylaminoethylacrylamid (DMAEAm); N,N-Dimethylaminoethylmethacrylamid (DMAEMAm); N,N-Diethylaminoethylacrylamid (DEAEAm); N,N-Diethylaminoethylmethacrylamid (DEAEMAm); 4-(N,N-Dimethylamino)styrol (DMAS), 4-(N,N-Diethylamino)styrol (DEAS), N,N-Dimethylaminoethylvinylether (DMAEVE); N,N-Diethylaminoethylvinylether (DEAEVE); Vinylpyridin, Vinylimidazol und Mischungen davon ausgewählt ist.

13. Zusammensetzung nach Anspruch 1, in der die erste und/oder die zweite Gruppe von Monomeren mindestens ein Vinylmonomer umfaßt.

14. Substrat, das mindestens teilweise mit der Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 13 beschichtet ist.

15. Band, umfassend:  
einen Träger mit einer ersten und einer zweiten Seite und  
die Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, aufgebracht auf mindestens einen Teil der ersten

DE 698 31 356 T2 2006.05.24

Seite des Trägers und gegebenenfalls auf mindestens einen Teil der zweiten Seite des Trägers.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen